

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO
POR HIDROCARBONETOS UTILIZANDO MODELAGEM
COMPUTACIONAL**

BRUNO ESTEVES TÁVORA

ORIENTADOR: SÉRGIO KOIDE

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

BRASÍLIA/DF: MARÇO – 2010

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO POR
HIDROCARBONETOS UTILIZANDO MODELAGEM COMPUTACIONAL**

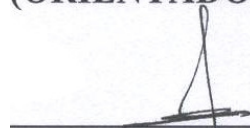
BRUNO ESTEVES TÁVORA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU MESTRE
EM CIÊNCIA**

APROVADA POR:



SÉRGIO KOIDE, PhD (UnB)
(ORIENTADOR)



NESTOR ALDO CAMPANA, DSc (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)



OTTO CORRÊA ROTUNNO FILHO, PhD (UFRJ)
(EXAMINADOR EXTERNO)

FICHA CATALOGRÁFICA

TÁVORA, BRUNO ESTEVES	
Estudo da Contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos Utilizando Modelagem Computacional. [Distrito Federal] 2010.	
xii, 78p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2010).	
Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.	
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.	
1.Fluxo Subterrâneo	2.Transporte de Poluentes
3.Fase Líquida Leve Não-aquosa	4.Benzeno
5.Modelagem Computacional	
I. ENC/FT/UnB	II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

TÁVORA, B. E. (2010). Estudo da Contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos Utilizando Modelagem Computacional Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. DM-130/2010, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 78p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Bruno Esteves Távora.

TÍTULO: Estudo da Contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos Utilizando Modelagem Computacional

GRAU: Mestre

ANO: 2010

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Bruno Esteves Távora
Bruno.eng.ambiental@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sizenando e Auxiliadora, pelo incentivo.

A minha esposa, Marla, pelo apoio e compreensão.

Aos meus irmãos, Filipe e Tiago.

Ao professor Sérgio Koide, pela orientação e ensinamentos.

A professora Arminda Saconi Messias, pela minha iniciação em pesquisa.

Aos novos amigos e companheiros de curso.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado recebida durante o período desta pesquisa.

Aos professores Ariuska Amorim, Cristina Brandão, José Goes, Marco Antônio Souza, Nabil Joseph Eid, Nestor Campana e Oscar Cordeiro Netto, por contribuir com meu crescimento ao longo do curso.

RESUMO

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO POR HIDROCARBONETOS UTILIZANDO MODELAGEM COMPUTACIONAL

Autor: Bruno Esteves Távora

Orientador: Sergio Koide

Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, Março de 2010.

O presente trabalho consistiu na calibração e na aplicação de um modelo computacional capaz de simular o fluxo subterrâneo de um aquífero livre e, posteriormente, o comportamento de uma contaminação provocada pelo derramamento de gasolina nesse aquífero. O objetivo foi o de reproduzir o caso ocorrido no Distrito Federal, no ano de 2002, determinando a cronologia do acidente e a exposição dos usuários das águas subterrâneas do entorno da fonte de contaminação. Para tanto, foram utilizados dados de nível potenciométrico e extensão da pluma de contaminação, obtidos a partir dos relatórios de remediação ambiental junto ao órgão de meio ambiente do Distrito Federal. Utilizou-se, na simulação, o benzeno como contaminante de interesse, uma vez que esse composto apresenta características carcinogênicas, portanto de maior risco à saúde humana. A partir do modelo de fluxo, devidamente calibrado, foi possível determinar a velocidade de migração da gasolina, considerando um sistema bifásico, formado pela água e pela fase líquida leve não aquosa. Esse procedimento possibilitou a definição do momento inicial do derramamento para, a partir desse ponto, proceder à simulação de um cenário com condições prováveis em que ocorreu o transporte do benzeno no aquífero. Os dados sugerem que o início do vazamento ocorreu aproximadamente 16 meses antes da detecção do fato e de que foram superados os valores máximos para potabilidade de água para o benzeno, no ponto de captação, aproximadamente 13 meses após o início do vazamento. Entre os parâmetros que regem o transporte de contaminantes, o coeficiente de decaimento apresentou maior sensibilidade no modelo, tanto com relação à velocidade de migração da pluma como para a concentração máxima atingida, seguido pelo coeficiente de distribuição.

ABSTRACT

STUDY OF HYDROCARBONS AQUIFER CONTAMINATION USING COMPUTATIONAL MODELING

Author: Bruno Esteves Távora

Supervisor: Sergio Koide

Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, March of 2010.

The present work was carried out to simulate the accident occurred in 2002 at Distrito Federal- Brazil, delineating the disaster chronology and exposition of the dwellers to contaminated ground water, by using computational modeling to simulate the groundwater flow and the transport behavior of benzene contaminant from a gasoline spill into the groundwater. As input, water table level and gasoline plume extension data were used. The data used in the present work were obtained from remediation reports of the local environmental agency. The benzene was assumed as the target contaminant for the transport simulation, considering that it has proved carcinogenic effect, so of higher risk to human health. With the calibrated flow model the gasoline flow velocity and the starting spill date were estimated, considering a two-phase flow system composed by the water and the light non-aqueous phase liquid. With this information, a scenario of probable benzene transport was simulated. The model results suggest that the spill has begun 16 months before the accident's detection and the benzene level limit for drinking water, at the point of groundwater withdraw, was reached 13 months after the spill beginning. Among the transport equation parameters, the benzene decay was the most important to migration velocity and maximum concentration level, followed by the distribution coefficient.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	GERAL:	3
2.2	ESPECÍFICOS:	3
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
3.1	MODELAGEM DO FLUXO SUBTERRÂNEO.....	4
3.1.1	Lei de Darcy	4
3.1.2	Equação Geral do Fluxo Subterrâneo.....	6
3.2	MODELAGEM DO TRANSPORTE DE POLUENTES	7
3.2.1	Comportamento dos Poluentes.....	7
3.2.2	Mecanismos de Transporte da Fase Líquida Não-Aquosa Leve.....	7
3.2.3	Mecanismos de Transporte da Fase Aquosa	11
3.3	CONDIÇÕES INICIAIS E CONDIÇÕES DE CONTORNO	16
3.4	DISCRETIZAÇÃO DO MODELO	17
3.5	CALIBRAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MODELO	18
4	REVISÃO DE LITERATURA	21
5	METODOLOGIA	29
5.1	ÁREA DE ESTUDO	30
5.2	SELEÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL.....	31
5.3	MODELO CONCEITUAL	32
5.4	CALIBRAÇÃO DO MODELO	39
5.5	VERIFICAÇÃO DO MODELO DE FLUXO	42
6	RESULTADOS	43
6.1	RESULTADOS DE FLUXO	43
6.2	RESULTADOS DE TRANSPORTE.....	59
7	CONCLUSÕES.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 3.1- Principais mecanismos de transporte de contaminantes.	11
Tabela 5.1 - Fração molar de alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos presentes na gasolina comercial brasileira.	36
Tabela 5.2 – Condutividades hidráulicas adotadas no modelo conceitual.	38
Tabela 5.3 – Discordância entre os valores de concentração de benzeno.	40
Tabela 6.1 – Parâmetro do aquífero após calibração.	44
Tabela 6.2 – Gradiente de migração da fase LNAPL	59
Tabela 6.3 – Sensibilidade da estimativa do tempo de simulação até o comprometimento da potabilidade da água no ponto de interesse.	63
Tabela 6.4 – Sensibilidade da estimativa da concentração máxima no ponto de interesse.	64

Lista de Figuras

Figura 3.1– Condutividade hidráulica e permeabilidade para diferentes materiais	6
Figura 3.2 – Influência da saturação de LNAPL sobre o fluxo em sistema bifásico.	8
Figura 3.3 – Diagrama ternário da permeabilidade relativa da fase LNAPL.....	10
Figura 3.4 - Comportamento da isoterma de Freundlich	14
Figura 3.5 - Condições iniciais e condições de contorno de um problema genérico	17
Figura 5.1 – Mapa de localização da área de estudo	31
Figura 5.2 – Corte da área delimitada pelas condições de contorno do modelo conceitual adotado.	32
Figura 5.3 – Malha de diferenças finitas para o modelo conceitual da área de estudo, com refinamento no entorno do posto.....	33
Figura 5.4 – Condições de contorno adotadas no modelo de fluxo.	34
Figura 5.5 – Delimitação da pluma de NAPL ao longo do tempo, em laranja; e dos lineamentos estruturais, em vermelho.	35
Figura 5.6 – Influência da fração de etanol na solubilidade do benzeno em água.....	37
Figura 6.1 – Superfície equipotencial do modelo calibrado, onde os valores apresentados correspondem às cargas em metros.	43
Figura 6.2 – Gráfico de valores observados x calculados para os pontos de observação utilizados na etapa de calibração.	45
Figura 6.3 – Histograma de resíduos dos dados de calibração.....	46
Figura 6.4 – Distribuição percentual dos índices de eficiência dos dados de calibração...	46
Figura 6.5 – Valores observados e calculados na etapa de calibração.	49
Figura 6.6 – Gráfico de valores observados x calculados para os pontos de observação não utilizados na etapa de calibração.	54
Figura 6.7 – Histograma dos resíduos dos dados da verificação	55
Figura 6.8- Distribuição percentual dos índices de eficiência dos dados de verificação...	55
Figura 6.9 – Valores observados e calculados na etapa de validação.	56
Figura 6.10 – Variação espacial da eficiência medida pelo índice de Nash- Sutcliffe	59
Figura 6.11 – Evolução temporal da concentração de benzeno no poço cacimba utilizado para abastecimento.	61
Figura 6.12 - Representação em três dimensões da pluma de fase livre de benzeno em março de 2002.	62

Figura 6.13- Representação em três dimensões da pluma de fase livre de benzeno em outubro de 2002.....	62
Figura 6.14 – Simulações com variação da dispersividade longitudinal.	65
Figura 6.15 – Simulações com variação da relação dispersividade transversal e longitudinal.....	66
Figura 6.16 – Simulações com variação da relação dispersividade vertical e longitudinal.	67
Figura 6.17 – Simulações com diferentes valores de coeficiente de distribuição.....	68
Figura 6.18 – Simulações com diferentes valores de coeficiente de decaimento..	69

Lista de Abreviações, Nomenclatura e Símbolos

- A - área da seção de escoamento (L^2)
C - concentração do soluto (ML^{-3})
Co - número de Courant (adimensional)
 D_x - coeficiente de dispersão (L^2T^{-1})
 dx - tamanho da célula na direção x (L)
g - aceleração da gravidade (LT^{-2})
H - potencial hidráulico (L);
K - condutividade hidráulica (LT^{-1});
k - permeabilidade intrínseca (L^2)
 k_{rw} - permeabilidade relativa da água na presença do fase não-aquosa (adimensional)
 k_{nrw} - permeabilidade relativa da fase não-aquosa na presença de água (adimensional)
L - distância (L)
m - massa (M)
P - pressão ($MT^{-2}L^{-1}$)
Pe - número de Peclet (adimensional)
Q - fluxo (L^3T^{-1})
 q_w - velocidade do fluxo (LT^{-1})
 q_{nw} - velocidade do fluxo da fase líquida não-aquosa leve (LT^{-1})
 q_i - valor observado (dimensão da variável)
 \bar{q} - valores médios observados (dimensão da variável)
 \hat{q}_i - valor calculado (dimensão da variável)
S - solubilidade de benzeno em água (ML^{-3})
 S_m - solubilidade de benzeno na interface (ML^{-3})
 S_s - coeficiente de armazenamento específico (L^{-1})
t - tempo (T)
V- velocidade (LT^{-1})
X - Fração molar de benzeno na gasolina (adimensional)
x- direção (L)
y - direção (L)
Z - altura (L)
z - direção (L)
 f_c - fração volumétrica de etanol (adimensional)
n - coeficiente de afinidade da isoterma de Freundlich (adimensional)
 Φ - porosidade (adimensional)

β - fator de co-solvência (adimensional)
 γ - peso específico (MT^2L^{-2})
 η - ordem da reação (adimensional)
 ν - viscosidade cinemática (L^2T^{-1})
 ν_w - viscosidade cinemática da água (L^2T^{-1})
 ν_{nw} - viscosidade cinemática da fase líquida não-aquosa leve (L^2T^{-1})
 v - velocidade de transporte advectivo (LT^{-1})
 λ - coeficiente de decaimento (T^{-1})
 ρ - massa específica (ML^{-3})
 ρ_s - densidade do material do aquífero (ML^{-3})
APL - fase líquida aquosa
DNAPL - fase líquida não-aquosa densa
LNAPL - fase líquida não-aquosa leve
MDE - modelo digital de elevações
NAPL - fase líquida não-aquosa

1 INTRODUÇÃO

Dados da Agência Nacional de Petróleo (Brasil, 2009) mostram que, no Brasil, a média anual de comercialização de combustíveis derivados de petróleo, entre os anos de 1999 e 2008, foi da ordem dos 85 milhões de metros cúbicos, distribuídos pelos 36.700 postos revendedores. Acidentes durante o transporte são responsáveis, predominantemente, pela contaminação de águas superficiais, enquanto que os vazamentos ocorridos nos sistemas de armazenamento subterrâneos causam maiores danos às águas subterrâneas. No estado de São Paulo, por exemplo, a Divisão de Tecnologia de Riscos Ambientais da CETESB aponta que 71,6% dos atendimentos de emergência são referentes ao vazamento de gasolina. Com relação às causas, constata-se que 32% deveram-se a vazamentos em tanques, 16,7% a vazamentos nas tubulações e 17,7% a passivos ambientais, sendo esse último atribuído aos casos nos quais a causa do atendimento foi devida a uma contaminação de solo ou água subterrânea remanescente de outros eventos.

O vazamento de combustíveis derivados de petróleo, conhecidos como líquidos leves de fase não aquosa (LNAPLs), na região sub-superficial é bastante comum, variando de vazamentos em tanques e tubulações a acidentes em refinarias. Quando o volume do vazamento é suficiente para alcançar o nível freático, três processos desenvolvem-se apresentando risco ao meio ambiente: a descarga direta do LNAPL aos corpos receptores como rios, poços e fontes; descargas, na fase de vapor, dos constituintes voláteis em prédios e estruturas superficiais e dissolução dos constituintes na água subterrânea (Huntley e Beckett, 2002).

Diversas ferramentas computacionais têm sido desenvolvidas com o intuito de modelar esses acontecimentos, possibilitando, assim, a geração de diferentes cenários que auxiliarão na tomada de decisão frente ao risco apresentado. Essas ferramentas podem otimizar os custos e o tempo necessários para a recuperação do dano e avaliar o risco proporcionado pelo acidente, frente a ocupação encontrada na área.

Nesse sentido, o presente trabalho propõe-se a avaliar, por meio de modelagem computacional, o caso de vazamento de combustível ocorrido em um posto revendedor em Sobradinho – DF. Uma vez que a data de início do vazamento não é conhecida e

que esse só foi detectado pelo odor, quando a fase livre atingiu os poços de abastecimento de água, o intuito desse trabalho foi o de se estudar a variabilidade tempo-espacial da pluma de contaminantes, possibilitando a regressão temporal da informação com vista a determinar o tempo e a concentração do contaminante de interesse a que a população usuária da água subterrânea do local esteve exposta.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL:

Estudar a propagação da contaminação das águas subterrâneas provocada pelo vazamento de gasolina ocorrido em um posto revendedor de combustível em Sobradinho – DF.

2.2 ESPECÍFICOS:

- Determinar a distribuição espacial da pluma de contaminação;
- Determinar as concentrações de exposição de benzeno a que a população local esteve exposta durante o período anterior ao da detecção do vazamento; e
- Avaliar a sensibilidade dos parâmetros que regem o transporte de poluentes.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 MODELAGEM DO FLUXO SUBTERRÂNEO

3.1.1 Lei de Darcy

O primeiro modelo para o fluxo em meios porosos saturados foi proposto pelo engenheiro francês Henry Darcy, ao solucionar o problema de fluxo através de filtros de areia. Por meio de um experimento, Darcy pôde observar as relações entre o fluxo, o gradiente hidráulico e um coeficiente empírico, denominado condutividade hidráulica (Spitz e Moreno, 1996). Dessa forma, tem-se a chamada Lei de Darcy em uma dimensão:

$$Q = -KA \frac{\partial H}{\partial L} \quad (3.1)$$

em que

Q - Fluxo (L^3T^{-1});

K - condutividade hidráulica (LT^{-1});

H - potencial hidráulico (L);

L - distância (L);

A - área da seção do escoamento (L^2).

A equação (3.1) pode ser reescrita em função da velocidade de Darcy ou descarga específica “ q ” (LT^{-1}), dividindo-se o fluxo pela área do escoamento:

$$q = -K \frac{\partial H}{\partial L} \quad (3.2)$$

O potencial hidráulico é uma grandeza física que pode ser medida em qualquer parte do sistema. O fluxo relaciona-se com tal grandeza de forma que ele ocorre sempre da região de maior potencial para a de menor potencial, independente de direção no espaço (Freeze e Cherry, 1979). O potencial hidráulico, na zona saturada do solo, pode ser representado da seguinte forma:

$$H = \frac{P}{\gamma} + \frac{V^2}{2g} + z \quad (3.3)$$

em que

P - Pressão ($MT^{-2}L^{-1}$);

γ - peso específico ($MT^{-2}L^{-2}$);

V - velocidade do fluxo (LT^{-1});

g - aceleração da gravidade (LT^{-2});

z - altura (L).

Uma vez que as velocidades em sistemas porosos, a exemplo da maior parte dos aquíferos, são extremamente baixas, a porção referente à energia cinética pode ser desconsiderada, e a equação (3.2) pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = \frac{P}{\gamma} + Z \quad (3.4)$$

Outro importante componente da equação de Darcy é a condutividade hidráulica. Segundo Maidment (1992), a condutividade hidráulica é a medida da capacidade que o fluido possui de se mover através dos espaços interconectados da matriz do solo e rochas, sendo assim, uma função de ambos, fluido e material que compõe o aquífero. Tal fato é relevante no que diz respeito à modelagem de contaminantes na zona sub-superficial, uma vez que ocorre a migração na matriz porosa de dois fluidos pouco miscíveis. O valor de K para diferentes fluidos pode ser obtido pela seguinte relação, em que k é a permeabilidade intrínseca e tem dimensão [L^2]:

$$K = \frac{kg}{\nu} \quad (3.5)$$

em que

K - condutividade hidráulica (LT^{-1});

k - permeabilidade intrínseca (L^2);

g - aceleração da gravidade (L);

ν - viscosidade cinemática (L^2T^{-1}).

A Figura 3.1 apresenta valores típicos de condutividade hidráulica, bem como da permeabilidade de diferentes materiais porosos. Conforme se observa, tal parâmetro apresenta grande variabilidade com faixa que abrange várias ordens de grandeza. No que tange à variabilidade desse parâmetro, o aquífero é dito heterogêneo quando K varia de um ponto a outro do sistema; e é dito anisotrópico, quando seu valor varia com a direção em que está sendo considerada. Desta forma um aquífero é homogêneo e isotrópico quando o valor de K não varia nem com a posição nem com a direção em que está sendo medido (Spitz e Moreno, 1996).

3.2 MODELAGEM DO TRANSPORTE DE POLUENTES

3.2.1 Comportamento dos Poluentes

Uma grande quantidade de compostos orgânicos é produzida, principalmente para a indústria e para a agricultura. Tais compostos apresentam elevado potencial de contaminação das águas. Entre esses compostos, o grupo dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta certa solubilidade, estando o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e vários isômeros do xileno associados a derramamentos de derivados do petróleo (Bedient *et al.*, 1994).

Os processos de transferência e transformação dos hidrocarbonetos no solo são regulados por fenômenos governados pela fase em que o hidrocarboneto se encontra, pela sua densidade, viscosidade e estabilidade química. Na zona sub-superficial, os hidrocarbonetos podem ser encontrados nas fases líquida, dissolvida, de vapor e adsorvida (Guiguer, 1994; Spitz e Moreno, 1996).

Quando o contaminante mistura-se completamente à massa de água, ele é denominado como líquido em fase aquosa (APL). Os materiais líquidos não solúveis ou parcialmente solúveis recebem a denominação de fase líquida não-aquosa (LNAPL). Devido às diferenças entre a massa específica da água e dos contaminantes orgânicos, o LNAPL pode ainda ser dividido em fase líquida não-aquosa leve (LNAPL), para os menos densos e de fase líquida não-aquosa densa (DNAPL) para os mais densos (Wanderley, 2000).

3.2.2 Mecanismos de Transporte da Fase Líquida Não-Aquosa Leve

Durante a movimentação através da zona vadosa, parte da fase LNAPL é imobilizada pelas forças capilares dos poros do solo, quando em saturação residual. Se a fase LNAPL liberada for superior à quantidade passível de imobilização por parte da zona vadosa, a fase LNAPL eventualmente alcança a zona saturada, formando porções flutuantes na superfície freática. A porção de LNAPL, então, espalha-se em virtude da influência da gravidade e migra na direção do fluxo subterrâneo local (Kim e Corapcioglu, 2001). Quando a fase líquida leve não-aquosa encontra-se em migração

na superfície freática, deve-se considerar a existência de mais de um fluido percorrendo os espaços conectados da matriz porosa do aquífero.

A Figura 3.2 representa o mecanismo de migração da fase LNAPL na zona saturada. Em (I), tem-se o aquífero livre de contaminação, onde o fluxo de água é representado pelas setas azuis; em (II), tem-se a fase LNAPL em saturação residual, onde não há transporte de LNAPL no meio poroso, porém há uma redução no fluxo de água pela diminuição da área disponível para que o fenômeno ocorra; finalmente, em (III) tem-se a condição em que a saturação de LNAPL é maior que a saturação residual de forma que há conectividade entre os poros saturados pelo contaminante, havendo transporte de LNAPL pelo meio poroso.

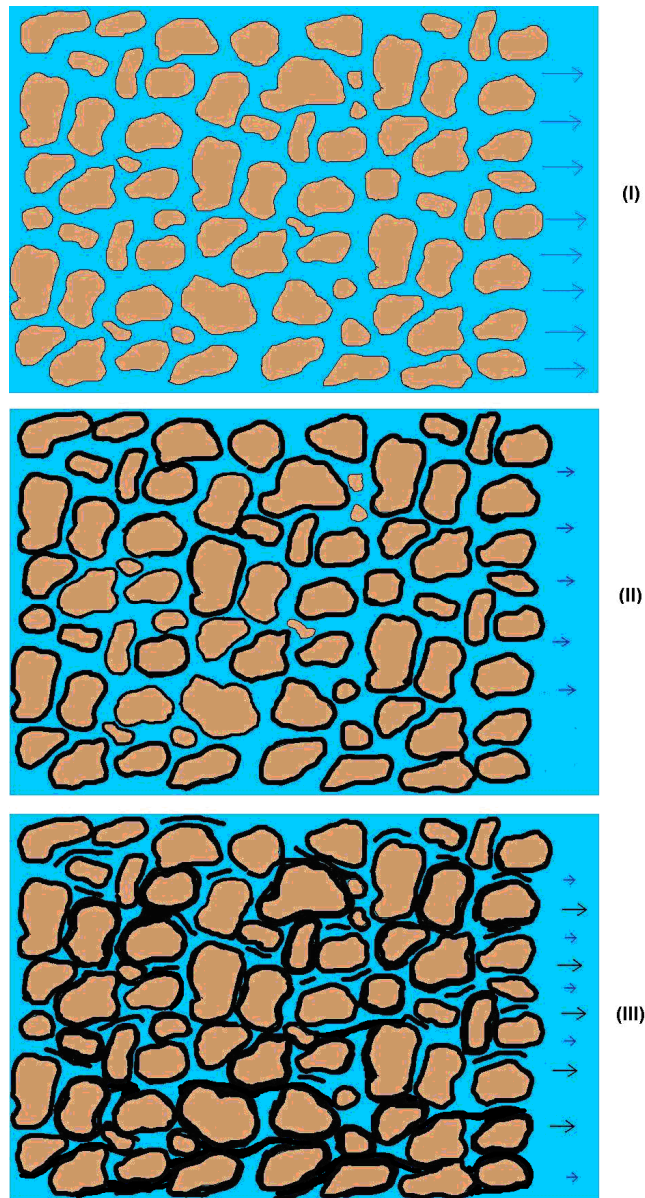


Figura 3.2 – Influência da saturação de LNAPL sobre o fluxo em sistema bifásico.

A lei de Darcy pode ser aplicada para um fluxo com duas fases. Segundo Schewille (1984) apud Fetter (1992), em estado estacionário, o fluxo saturado da água na presença de fase líquida não-aquosa leve pode ser expressa por:

$$q_w = -\frac{k_{rw}k_i}{\nu_w} \frac{dH_w}{dL} \quad (3.7)$$

onde

q_w - velocidade do fluxo (LT^{-1});

k_{rw} - permeabilidade relativa da água na presença do fase não-aquosa (adimensional);

k_i - permeabilidade intrínseca (LT^{-1});

ν_w - viscosidade cinemática da água (L^2T^{-1});

dH_w/dL - gradiente hidráulico (adimensional).

A mesma expressão pode ser utilizada para determinar a velocidade de migração da fase líquida não-aquosa leve, alterando-se as propriedades do fluido.

$$q_{nw} = -\frac{k_{nrw}k_i}{\nu_{nw}} \frac{dH_{nw}}{dL} \quad (3.8)$$

em que

q_{nw} - velocidade do fluxo da fase líquida não-aquosa leve (LT^{-1});

k_{nrw} - permeabilidade relativa da fase não-aquosa na presença de água (adimensional);

k_i - permeabilidade intrínseca (LT^{-1});

ν_{nw} - viscosidade cinemática da fase líquida não-aquosa leve (L^2T^{-1});

dH_{nw}/dL - gradiente hidráulico (adimensional).

Como pode ser observado, na equação (3.8), a condutividade hidráulica da fase LNAPL é inversamente proporcional à viscosidade, dessa forma, fluidos com viscosidade menor que a da água apresentarão condutividade hidráulica superior a esta, quando submetido a um mesmo gradiente. Trata-se do caso da gasolina, uma vez que esta apresenta viscosidade menor que a da água. Cardoso (2006) realizou ensaios para

determinação da condutividade hidráulica saturada em três corpos de prova, utilizando água e gasolina como fluidos. Os resultados apresentados pela autora apontam para uma condutividade hidráulica saturada média de $3,18 \times 10^{-6}$ cm/s para a água e de $3,31 \times 10^{-4}$ cm/s para gasolina. Segundo a autora, a maior condutividade hidráulica para a gasolina pode ser atribuída à menor viscosidade, além de outros fatores.

Além da viscosidade, a permeabilidade relativa é outro fator que importa para a o fluxo em um sistema multi-fásico, conforme mostrado na equação (3.8). Segundo Ferreira (2003), a permeabilidade relativa é uma medida direta da capacidade do meio poroso conduzir um determinado fluido quando um ou mais fluidos estão presentes. De acordo com Fetter (1992), esse fenômeno é explicado pela competição pelo preenchimento dos poros interconectados no qual ocorre o fluxo, fazendo com que a secção de área disponível para cada fluido seja menor que a porosidade total.

A permeabilidade relativa é função da saturação da fase LNAPL em relação à saturação por água e por ar, conforme observa-se na Figura 3.3. Segundo Kim e Corapcioglu (2001), na migração da fase LNAPL, a permeabilidade relativa desta fase é dada na condição de saturação residual da água. Em seu estudo sobre modelagem da migração de líquido leve na fase não-aquosa, os autores apontam valores de 0,1 para a saturação de água e 0,9 para saturação da fase LNAPL, resultando em uma permeabilidade relativa $K_{nrw} = 0,8$.

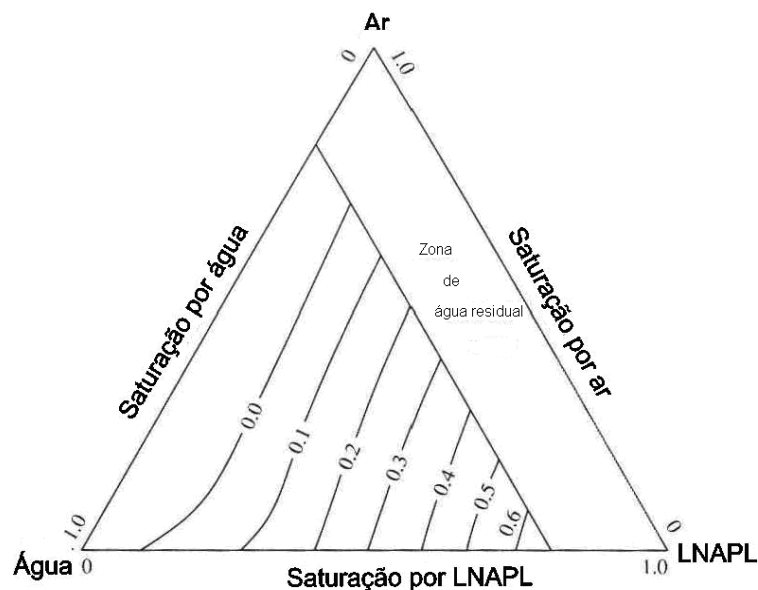


Figura 3.3 – Diagrama ternário da permeabilidade relativa da fase LNAPL. Adaptado de Fetter (1992).

3.2.3 Mecanismos de Transporte da Fase Aquosa

Entre os processos de transferência e transformação dos hidrocarbonetos, os mais relevantes são: advecção, difusão, dispersão, sorção, degradação e volatilização. A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos principais mecanismos.

Tabela 3.1- Principais mecanismos de transporte de contaminantes.

Processo	Definição	Impactos no transporte
Transporte do Solutu		
Advecção	Movimento do soluto em consequência do fluxo subterrâneo.	A forma mais importante no transporte do soluto.
Difusão	Espalhamento do soluto devido à difusão molecular em resposta ao gradiente de concentração.	Um mecanismo de segunda ordem na maioria dos sistemas em que a advecção e a dispersão dominam.
Dispersão	Mistura do fluido devido a efeitos de heterogeneidade na distribuição da velocidade.	Um mecanismo que reduz a concentração de soluto na pluma. Entretanto, uma pluma mais dispersa é mais disseminada do que uma pluma movida por advecção.
Transferência de massa por processo biológico		
Biodegradação	Reações envolvendo degradação de compostos orgânicos na qual a taxa de degradação é controlada pela abundância de microorganismos e as condições redox.	Um mecanismo importante para a redução do soluto, porém pode levar à formação de subprodutos indesejados.
Reações do Solutu		
Decaimento radioativo	Declínio irreversível na atividade do radionuclídeo por reação nuclear.	Um importante mecanismo para atenuação de contaminantes radioativos, quando o tempo de meia vida do soluto é comparável com seu tempo de residência no sistema subterrâneo. Também adiciona complexidade pela produção de subprodutos.
Sorção	Reação entre o soluto e a superfície dos sólidos, causando a ligação do soluto à superfície sólida.	Um importante mecanismo que reduz as taxas às quais o soluto aparentemente se move. Torna mais difícil remover o soluto de um local em um dado tempo.
Dissolução/Precipitação	Processo de adição ou remoção do soluto por reações que dissolvem ou criam precipitados	A precipitação é um importante mecanismo de atenuação que pode limitar a concentração na solução. A dissolução desses sólidos pode lentamente alimentar o aquífero, atuando como uma fonte contínua.
Reações ácido-base	Reações envolvendo a transferência de prótons (H ⁺)	Participa indiretamente no controle do transporte do soluto, pelo controle do pH da água subterrânea.
Complexação	Combinação de cátions e ânions	Um importante mecanismo que aumenta a mobilidade de metais e íons sem carga ou carregados .
Hidrólise/ Substituição	Reação de compostos orgânicos com a água ou com íons	Freqüentemente tais reações tornam os compostos mais solúveis e suscetíveis à biodegradação.
Reações Redox	Reações que envolvem a transferência de elétrons por elementos que possuem mais de um estágio oxidativo.	É uma importante família de reações que afetam a mobilidade de metais pela mudança carga iônica. Atenua os compostos orgânicos por reações de degradação.

Fonte: Adaptado de Maidment (1993)

A advecção representa o transporte de massa devido à velocidade nos poros da matriz. É causada pelo próprio movimento da água, em que a velocidade média de transporte, no caso de fluxo de águas subterrâneas, é dada pela velocidade de Darcy dividido pela porosidade efetiva (Spitz e Moreno, 1996; Bedient *et al.*, 1994). É o processo mais importante em aquíferos permeáveis. A variação na concentração de um soluto devido à advecção, no sentido do fluxo, pode ser dada pela relação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.9)$$

em que

x é a direção do fluxo (L);

t é o tempo (T);

C é a concentração do soluto (ML^{-3});

v é a velocidade de transporte advectivo (LT^{-1}).

A dispersão é causada pela variação da velocidade do fluxo e pelo surgimento de caminhos preferenciais devido à heterogeneidade do meio. O transporte de massa devido à dispersão pode ocorrer transversalmente à direção do fluxo fazendo com que haja transporte lateral à direção predominante. O processo de dispersão depende da direção tomada, mesmo em meios isotrópicos, pois a dispersão é um fenômeno anisotrópico por natureza sendo mais intenso no sentido do fluxo e menos intenso na direção normal a do fluxo. Essa anisotropia confere a forma elíptica ao transporte de massa governado por fenômenos dispersivos (Bedient *et al.*, 1994; Freeze e Cherry, 1979). A variação da concentração do soluto devido à dispersão pode ser dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

em que

x é a direção do fluxo (L);

t é o tempo (T);

C é a concentração do soluto (ML^{-3});

D_x é o coeficiente de dispersão (L^2T^{-1});

Segundo Fetter (1992), o fenômeno de dispersão apresenta, além dos aspectos de anisotropia anteriormente mencionados, efeito de escala, no sentido em que quanto maior o comprimento percorrido pelo fluxo maior será o valor da dispersividade (α_1).

Segundo o autor, alguns estudos apontam para uma relação entre a dispersividade e a distância à fonte, sendo o valor de $\alpha_1 = 0.1 * D$. Kresić (2006) destaca que os valores de dispersividade transversal são comumente dez vezes menores que a dispersividade longitudinal e, quando tomado o sentido vertical, a dispersividade é de uma ou duas ordens menores que a dispersividade longitudinal.

Sorção é o termo genérico utilizado para os processos de adsorção. A adsorção é o fenômeno pelo qual as moléculas se aderem à superfície das partículas sólidas que compõem os aquíferos. O fenômeno contrário, liberação das moléculas, é chamado de desorção. O resultado de um transporte com adsorção é que a progressão da frente de contaminação é retardada, diminuindo o espalhamento da pluma, que, em contrapartida, exibirá maiores concentrações (Spitz e Moreno, 1996; Bedient *et al.*, 1994).

A relação entre a concentração de um contaminante na fase dissolvida e na fase adsorvida pode ser obtida graficamente identificando-se a quantidade sorvida em função da variação da concentração do contaminante. Essa relação é descrita com propriedade pelo modelo de Freundlich:

$$S = K_f C^n \quad (3.11)$$

em que

S é a massa adsorvida por massa de sólido (MM^{-1});

K_f é o coeficiente de Freundlich ($L^{3n}M^{-1n}$);

C é a concentração na fase dissolvida (ML^{-3});

n é o coeficiente adimensional.

O coeficiente n indica o grau de afinidade entre o contaminante e as partículas sólidas que constituem o aquífero. Quando se aproxima da unidade, tem-se uma isoterma linear e o coeficiente de Freundlich é chamado de coeficiente de distribuição (K_d) (Figura 3.4).

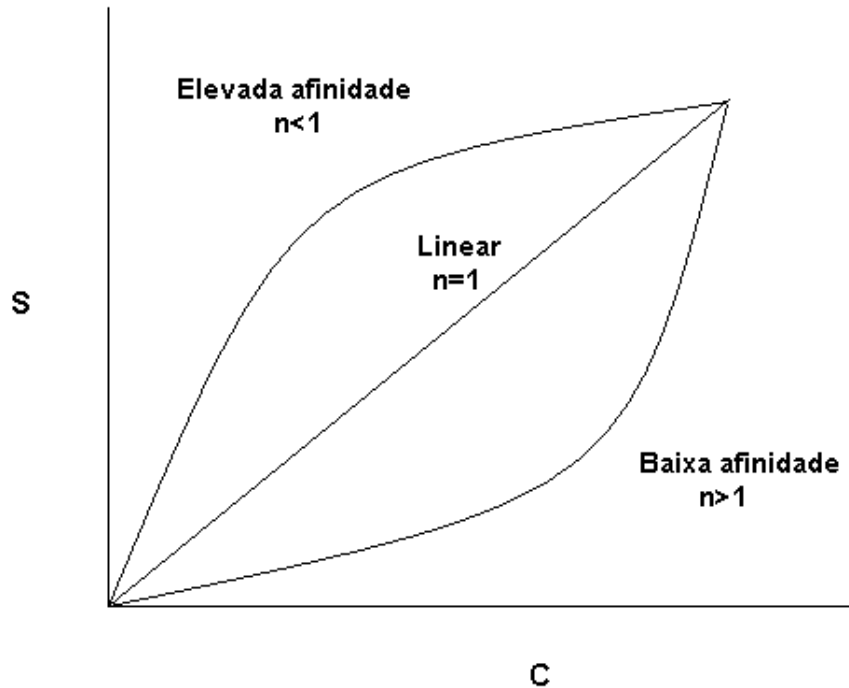


Figura 3.4 - Comportamento da isoterma de Freundlich

Segundo Bedient (1994), os compostos orgânicos apresentam pouca solubilidade, devido a sua hidrofobicidade. Dessa forma, a presença de fração de carbono orgânico no aquífero contribui fortemente para o retardo na migração da contaminação, em virtude da adsorção. Para Spitz e Moreno (1996), esse retardo pode ser descrito por um fator adimensional de retardo:

$$R = 1 + \frac{(1-n)\rho_s}{\Phi} K_d \quad (3.12)$$

em que

Φ é a porosidade total (adimensional);

ρ_s é a densidade do material do aquífero (ML^{-3});

K_d é o coeficiente de distribuição (L^3M^{-1}).

O termo biodegradação refere-se aos processos biologicamente mediados, capazes de alterar quimicamente um determinado substrato, gerando produtos com estruturas moleculares menos complexas do que a do composto original. Os microorganismos, bactérias e fungos, são os principais responsáveis pela biodegradação, sendo abundantes em ambientes aquáticos (Maidment, 1993).

Em compostos orgânicos, o processo de biodegradação dá-se com a oxidação da molécula por um aceptor de elétrons. Sob condições aeróbicas, o oxigênio desempenha o papel do aceptor final de elétrons. Esse processo de transferência de elétrons do substrato para o oxigênio é conhecido como respiração aeróbia heterotrófica. Quando a biodegradação se dá em condições anóxicas, o papel de aceptor de elétrons é desempenhado pelo NO^{3-} , Fe^{3+} , SO^{4-} , entre outros (Bedient *et al.*, 1994). A biodegradação pode ser expressa em função da cinética de reação apresentada pelo contaminante, de forma que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \lambda C^\eta \quad (3.13)$$

em que

C é a concentração do soluto (ML^{-3});

t é o tempo (T);

λ é o coeficiente de decaimento ($\text{T}^{-1\eta}$);

η é a ordem da reação (adimensional).

Considerando os processos anteriormente discutidos, o transporte de contaminantes pode ser avaliado pela equação diferencial parcial tridimensional advectiva, dispersiva, adsortiva e reativa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v_x}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{v_y}{R} \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{v_z}{R} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_x}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_y}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{D_z}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \lambda C^\eta \quad (3.14)$$

em que

C - Concentração do soluto (ML^{-3});

t - tempo (T);

R - fator de retardo (adimensional);

v_i - velocidade de transporte advectivo (LT^{-1});

D_i - coeficiente de dispersão (L^2T^{-1});

λ - coeficiente de decaimento ($\text{T}^{-\eta}$);

η - ordem da reação (adimensional).

3.3 CONDIÇÕES INICIAIS E CONDIÇÕES DE CONTORNO

As equações (3.6) e (3.12), anteriormente apresentadas, não possibilitam, por si só, a descrição do fenômeno de fluxo e transporte subterrâneo. As equações devem ser auxiliadas por informações que possibilitem a resolução de um caso específico. Essas informações incluem a especificação da geometria do domínio do problema, com a identificação do contorno, os valores dos coeficientes físicos relevantes ao problema, as condições iniciais do problema e as condições no contorno do sistema (Bear, 1979).

Condições de contorno (Figura 3.5) são indicações matemáticas que especificam a variável dependente ou sua derivada no contorno do domínio do problema, sendo a identificação do domínio do modelo, bem como seu contorno, uma das tarefas mais exigentes no processo de modelagem matemática de águas subterrâneas. Essas condições devem ser especificadas para todo o contorno, podendo ser temporalmente dependente ou independente (Spitz e Moreno, 1996; Anderson e Woessner, 1992).

No que diz respeito ao fluxo subterrâneo, as condições de contorno são derivadas de características físicas e/ou hidráulicas do sistema hidrológico subterrâneo. Essas barreiras hidrogeológicas são representadas por três formulações matemáticas: condição de Dirichlet (quando “ H ” é conhecido), condição de Neumann (quando “ q ” é conhecido) e condição mista ou de Cauchy (Bedient *et al.*, 1994).

De forma semelhante, no que diz respeito ao transporte, as condições de contorno são expressas de três formas: quando a concentração é conhecida, quando o gradiente de concentração é conhecido ou a combinação das duas anteriores (Spitz e Moreno, 1996).

As condições iniciais são fundamentais para a modelagem em regime transiente. A condição inicial para a modelagem do fluxo é a distribuição do nível piezométrico na área do modelo no tempo inicial, enquanto, para o modelo de transporte, é a distribuição das concentrações (Spitz e Moreno, 1996).

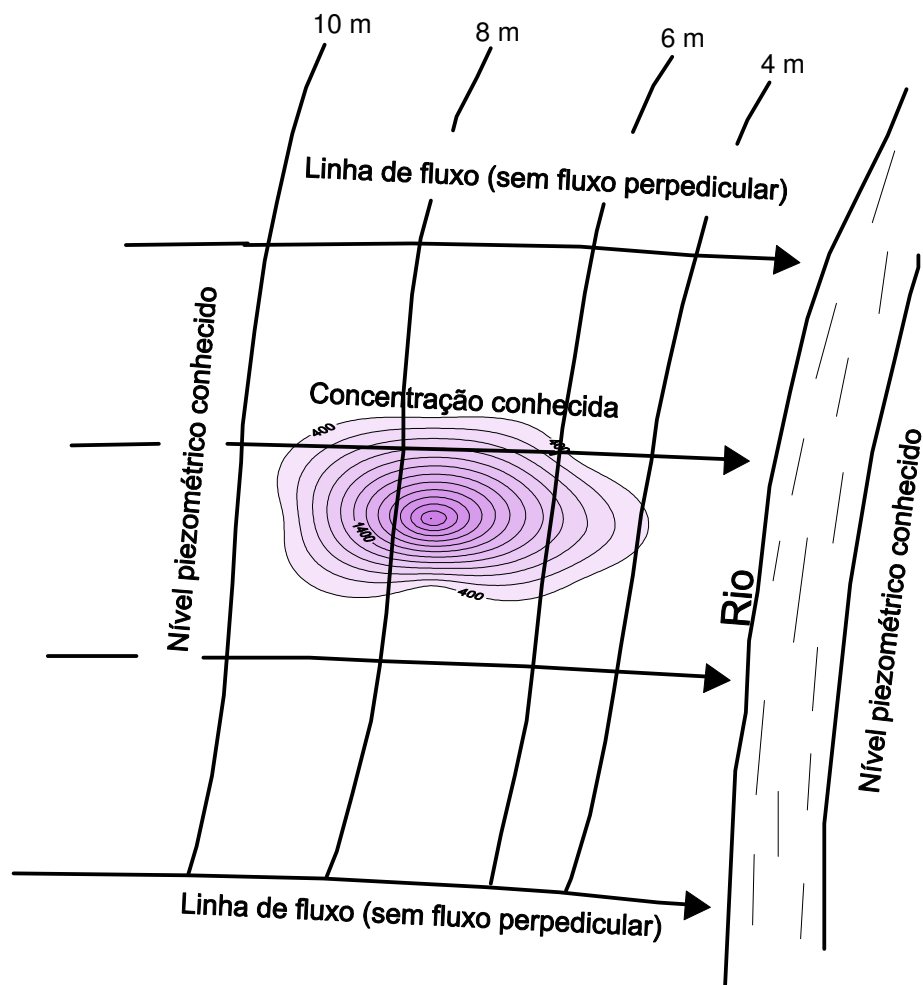


Figura 3.5 - Condições iniciais e condições de contorno de um problema genérico
 Fonte: Adaptado de Anderson e Woessner (1992)

3.4 DISCRETIZAÇÃO DO MODELO

Segundo Spitz e Moreno (1996) deve-se estabelecer uma discretização adequada do tempo e do espaço na modelagem a fim de alcançar a estabilidade e convergência na solução do modelo, melhorar a resolução, minimizar a dispersão numérica e por fim, minimizar os esforços computacionais, demanda de memória, armazenamento e tempo de processamento.

Em modelos de simulação de transporte o tamanho crítico da célula em termos de dispersão numérica pode ser determinado baseando-se no número de Peclet (Pe) que é definido pela relação entre os termos advectivo e difusivo da equação de transporte (Spitz e Moreno, 1996).

$$Pe = \frac{v_x dx}{D_x} \quad (3.15)$$

em que

v_x - velocidade de transporte advectivo (LT^{-1});

D_x - coeficiente de dispersão (L^2T^{-1});

dx - tamanho da célula na direção x (L)

Para que a estabilidade numérica do modelo seja garantida, o número de Peclet não deve assumir valores superiores a dois, ou seja, o tamanho da célula da direção do fluxo não deve ser maior do que duas vezes a dispersividade (v_x / D_x) (Pinder e Gray, 1997 *apud* Spitz e Moreno, 1996).

O intervalo de tempo crítico para a dispersão numérica pode ser calculado pelo número de Courant (Co), definido pela seguinte relação (Spitz e Moreno 1996):

$$Co = v_x \frac{dt}{dx} \quad (3.16)$$

onde

v_x - velocidade de transporte advectivo (LT^{-1});

dt - intervalo de tempo (T);

dx - tamanho da célula na direção x (L)

A fim de minimizar a dispersão numérica e maximizar a estabilidade o valor atribuído ao número de Courant não deve ultrapassar a unidade, nas células de menor dimensão (Pinder e Gray, 1997 *apud* Spitz e Moreno, 1996)

3.5 CALIBRAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE MODELO

Calibração de modelo é o processo pelo qual os parâmetros de entrada com maior grau de incerteza do modelo são alterados, repetidas vezes, dentro de faixas toleráveis, até que haja um ajuste satisfatório entre os valores observados e os calculados pelo modelo. Tal processo é necessário devido às condições não medidas, desconhecidas ou

não, representadas no modelo e ainda devido às incertezas nas medições dos dados de entrada (Spitz; Moreno, 1996).

Segundo Anderson e Woessner (1992), o processo de calibração vai um pouco além, na medida em que é realizado não só pelo ajuste dos parâmetros, mas também das condições de contorno, e suas eventuais alterações ao longo do tempo, de forma a se obter o melhor ajuste da resposta do modelo ao fenômeno observado. A calibração de modelos pode ser realizada por tentativa e erro ou ainda por métodos automáticos.

Entre os programas desenvolvidos para execução da calibração automática de modelos destacam-se o UCOD_2005 (Poeter *et. al.*, 2005) e o PEST (Doherty, 2004). Tais *softwares*, de aplicação universal, são baseados em códigos para calibração de problemas do tipo inverso, podendo ser usados em qualquer modelo de simulação que utilize arquivos de entrada e saída no formato ASCII. Tanto o UCOD_2005 como o PEST utilizam-se de estrutura de arquivos bastante similares (Hill e Tiedeman, 2007).

Após a calibração, a capacidade de reproduzir resultados confiáveis deve ser atestada, por processo de verificação dos resultados simulados. A validação do modelo (verificação) é o processo pelo qual é demonstrado que o modelo calibrado é uma representação adequada do sistema físico simulado. A validação do modelo é uma etapa da modelagem que confere grande confiança nas previsões do modelo mesmo sem análise de sensibilidade. Em modelagem hidrológica, a validação é mais comumente utilizada quando se dispõe de uma série histórica de dados (Spitz Moreno, 1996).

Essa etapa envolve testar a habilidade do modelo calibrado em reproduzir outras observações de campo, não utilizada na etapa de calibração. Assim, parte da série de dados deve ser reservada exclusivamente para essa fase.

A comparação entre os valores calculados pelo modelo e os dados observados em campo, tanto na etapa de calibração, como na de validação é importante para que se possa conhecer a capacidade do modelo em reproduzir as observações. Segundo Hall (2001) esse ajuste entre os dados calculados e observados envolve a aplicação de índices adimensionais padronizados envolvendo uma função da variância do conjunto

de dados observados. Entre esses, o índice de eficiência, introduzido por Nash e Sutcliffe (1970) é um dos critérios de verificação de ajuste mais comumente utilizado. Tomando \hat{q}_i e q_i representando os valores calculados e observados em um dado instante e \bar{q} como o valor médio observado, a eficiência medida pelo índice de Nash e Sutcliffe pode ser dada por:

$$E = \frac{\sum (\hat{q}_i - \bar{q})^2}{\sum (q_i - \bar{q})^2} \quad (3.17)$$

4 REVISÃO DE LITERATURA

A contaminação da zona sub-superficial por componentes de fase líquida não-aquosa leve (LNAPLs) é um problema observado em grande parte do mundo, que compromete a qualidade das águas subterrâneas nos locais afetados. A forma mais prevalente de contaminação por LNAPL é a causada por combustíveis derivados de hidrocarbonetos, principalmente em áreas utilizadas para o armazenamento, para o transporte e para a produção desses. Quando uma liberação de LNAPL alcança a superfície freática, a fase menos densa da LNAPL pode se espalhar na franja capilar, formando uma massa com forma de lente na superfície da água subterrânea. A dissolução da fase LNAPL leva à entrada de contaminantes nas águas subterrâneas, ocasionando, assim, o desenvolvimento da fase líquida aquosa (APL) (Miles *et al.*, 2008).

Na medida em que se torna cada vez mais importante avaliar riscos ambientais e desenvolver técnicas eficientes de remediação em locais contaminados, diversos estudos de modelagem da migração e degradação sub-superficiais dos hidrocarbonetos têm sido desenvolvidos (Fagerlund e Niemi, 2007).

Os modelos de simulação são ferramentas importantes para a tomada de decisão frente ao risco, em eventos de contaminação das águas subterrâneas. Essa tomada de decisão, baseada em dados de simulação, pode compreender ações apenas de monitoramento no sítio ou ainda intervenções no campo da engenharia propriamente dita, com implementação de barreiras físicas ou hidráulicas e remediação da área. Segundo Favero *et al.* (2007), os modelos de simulação são importantes para que as atividades de remediação sejam realizadas em tempo e local apropriados ao problema.

Diversos programas de simulação de transporte de contaminantes estão disponíveis, ou são agrupados em códigos computacionais com interfaces gráficas bastante amigáveis, que utilizam os dados do fluxo obtidos por meio de outros programas, como o Modflow (Harbaugh, 2005). Entre esses, podem-se destacar:

- **MODPATH** (Pollock, 1989) – é um pacote tridimensional desenvolvido pelo U. S. GEOLOGICAL SURVEY, que traça o caminho de partículas utilizando os dados de saída de modelos 3-D de fluxo estacionário ou transiente;

- **MT3DMS** (Zheng e Wang, 1999) é um módulo tridimensional de transporte advectivo, dispersivo e reativo que utiliza os dados do fluxo pré-processados. Emprega o método de diferenças finitas e de volumes finitos para a resolução numérica do problema;
- **RT3D** (Clement, 1997) é um código que resolve o transporte tri-dimensional advectivo, dispersivo e reativo. O RT3D apresenta módulos que possibilitam a simulação da reação de diferentes tipos de contaminantes, incluindo misturas de BTEX;
- **MT3D99** (Zheng, 1999) é um modelo numérico tridimensional que simula o transporte, em condições transientes e de estado estacionário, com advecção e dispersão anisotrópica. É capaz, ainda, de simular decaimento e sorção;
- **SEAM3D** (Waddill e Widdowson, 1998) é um modelo derivado do código MT3DMS capaz de simular o transporte com múltiplos contaminantes e complexos esquemas de biodegradação. Possibilita, também, a simulação da dissolução da fase NAPL.
- **UTCHEM** (Delshad, 1996) é um modelo de diferenças finitas que trabalha o transporte tridimensional com múltiplas fases e múltiplos componentes, podendo simular derramamentos de NAPL, com reações de biodegradação. Possibilita ainda simulações na zona não saturada; e
- **PHT3D** (Prommer, 2002) é um modelo reativo tridimensional capaz de simular o transporte de múltiplos componentes em meio poroso saturado. O PHT3D permite o uso de cinco diferentes métodos numéricos para a resolução do problema. Ele é capaz ainda, de simular processos ambientais típicos, como atividade microbiana e processos de dissolução da fase NAPL.

Em muitas aplicações de modelagem de águas subterrâneas, o tempo e esforço gastos no processo de entrada de dados e no pós-processamento dos resultados podem ser grandes. Desde o início dos anos 90, diversas interfaces gráficas que facilitam enormemente o pré e o pós-processamento dos dados têm se tornado disponíveis, sendo, ainda, continuamente melhoradas (Langevin e Bean 2005). Entre essas, o *Visual MODFLOW* (Waterloo Hydrogeologic, 2005) é um dos *softwares* mais amplamente utilizados. O *Visual MODFLOW* (Waterloo Hydrogeologic, 2005) é um ambiente de modelagem tridimensional, por diferenças finitas, de fácil utilização que integra o

modelo de fluxo MODFLOW (Harbaugh, 2005) com ferramentas de transporte como o MODPATH (Pollock, 1989), MT3Dxx (Zheng e Wang, 1999; Zheng, 1999) e RT3D (Clement, 1997), possibilitando ainda a calibração automática do modelo pela ferramenta PEST (Doherty, J. L, 2002).

Outra interface para modelagem de águas subterrânea é o SVFlux e o ChemFlux (Zheng *et. al.*, 2004), que são modelos de elementos finitos que simulam o movimento de água subterrânea e o transporte de contaminantes, respectivamente. Embora o SVFlux permita a modelagem em regime transiente, o ChemFlux apenas simula o transporte de um soluto em estado permanente (Zheng *et al.*, 2004). O *Ground Water Vista* (Langevin e Bean, 2005) é uma interface gráfica que dá suporte a diversos programas de simulação 3-D de fluxo e transporte de contaminantes, bem como programas para análise de sensibilidade e estimativa de parâmetros. O *Ground Water Vista* suporta cinco diferentes versões do modelo MT3D para simulação de transporte (Langevin e Bean, 2005).

Uma tendência recente no que se refere à modelagem de águas subterrâneas é a integração entre essa e Sistemas de Informações Geográficas (SIG), permitindo que informações do tipo *map layers* sejam convertidas diretamente em *grid layer* para a modelagem numérica. Nesse sentido, o ModTech (Pint e Li, 2006) atende a esses requisitos tornando acessível a utilização de dados georeferenciados de águas subterrâneas e superficiais na simulação de sistemas mais complexos. O método de diferenças finitas é o esquema numérico utilizado pelo ModTech, sendo o fluxo simulado por um código semelhante ao do MODFLOW (Harbaugh, 2005) e o transporte pelo código MT3DMS (Pint e Li, 2006). Similarmente, o FEFLOW, um *software* baseado em elementos finitos para modelagem de fluxo e transporte de contaminantes, apresenta uma grande variedade de opções, modelagem da zona não saturada, compatibilidade com SIG e estimativa de parâmetros (Trefry e Muffels, 2007).

Alguns modelos, com diferentes níveis de complexidade, têm sido aplicados na simulação de contaminações das águas subterrâneas por hidrocarbonetos. Jeong *et al.* (2005) utilizaram-se dos códigos BIOPLUME II (Rifai *et al.*, 1987) e BIOSCREEN (USEPA, 1996) na modelagem da atenuação natural e no transporte de contaminantes

em sete áreas contaminadas por derivados de petróleo. Prommer *et al.* (2002) avaliaram diferentes métodos e esquemas numéricos: diferenças finitas (DF), diminuição da variação total (TVD), método das características (MOC) e o método híbrido das características, para simular, a partir de dados observados em campo, o transporte e atenuação de hidrocarbonetos sob condições de fluxo transiente, utilizando o MT3DMS para a simulação. Os autores observaram menor dispersão numérica dos resultados quando aplicado o método híbrido das características, porém demandando maior esforço computacional quando comparado com os demais. Os autores compararam, ainda, os resultados da simulação em estado transiente e em estado estacionário, observando que o modelo em estado transiente melhor representou os processos que regem o transporte do contaminante.

Alguns compostos oxigenados são capazes de alterar a cinética de dissolução e reação de compostos orgânicos no meio aquífero. McDowell *et al.* (2003) simularam em laboratório, por meio de um modelo físico, o comportamento de uma área contaminada por gasolina, com posterior contaminação por etanol. Os autores concluíram que o etanol favoreceu a dissolução do LNAPL e a redução da ascensão capilar. A influência do etanol no comportamento sub-superficial do transporte de contaminantes do tipo BTEX provenientes de derramamentos de gasolina foi estudado por Corseuil e Marins (1997), Corseuil *et al.* (1998), Cordazzo (2000) e Corseuil *et al.* (2004).

O uso do etanol como combustível, ou sua adição a outros combustíveis, tem se mostrado uma tendência mundial. No Brasil, o acréscimo de etanol à gasolina comercializada sofre regulamentação governamental por meio de sucessivos decretos presidenciais e portarias do Ministério da Agricultura. Entre os anos de 1998 e 2007, a adição de etanol à gasolina variou de 20 a 25%.

Sob tais condições, em caso de derramamento de gasolina, a presença do etanol incrementa a transferência de hidrocarbonetos para a fase aquosa, elevando a concentração dos contaminantes nas águas subterrâneas. Esse processo é conhecido como co-solvência (Corseuil *et al.*, 2004). Na presença do etanol, a biodegradação dos compostos BTEX só tem início após a exaustão daquele. Enquanto a degradação do etanol processa-se através de respiração anaeróbia, ferro-redução e metanogênese, a

degradação dos compostos BTEX processa-se predominantemente por metanogênese (Nunes e Corseuil, 2007).

Corseuil e Fernandes (1999) avaliaram, por meio de experimento em batelada com gasolina comercial brasileira, gasolina pura e benzeno puro, o comportamento da solubilização do benzeno frente a diferentes concentrações de etanol. Os autores obtiveram como solubilidade para o benzeno puro em água valores de 1757 mgL^{-1} . Já com gasolina pura, diferentes proporções água-gasolina de 1:1 até 1:20 não demonstraram variação significativa na solubilidade do benzeno, ficando esta em $10,5 \text{ mgL}^{-1}$.

Os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos, de acordo com o estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) são $5\mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzeno, $170\mu\text{g.L}^{-1}$ para o tolueno, $200\mu\text{g.L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $300\mu\text{g.L}^{-1}$ para o xileno. Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de microgramas por litro). O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo (Silva *et al.*, 2002). Dessa forma, o composto benzeno apresenta características que o tornam de especial interesse pelo risco proporcionado, devendo, assim, ser priorizado em estudos de modelagem de contaminação por gasolina.

Em estudos sobre a cinética de degradação de compostos BTEX, Corseuil *et al.* (2002) utilizaram quatro diferentes métodos para estimar o coeficiente de decaimento de primeira ordem (λ) desses elementos, empregando dados de um experimento de derramamento controlado de gasolina, acrescida de 24 % de etanol. Entre os métodos utilizados, o modelo Bioscreen foi considerado pelos autores como o que melhor reproduziu as condições de campo, apresentando, para o benzeno, um coeficiente $\lambda = 0,69 \text{ ano}^{-1}$.

Com relação à sorção, Fetter (1992) afirma que, para meios com fração orgânica menor que 1%, ocorre uma condição crítica em que os processos de adsorção são menos intensos com contribuição da fração argila da mesma ordem da fração orgânica. No caso dos solos da região centro-oeste brasileiro, Freixo *et al.* (2002) avaliaram o teor de matéria orgânica em um latossolo vermelho-amarelo de um remanescente de mata nativa tipo floresta estacional semidecídua montana, em diversas profundidades (0-5, 5-10, 10-20 e 20-30 cm). Para uma área de cerrado, observou-se a rápida diminuição da matéria orgânica nos primeiros 30 cm de solo, passando de 4,6% para 1,4 %. Se em área florestada, demonstrou-se a presença de baixos valores de matéria orgânica, é de se esperar que, em ambiente savânico, antropizado, o teor de matéria orgânica seja ainda mais baixo. Reatto *et al.* (2008) apresentam dados de teor de carbono entre 0,2 – 0,6 % no horizonte Bw de latossolos vermelhos e entre 0,2 – 0,4 % para latossolos vermelho-amarelo.

Dessa forma, os processos de adsorção, no caso em estudo, devem apresentar um retardo na migração da pluma pouco influenciado pelos processos de adsorção. Baek *et al.* (2003) investigaram o efeito da sorção no transporte de benzeno em um aquífero arenoso, com 0,5% de matéria orgânica, obtendo um valor de aproximadamente 3×10^{-6} L/mg para o coeficiente de distribuição.

Nobre *et al.* (2008) atribuem aos postos revendedores de combustível *status* de importantes fontes potenciais de contaminantes orgânicos persistentes. Dessa forma, segundo os autores, há uma tendência de obrigatoriedade de adoção de programas de controle da migração da fase dissolvida nas legislações baseadas em risco à saúde humana. Os autores propuseram uma metodologia para mapeamento de risco para consumo de água subterrânea baseado na vulnerabilidade intrínseca do meio, na fonte de contaminação e nos agentes receptores da contaminação. Entre as fontes pontuais de contaminação identificadas pelos autores, os postos revendedores de combustível destacaram-se como importantes fontes nas áreas urbanas.

Duarte (2003) avaliou o risco de contaminação do solo por hidrocarbonetos no Distrito Federal. A proposta metodológica sugerida em seu trabalho utilizou, em um primeiro momento, critérios manuseados de maneira gráfica e cartográfica para determinação da vulnerabilidade da região à contaminação por hidrocarbonetos. Em seguida, são

aplicadas técnicas laboratoriais capazes de dar suporte aos critérios estabelecidos na primeira etapa. A área contemplada no presente estudo foi avaliada pela autora apresentando, segundo a metodologia proposta, risco pontual moderado/alto. Ainda, de acordo com a autora, um sério agravante relacionado às contaminações por postos de combustível é que o vazamento nem sempre é detectado prontamente, sendo a maioria dos vazamentos só detectada quando centenas de litros já foram despejadas no solo.

Santos (2009) aplicou duas metodologias de análise de risco ao estudo de caso aqui considerado, utilizando-se de dados obtidos junto ao órgão de meio ambiente do Distrito Federal. Em um dos métodos aplicados, a via de contaminação que mais contribuiu para o risco a saúde humana foi o consumo de água subterrânea a partir de um poço escavado. Em seu trabalho, foram ainda avaliadas outras vias de exposição como o contato dérmico com a água, a ingestão de alimentos e a inalação de benzeno. A exposição da população frente à contaminação elevou as estatísticas de risco, segundo a autora, para 22 casos adicionais de câncer em 100.000 habitantes.

As estimativas de Santos (2009) basearam-se no modelo desenvolvido no presente trabalho, porém, pelas características da metodologia aplicada pela autora, a determinação das concentrações de exposição considerou os dados de benzeno observados no poço cacimba utilizado para abastecimento, diferentemente do presente trabalho, que não considerou as concentrações observadas, em virtude das discrepâncias entre de valores para repetições de uma mesma amostra.

Entre os estudos obtidos junto ao órgão de meio ambiente do DF, desenvolvidos para os trabalhos de recuperação da área do presente caso, consta um modelo hidrológico computacional (Petrobrás, 2003a). Foi utilizado, nessa avaliação, o *software Visual MODFLOW*, porém o modelo desenvolvido utilizou-se de condições de estado estacionário e, para o transporte, considerou o contaminante como uma partícula, sem interações com o meio.

Os relatórios de remediação ambiental da área contaminada (Petrobrás, 2002) apresentavam as medidas de nível freático e a evolução mensal do volume de combustível recuperado. Para a recuperação do combustível, foi utilizado um sistema de bombas de baixa vazão acoplado a um sistema separador de água e óleo (SAO)

seguido de um filtro de carvão ativado. Conforme se extrai dos relatórios de remediação ambiental, apresentados pela distribuidora de combustível, no período de junho de 2002 a janeiro de 2003, após nove meses de operação, o volume total recuperado no sistema SAO foi de 1562 litros. Os dados de nível potenciométrico e a distribuição espacial da pluma de fase livre, presentes nos relatórios, subsidiaram o desenvolvimento do presente trabalho.

5 METODOLOGIA

No intuito de avaliar a dinâmica do transporte de hidrocarbonetos derivados do petróleo em uma área contaminada por gasolina, foi elaborado um modelo de fluxo subterrâneo para, a partir deste, simular o transporte do contaminante de interesse.

Dessa forma, foram utilizados dados referentes ao monitoramento da área contaminada do estudo de caso de Santos (2009), a fim de simular o vazamento de combustível ocorrido no local. A partir dos dados, foram desenvolvidas as etapas de elaboração de um modelo conceitual, estabelecendo-se as condições de contorno e condições iniciais para o modelo de fluxo e de transporte; seleção dos códigos computacionais para o modelo de fluxo e de transporte; calibração do modelo de fluxo; verificação do modelo, a partir de dados de campo e, por fim, a simulação de cenários possíveis para o transporte confrontando-os com dados de campo.

Os dados de entrada do modelo foram extraídos dos relatórios de remediação ambiental, obtidos junto ao órgão responsável pela fiscalização ambiental do Distrito Federal. Os dados extraídos dos relatórios para o monitoramento da área (Petrobrás, 2002; Petrobrás, 2003a; Petrobrás, 2003b) compreenderam sondagem dos perfis geológicos, condutividades hidráulicas das camadas, nível e localização de poços de monitoramento, concentração de benzeno nos poços de monitoramento e delimitação da pluma de LNAPL.

A série de dados utilizada na etapa de calibração foi extraída dos relatórios de remediação ambiental (Petrobrás, 2002) implementada na área de estudo. Foram selecionados, para o presente estudo, 44 poços de observação instalados na área. Plotando-se os linigramas dos níveis potenciométricos e observando-se eventuais ruídos na série de dados foi possível remover os erros grosseiros dos dados de entrada. Esse processo foi igualmente importante para a escolha de poços que sofreram menos influência direta dos bombeamentos na área de estudo. O sistema de bombeamento utilizado no processo de remediação apresenta baixa vazão; dessa forma espera-se pouca influência no rebaixamento do aquífero. A série selecionada compreendeu os meses de junho de 2002 a junho de 2003, totalizando 888 observações. Para efeito de

aquecimento do modelo de fluxo, a série de dados foi sucessivamente repetida totalizando 4 ciclos hidrológicos.

Como composto de interesse para a modelagem foi selecionado o benzeno nas simulações de transporte, confrontando os resultados com dados obtidos nos relatórios de remediação. Diferentes passos computacionais foram testados para se obter redução no esforço computacional no processo de calibração. Após os testes, adotou-se o período de 5 dias como passo computacional de tempo.

Além dos relatórios de remediação ambiental, foi consultado o estudo hidrogeológico da área (Petrobrás, 2003a). Desse estudo, extraíram-se informações sobre a disposição das camadas e suas características.

Outro importante documento consultado foi o relatório de diagnóstico ambiental (Petrobrás, 2003b), que apresenta estudos geofísicos delimitando o sistema de falhas existente na área, bem como a conformação da pluma de contaminação em diferentes meses.

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A área estudada compreende o entorno do sítio contaminado por gasolina em um posto revendedor de combustível localizado na Região Administrativa RA- V do Distrito Federal, próximo à cidade de Sobradinho. O posto está inserido na Zona Urbana Consolidada segundo o Plano de Desenvolvimento Territorial do Distrito Federal - PDOT 2009, tendo uma área de aproximadamente 2,4 ha. É classificado como classe três, conforme a Tabela de Classificação de Postos de Serviços Conforme o Ambiente em Torno (ABNT/ NBR 13786/01), devido à presença de poços com uso indiscriminado de água para consumo humano e operacional por residências e comércio. O posto localiza-se na bacia hidrográfica do rio São Bartolomeu no alto da sub-bacia do ribeirão Sobradinho, como mostra a Figura 5.1.

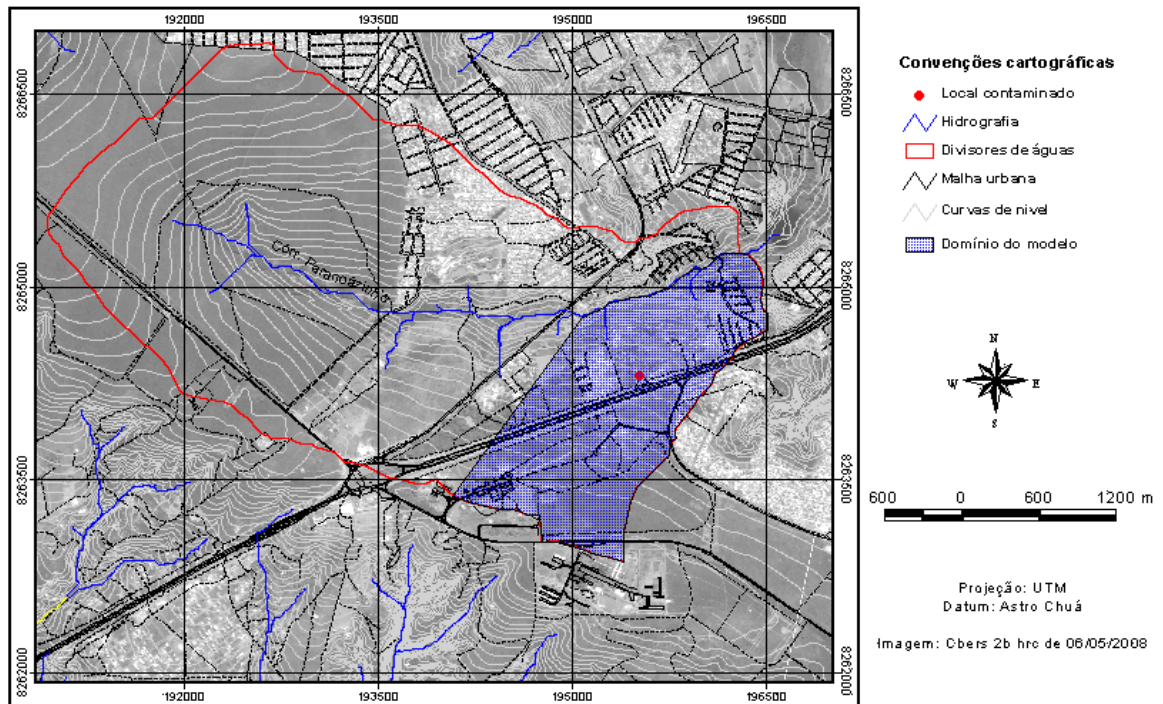


Figura 5.1 – Mapa de localização da área de estudo

5.2 SELEÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL

A seleção do código computacional deu-se de forma a contemplar os objetivos específicos almejados. A escolha do código foi baseada em revisão de literatura, procurando modelos cujos códigos fossem bem documentados e que melhor se adequassem ao caso estudado. Para o modelo de fluxo subterrâneo, foi utilizado o Modflow (Harbaugh, 2005) implementado na interface gráfica do *Software Visual MODFLOW v.4.3*. (Waterloo Hydrogeologic, 2005).

Além de possuir uma boa interface gráfica, o *Visual MODFLOW* apresenta diversos modelos de transporte, possibilitando ainda a integração com Sistemas de Informações Geográficas, facilitando assim a elaboração do modelo.

Para o transporte optou-se pelo MT3DMS, igualmente disponível no *software Visual MODFLOW*. O MT3DMS possibilita a simulação dos fenômenos de adsorção, dispersão e de decaimento, sendo assim, adequado ao objetivo proposto.

5.3 MODELO CONCEITUAL

Para a identificação das características hidrográficas na região de estudo, foram utilizadas as curvas de nível da CODEPLAN (1992), para a geração de um modelo digital de elevações (MDE) com auxílio do *software Arc View*. As curvas de nível encontram-se disponíveis em escala de 1:10000 com equidistância de 5 m. A partir do MDE procedeu-se a delimitação de rios, sub-bacias e bacias pela extensão HEC-GeoHMS do *Arc View*. Esse SIG foi então utilizado para auxiliar na delimitação das condições de contorno para o modelo de fluxo, bem como na definição do desenho da malha. A partir dos dados de sondagem, descritos nos relatórios, foi possível elaborar um arquivo *shape* com o número, a posição e as características das camadas do aquífero.

A partir do Sistema de Informações Geográficas (SIG) gerado posicionaram-se os poços de monitoramento, e as condições de contorno do modelo foram definidas. Os dados foram, então, importados para o Programa *Visual Modflow* para compor o modelo conceitual do problema (Figura 5.2).

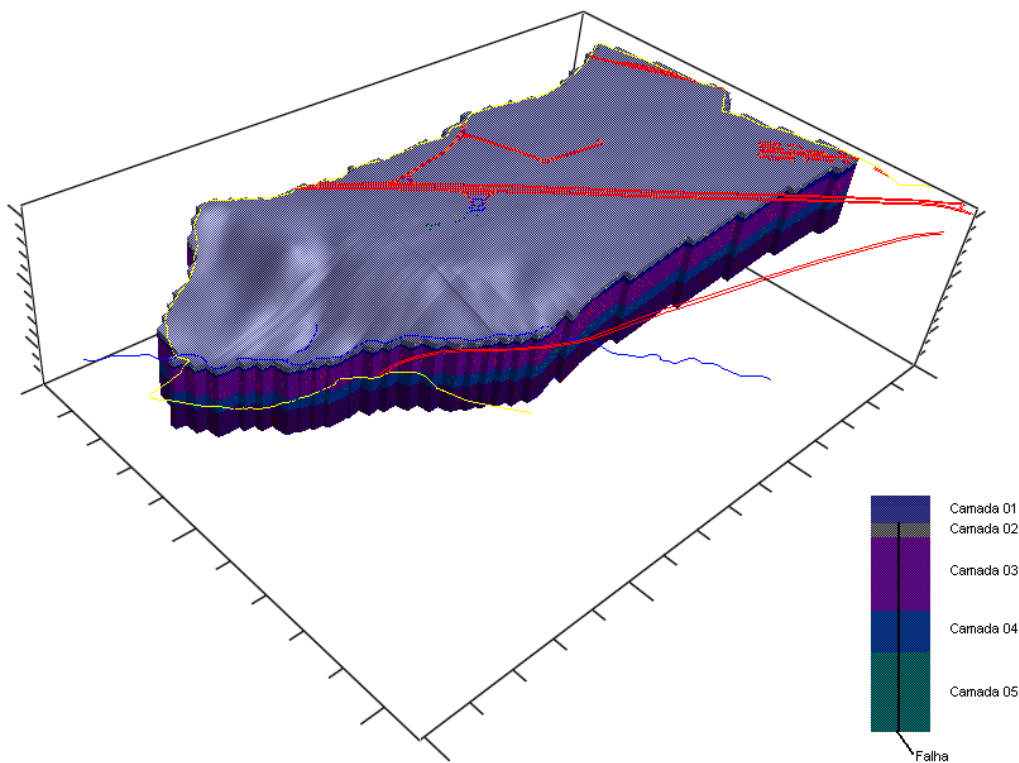


Figura 5.2 – Corte da área delimitada pelas condições de contorno do modelo conceitual adotado.

A malha de diferenças finitas utilizada foi composta por 127 linhas e 136 colunas. Como o domínio das condições de contorno abrange uma área distante da região de interesse, realizou-se o refinamento da malha apenas no entorno do posto de combustível (círculo vermelho na figura 5.3), com células de 5,8m no sentido do eixo “x” e de 4,3m no sentido do eixo “y”, reduzindo, assim o tempo de processamento. O critério de refinamento da malha foi a individualização dos poços de observação em cada célula bem como a melhor discretização da pluma de LNAPL.

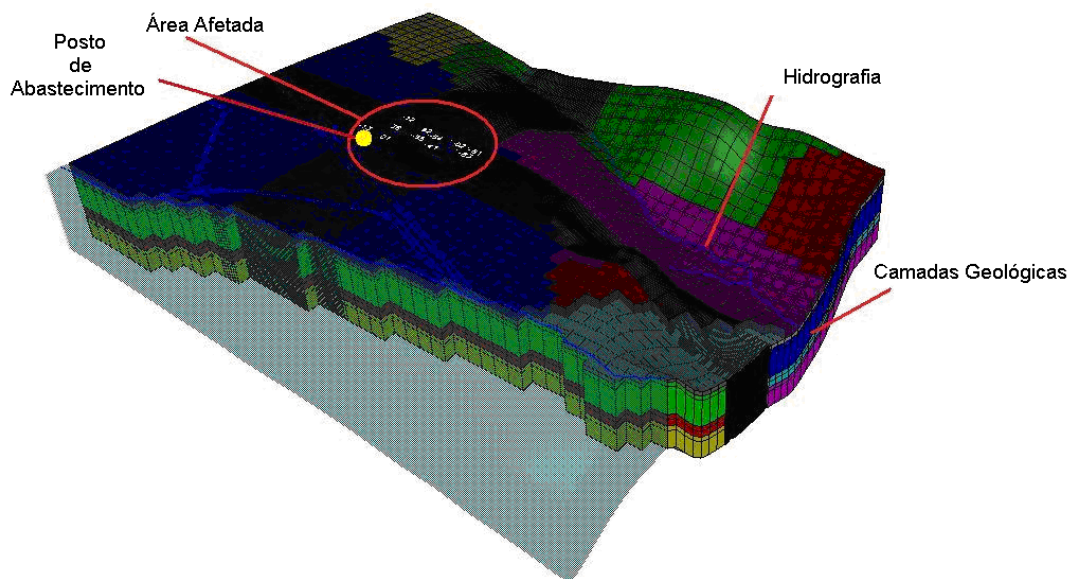


Figura 5.3 – Malha de diferenças finitas para o modelo conceitual da área de estudo, com refinamento no entorno do posto.

5.3.1 Delimitação da condição contorno para o modelo de fluxo.

Para a definição das condições de contorno do modelo de fluxo optou-se por adotar a condição de Neumann na região periférica do modelo. Assume-se que o fluxo subterrâneo nos divisores de água que delimitam a sub-bacia onde localiza-se a área em estudo é nulo, sem ganho ou perda de água através dos divisores superficiais da bacia. Outra condição adotada na área de estudo foi a condição de Dirichlet, em que o valor da carga nos rios foi considerada conhecida. O produto do processamento da extensão HEC-GeoHMS do *Arc View*, divisor de águas da bacia, bem como hidrografia, encontra-se na Figura 5.4.

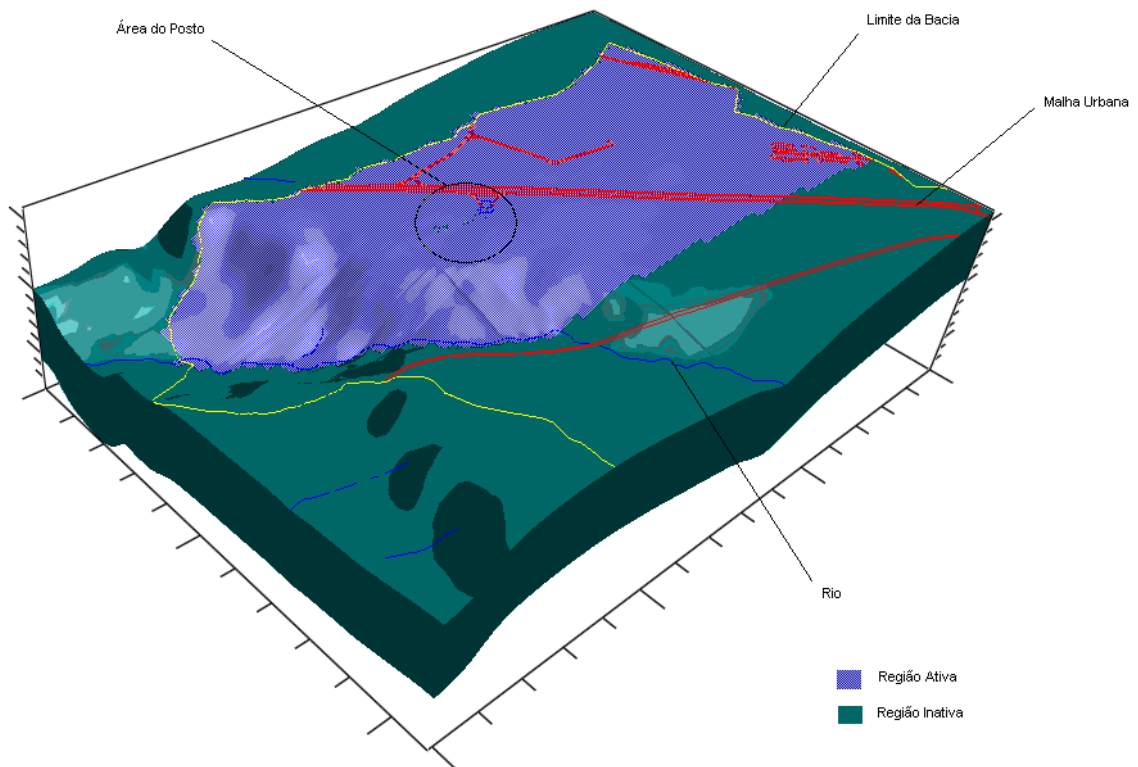


Figura 5.4 – Condições de contorno adotadas no modelo de fluxo.

Além das condições de contorno anteriormente citadas, foi estimada a condição de recarga do aquífero para o modelo conceitual, com as taxas de recarga determinadas por calibração automática para períodos de 5 dias, no qual a recarga é considerada constante.

5.3.3 Delimitação das condições de contorno para o modelo de transporte.

Para as condições de contorno do modelo de transporte, foram utilizadas as delimitações das plumas de fase livre para os meses de junho, agosto, setembro e novembro, conforme Figura 5.5, obtidas a partir dos relatórios de diagnóstico ambiental (Petrobrás, 2003b). A figura aponta ainda o sentido dos lineamentos estruturais que foram introduzidos no modelo, com base nos estudos geológicos apresentados nesse relatório.

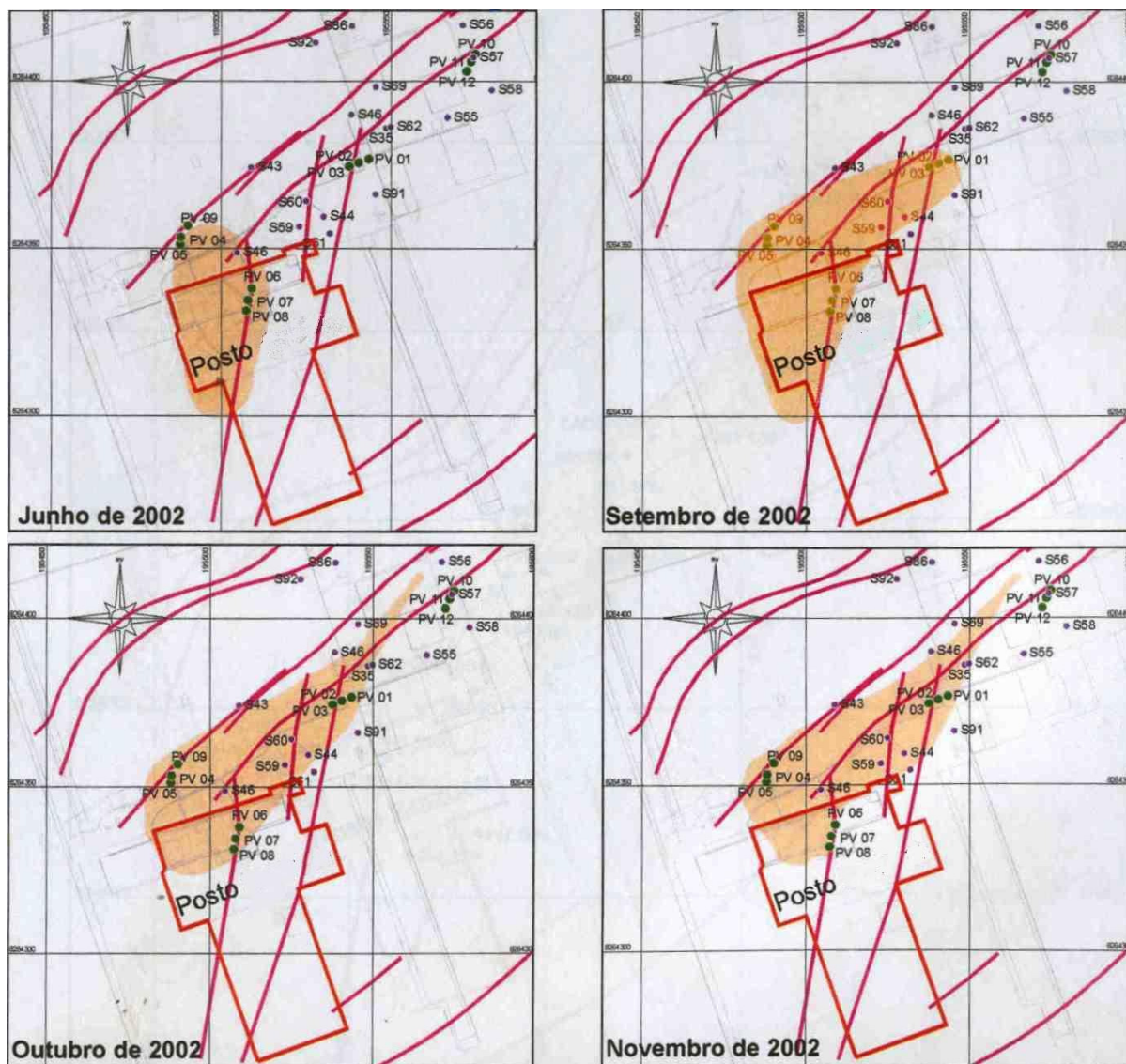


Figura 5.5 – Delimitação da pluma de NAPL ao longo do tempo, em laranja; e dos lineamentos estruturais, em vermelho.

Fonte: Petrobrás, (2003b)

Entre os compostos BTEX, o benzeno apresenta maior solubilidade em água, além do que oferece maiores e mais graves efeitos adversos à saúde humana, conforme destaca Santos (2009). Dessa forma, para a modelagem, tal composto foi empregado como contaminante de interesse.

Foi utilizada a condição de Neumann considerando-se que a pluma de fase dissolvida, no entorno imediato da pluma de fase livre, encontra-se em equilíbrio químico com concentração constante. A concentração de benzeno na interface de equilíbrio foi calculada levando-se em consideração a fração de benzeno na mistura (gasolina) bem

como o efeito da co-solvência pela adição de etanol. Considerou-se, para os cálculos, a composição da gasolina, conforme é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Fração molar de alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos presentes na gasolina comercial brasileira.

Composto	Fração molar
Benzeno	0,0063
Tolueno	0,0341
<i>m,p</i> -Xileno	0,0359
<i>o</i> -Xileno	0,0141

Adaptado de Corseuil e Fernandes., 1999.

Para a determinação da concentração de equilíbrio na presença do etanol, aplicou-se a expressão matemática indicada em Yalkowsky e Roseman, (2004) *apud* Corseuil e Fernandes (1999).

$$\log S_m = \log(s * x) + \beta * f_c \quad (5.1)$$

Em que:

S_m - solubilidade do benzeno na interface (condição de contorno), (ML⁻³);

s - solubilidade do benzeno em água (ML⁻³);

x - fração molar do benzeno na gasolina (adimensional);

β - fator de co-solvência (adimensional);

f_c - fração volumétrica do etanol (adimensional);

A partir dos dados experimentais de Corseuil e Fernandes (1999), foi possível ajustar a equação (5.1), utilizando o método dos mínimos quadrados, obtendo-se o fator de co-solvência de 1,92 para o benzeno. Isso possibilitou a determinação da condição de contorno para a concentração de benzeno.

$$\log S_m = \log(s * x) + \beta * f_c \quad (5.2)$$

$$\log S_m = \log(1,757 * 0,0063) + 1,92 * 0,2 \quad (5.3)$$

$$S_m = 26,91 \text{mgL}^{-1} \quad (5.4)$$

A Figura 5.6 apresenta os dados experimentais obtidos por Corseuil e Fernandes (1999). Os pontos em azul correspondem aos valores experimentais obtidos pelos

autores em um sistema gasolina-etanol-água. Os pontos em vermelho foram obtidos a partir da extrapolação da curva em função fator de co-solvência obtido a partir dos dados experimentais, e correspondem a uma concentração de $26,9 \text{ mgL}^{-1}$ para uma fração de etanol de 20% e de $32,1 \text{ mgL}^{-1}$ para uma fração de etanol de 24%.

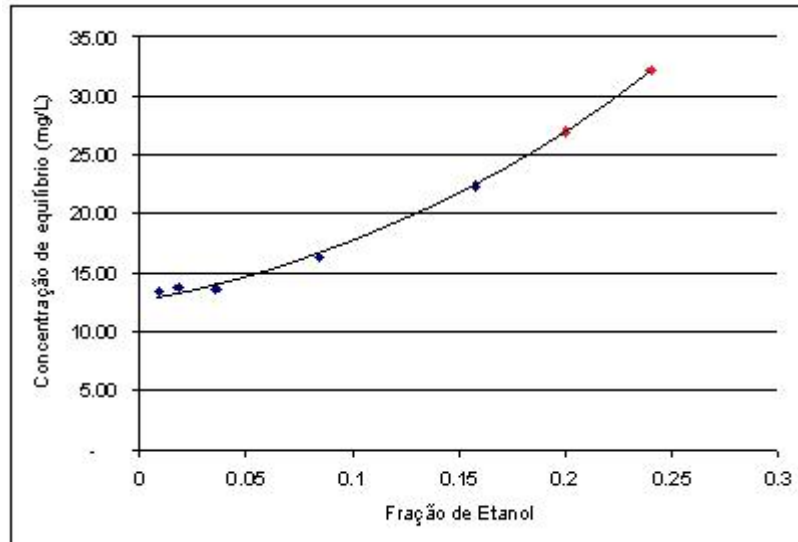


Figura 5.6 – Influência da fração de etanol na solubilidade do benzeno em água. Adaptado de Corseuil e Fernandes (1999).

Para a cinética do benzeno no aquífero, foi adotado o valor de coeficiente de decaimento de primeira ordem sugerido por Corseuil *et al.* (2002) para gasolina acrescida de 24 % de etanol, em que $\lambda = 0,69 \text{ dia}^{-1}$. O parâmetro utilizado para o fator de retardo da equação foi o coeficiente de distribuição (Kd) adotado por Baek *et al.* (2003); por se tratar de ambiente com pouca matéria orgânica, o Kd adotado foi de 3×10^{-6} . Com relação aos parâmetros de dispersão, foram adotadas as clássicas relações entre α_l e a distância da fonte, de forma que os valores utilizados para as dispersividades longitudinal, transversal e vertical foram: $\alpha_l=10\text{m}$; $\alpha_t/\alpha_l=0,1$ e $\alpha_v/\alpha_l=0,01$.

5.3.3 Condições iniciais do modelo de fluxo

Os dados do relatório de caracterização hidrogeológica (Petrobrás, 2003a) da área sugerem 11 camadas distintas e suas respectivas condutividades hidráulicas, conforme é apresentada na Tabela 5.2. Porém, para reduzir a complexidade do modelo, diminuindo assim o esforço computacional de calibração, foi proposta a

redução para apenas 5 camadas com valores iniciais de condutividade hidráulica conforme apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Condutividades hidráulicas adotadas no modelo conceitual.

Dados do Relatório				Valores utilizados		
Camada	Litotipo	K _{x,y} (m/dia)	K _z (m/dia)	Camada	K _{x,y} (m/dia)	K _z (m/dia)
P1 (8m)	Camada de solo de cobertura	1,46	1,46x10 ⁻¹	1 (8m)	1,46	1,46
Q ₃ 1 (4 m)	Quartzito muito alterado (areia inconsolidada)	4,32	4,32 x10 ⁻¹	2 (4m)	4,32	4,32 x10 ⁻¹
Q ₃ 2 (8 m)	Quartzito mediamente alterado	1,72 x10 ⁻¹	1,72 x10 ⁻¹	3 (38m)	1,1 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻²
Q ₃ 3 (20m)	Quartzito com alto grau de fraturamento	1,12 x10 ⁻¹	1,12 x10 ⁻²			
Q ₃ 4 (10m)	Quartzito com grau médio de fraturamento	6,91 x10 ⁻²	6,91 x10 ⁻³			
Q ₃ 5 (15m)	Quartzito com baixo grau de fraturamento	1,12 x10 ⁻²	1,12 x10 ⁻³	4 (20m)	1,0 x10 ⁻²	1,0x10 ⁻³
Q ₃ 6 (5m)	Camada de argila interposta ao quartzito	7,77 x10 ⁻³	7,77 x10 ⁻⁴			
R ₃ 1 (40m)	Metarritmito arenoso pouco fraturado	2,59 x10 ⁻³	2,59 x10 ⁻⁴	5 (40m)	2,6 x10 ⁻³	2,6 x10 ⁻⁴
R ₃ 2 (15m)	Metarritmito arenoso mediamente fraturado	4,32 x10 ⁻³	4,32 x10 ⁻⁴	Camada Impermeável		
R ₃ 3 (15m)	Metarritmito arenoso muito fraturado	2,59 x10 ⁻²	2,59 x10 ⁻³			
A (60m)	Ardósia	7,77 x10 ⁻⁴	7,77 x10 ⁻⁵			

A calibração automática pelo PEST não permite que existam células a serem calibradas fora do lençol freático. Assim, no sentido de evitar problemas na calibração, adotou-se, inicialmente, todo o perfil saturado. Embora isso não represente a situação real, diminui a possibilidade de inativação de células com dados observados, durante o início do processo de calibração e não influencia na simulação posterior, pois a situação considerada é utilizada apenas para a calibração, sendo corrigida para o processo de simulação, quando as condições próximas às reais são alcançadas pela utilização de um período de aquecimento do modelo.

5.3.4 Tempo inicial do modelo de transporte

A partir dos dados calibrados de fluxo, foi possível determinar o gradiente com o qual ocorreu a migração da pluma de fase livre mês a mês. Uma vez conhecidos os

potenciais hidráulicos responsáveis pela migração, bem como as propriedades físicas do fluido (gasolina), é possível estimar o tempo inicial para o modelo de transporte, pelo cálculo inverso a partir da conformação da pluma no mês de junho de 2002 e da equação (5.5), segundo segue:

$$q = -\left(\frac{k_{nw}kg}{\nu}\right)\frac{\partial H}{\partial L} \quad (5.5)$$

q - velocidade de Darcy (LT^{-1});

H - potencial hidráulico (L);

L - distância (L);

k - permeabilidade intrínseca (LT^{-1});

k_{nw} - permeabilidade relativa da fase não-aquosa (adimensional);

ρ - massa específica (ML^{-3});

ν - viscosidade dinâmica (M^2T^{-1});

g - aceleração da gravidade (LT^{-2}).

Para aplicação da equação (5.5), assumiu-se que a fase sobrenadante do LNAPL encontra-se sujeita ao gradiente proporcionado pela superfície freática. Dessa forma, determina-se a velocidade de migração, adequando a referida equação para um sistema bifásico, gasolina/água.

5.4 CALIBRAÇÃO DO MODELO

A calibração do modelo foi realizada utilizando o *software* PEST (Doherty, 2004), que estima os parâmetros pelo método dos mínimos quadrados. Para a calibração, utilizou-se, na função objetivo, parte da série de dados de nível piezométrico, obtidos a partir dos dados dos relatórios (26 poços de observação). Foram submetidos à calibração a condição de contorno de recarga, discretizada em períodos de 5 dias, as condutividades hidráulicas das diferentes camadas, bem como o armazenamento específico dessas camadas, totalizando 120 variáveis a serem calibradas. Por se tratar de um modelo em três dimensões, as camadas foram consideradas anisotrópicas em termos de condutividade.

Para calibração do modelo de transporte de contaminantes, assim como na etapa de calibração de fluxo, são necessários valores observados em campo para nortear o processo de calibração. Todavia, da análise dos dados de concentração de benzeno na área de estudo, ressalta-se a forte discordância apresentada pela mesma amostra encaminhada para diferentes laboratórios. A Tabela 5.3 aponta alguns valores obtidos a partir dos relatórios, onde foi admitido o valor do limite de detecção para os resultados que apresentaram valores abaixo do limite de detecção (nd), e a discordância foi calculada tomando como referência o maior valor de cada amostra, tornando a análise mais conservadora.

Tabela 5.3 – Discordância entre os valores de concentração de benzeno.

Ponto	Lab-1(µg/l)	Lab-2 (µg/l)	Discordância (%)
S-03	503.5	670	24.9
S-04	2.53	nd	60.5
S-05	1430.1	1200	16.1
S-08	4.79	5	4.2
S-10	45.5	88	48.3
S-30	565.1	960	41.1
S-35	1110.36	640	42.4
S-37	805.5	24	97.0
S-42	1177.53	nd	99.9
S-43	1953.59	1400	28.3
S-45	15869.55	8600	45.8
S-47	102.73	nd	99.0
S-48	1238.79	780	37.0
S-50	200.98	nd	99.5
S-51	820.92	nd	99.9
S-52	91.39	8	91.2
S-55	102.2	12	88.3
S-56	49.2	4200	98.8
S-58	5169.5	nd	100
S-60	70.5	7700	99.1
S-61	11907.3	10	99.9
S-62	249.6	7500	96.7
S-66	6140.1	nd	100.0
S-67	2.1	160	98.7
S-68	504.3	2400	79.0
S-69	6403.9	5100	20.4
S-73	23.5	15	36.2
S-76	154.3	130	15.7
S-79	1.1	730	99.8
S-84	276.6	220	20.5
S-85	147	nd	99.3
S-86	4	1	75.0
S-88	41.3	46	10.2
S-91	1.1	4	72.5

nd – não detectado para um limite de detecção de 1µg/l

As incertezas com relação às concentrações de benzeno observadas em campo apontam para a questão da qualidade dos dados utilizados em estudos de modelagem. Devido à falta de confiabilidade das concentrações observadas de benzeno a aplicação de esforços para calibração do modelo de transporte não se demonstrou coerente, uma vez que os resultados da calibração seriam, sobremaneira, comprometidos. Dessa forma, aplicou-se a simulação baseada em valores da literatura para os parâmetros de regem o transporte, buscando-se parâmetros condizentes com a situação observada.

Dessa forma considerou-se um cenário provável simulado a partir do emprego dos seguintes dados: dispersividade longitudinal ($\alpha_l=10m$) (Fetter, 1992); relação entre a dispersividade transversal e longitudinal ($\alpha_t/ \alpha_l=0,1$) (Fetter, 1992); relação entre a dispersividade vertical e longitudinal ($\alpha_v/ \alpha_l=0,01$) (Fetter, 1992); coeficiente de distribuição ($K_d = 3 \times 10^{-6}$) (Baek *et al.*, 2003) e, por fim, o coeficiente de decaimento ($\lambda = 0,69$) (Corseuil *et al.* 2002).

A fim de avaliar a variação do modelo frente à alteração dos parâmetros, procedeu-se à análise de sensibilidade submetendo cada parâmetro, individualmente, a uma variação de 25, 50, 125 e 150%. Foi empregado, na análise da resposta, o tempo decorrido até uma concentração de 0,005 mg/l no ponto de interesse, consistente em um poço escavado utilizado para abastecimento humano. O valor escolhido é o valor máximo permitido para consumo humano, segundo a Portaria 518 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004). Além do tempo decorrido até o alcance do limite máximo permitido, a resposta frente à variação dos parâmetros foi igualmente avaliada em função da concentração máxima de benzeno no ponto de interesse.

Embora possam ser incluídos na sua função objetivo do PEST valores observados de concentração de contaminantes ao longo do tempo, a calibração automática proposta pelo programa não é adequada para essa finalidade, uma vez que o *software* não utiliza os parâmetros de transporte, dispersão, sorção, decaimento, entre outros, para minimizar a função objetivo sendo, portanto, uma calibração parcial.

5.5 VERIFICAÇÃO DO MODELO DE FLUXO

Para a verificação do modelo, foram empregados dados dos 16 poços não utilizados na etapa de calibração a fim de se verificar a capacidade do modelo calibrado em reproduzir os dados de campo. Para se verificar tal capacidade, empregou-se análise de correlação entre os dados de nível freático observados em campo e os resultados previstos pelo modelo. Procedeu-se, ainda, a análise da aderência individual dos linigramas observados e calculados, de cada poço, pelo índice de Nash e Sutcliffe.

6 RESULTADOS

6.1 RESULTADOS DE FLUXO

A Figura 6.1 apresenta a superfície potenciométrica gerada pelo modelo calibrado para o tempo de simulação 1095 dias. Observa-se o sentido do fluxo como predominante de sudoeste para nordeste. Observa-se, ainda, a delimitação das condições de contorno do modelo: ao norte pelo córrego Paranoazinho; e, nos demais contornos, pelos divisores de água.

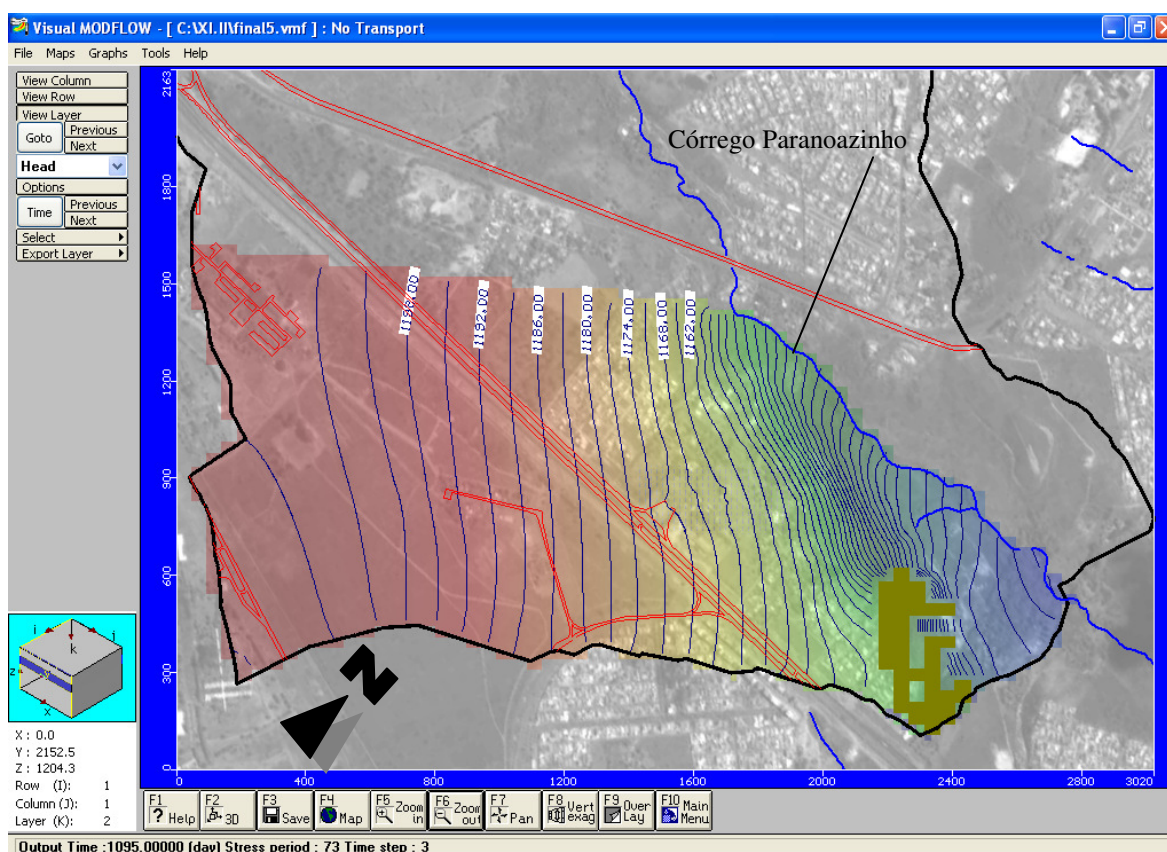


Figura 6.1 – Superfície equipotencial do modelo calibrado, onde os valores apresentados correspondem às cargas em metros.

Os valores dos parâmetros do aquífero obtidos após calibração são apresentados na Tabela 6.1. Observa-se que, apenas na camada 5, atribuída ao metarritmito arenoso, não houve uma substancial alteração com relação aos valores iniciais do modelo, determinados em ensaios de campo. Os valores da condutividade hidráulica atribuídos às falhas apresentam-se bastante elevados, no limite máximo da faixa descrita em literatura. Durante o processo de calibração foi possível constatar a forte influência da representação desses sistemas de falhas para o ajuste do modelo, sendo essa feição dominante para um desempenho satisfatório do modelo de fluxo. A esta caracterização,

pode-se atribuir a incertezas do modelo conceitual representativo mesmo de uma região de dimensões bastante reduzidas, uma vez que a área modelada é de 265 ha, porém os dados encontram-se concentrados em aproximadamente 2,8 ha, acompanhando a região das falhas.

Tabela 6.1 – Parâmetro do aquífero após calibração.

Camada	Valores calibrados			
	Sy	Kx (m/dia)	Ky (m/dia)	Kz (m/dia)
1 (8m)	0.018	4,35	1,51	0,14
2 (4m)	0.47	2,08	4,46	5,05
3 (38m)	0.014	$5,7 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-2}$
4 (20m)	0.012	$8,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$
5 (40m)	0.005	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$
Falha	-	93,3	82,1	12,46

Após a etapa de calibração, obteve-se uma recarga estimada de 438,6 mm/ano para a área modelada, o que corresponde a aproximadamente 33,5 % da precipitação referente ao período estudado, segundo dados referentes à estação nº 1547010 do Sistema de Informações Hidrológicas Hidroweb.

Com relação à calibração do modelo, após a exclusão do período de aquecimento, observa-se um bom ajuste linear entre os valores observados em campo e calculados pelo modelo para o nível piezométrico dos poços utilizados na calibração. A análise de correlação indicou um coeficiente de correlação de Pearson de 0,975, conforme apresenta a Figura 6.2, com coeficiente de reta de 1,0805, bastante próximo da unidade. O resíduo médio absoluto obtido, ou seja, a média do módulo dos resíduos, foi de 0,397m.

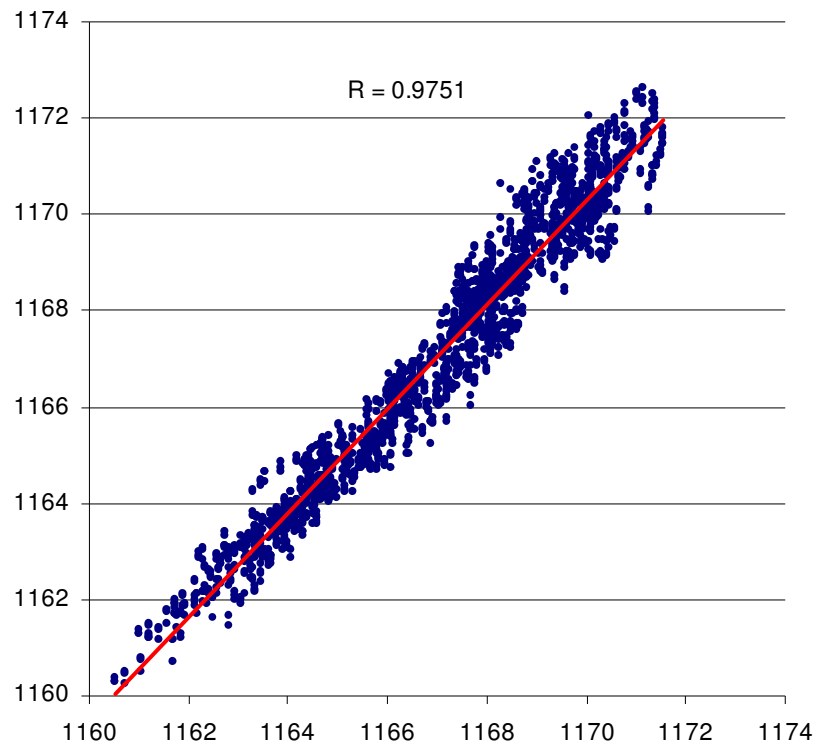


Figura 6.2 – Gráfico de valores observados x calculados para os pontos de observação utilizados na etapa de calibração.

Com relação à distribuição espacial dos resíduos, na fase de calibração, obteve-se uma forma gaussiana, conforme aponta a Figura 6.3. Para a distribuição, observou-se valor máximo de 2,32 m e mínimo de -1,67 com uma média de 0,058 m.

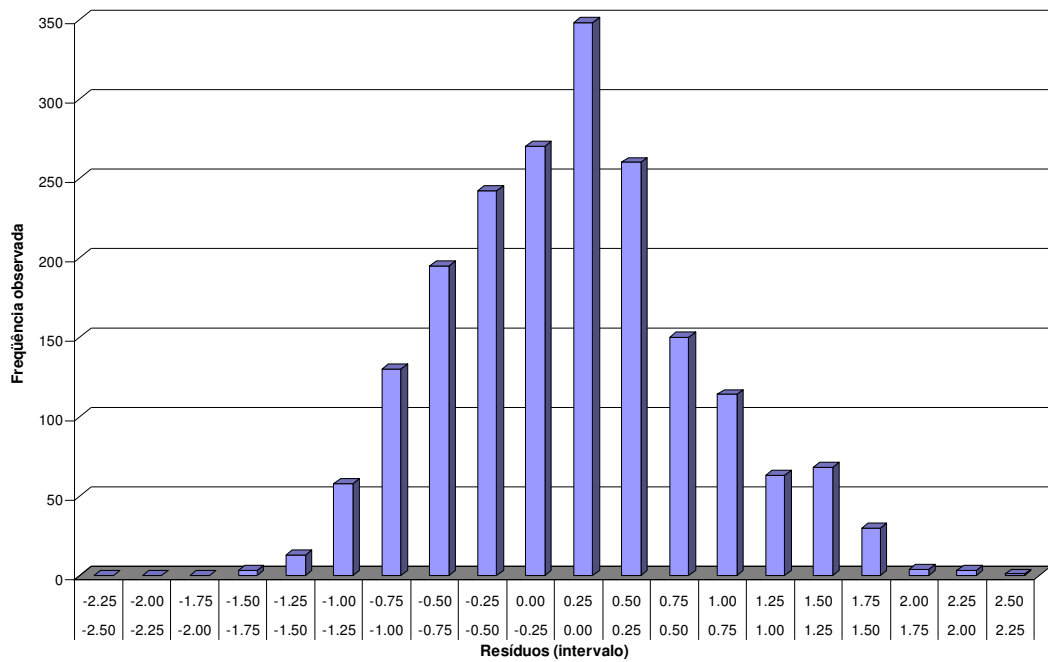


Figura 6.3 – Histograma de resíduos dos dados de calibração

O comportamento individual dos poços de observação foi avaliado pelo índice de Nash e Sutcliffe que compara a eficiência do modelo em reproduzir os resultados com o termo “no-skill”, ou seja, a hipótese da média dos valores observados ser melhor representativa que o modelo. A Figura 6.4 apresenta a distribuição de frequências percentuais para os índices de eficiência dos diversos poços de observação.

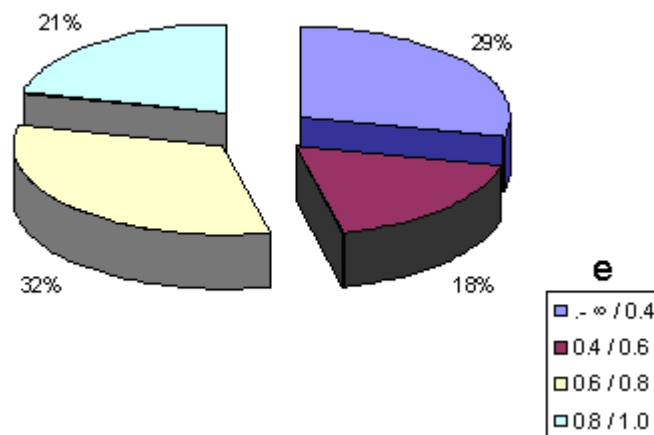


Figura 6.4 – Distribuição percentual dos índices de eficiência dos dados de calibração.

Observa-se que os resultados insatisfatórios correspondem a 29% dos poços utilizados na etapa de calibração. Todavia, deve-se ressaltar a possibilidade de erros de campo

transferidos para a série de dados, além de alterações nas cotas levantadas pela CODEPLAN (1992).

Observando o comportamento de alguns poços, destaca-se o deslocamento entre as curvas observadas e calculadas, porém, preservando formas bastante similares, conforme se observa na Figura 6.5, mais especificamente nos poços, S-02, S-31, S-36, S-48, S-51, S-53, S-81 e S-91. Uma possibilidade para tal fenômeno é a de existência de erro no levantamento altimétrico inicial onde foram determinadas as cotas referentes a cada poço. A precisão do valor da elevação no ponto de medição é citada por Anderson e Woesner (1991) como uma das possíveis fontes de erro na medida de nível. Tais erros podem ser transferidos para a série de dados de nível piezométricos observados, gerando o deslocamento vertical e constante entre as curvas.

A etapa de calibração do modelo de fluxo foi a de maior consumo de tempo, devido à complexidade do sistema, ao grande número de variáveis e à limitação computacional. O tempo gasto na execução dos primeiros modelos conceituais propostos era de aproximadamente 30 minutos utilizando-se um processador Intel Core 2 Duo com 2.8 GHz. Posteriormente, com proposições de modificação do modelo conceitual, chegou-se a uma configuração de malha e de períodos de recarga que possibilitaram a redução desse tempo para aproximadamente 7 minutos e meio. Porém, ainda assim, para uma iteração no processo de minimização da função objetivo, era necessário executar o modelo 120 vezes. Ressalta-se que, embora empregado um *software* de calibração automática, a sensibilidade do modelador e as necessárias interferências fazem a etapa de calibração um processo que exige bastante interação entre o usuário e a interface computacional.

Para as condições de velocidade e configuração de malha o número de Courant para as células da região de interesse apresentou um valor médio de 0,89 e o número de Peclet, para a mesma região, valor médio de 0,59. Com isso pode-se esperar baixa dispersão numérica tanto para o modelo de fluxo quanto para o modelo de transporte, conforme apontado por Spitz e Moreno (1996). Em virtude das velocidades mais elevadas nas células interceptadas pelo sistema de falhas os valores do número de Courant, bem como do número de Peclet, apresentaram-se acima dos recomendados para manutenção

da estabilidade numérica em algumas células. Como não ocorreu instabilidade na simulação isso não foi corrigido. Em estudos posteriores, pode ser interessante verificar se ocorreu dispersão numérica.

A Figura 6.5 apresenta os resultados calculados (linha preta) e observados (linha vermelha), sem a fase de aquecimento do modelo. Destacam-se, apenas no primeiro período, os valores observados, uma vez que os demais períodos na série calculada foram gerados por repetição da série observada.

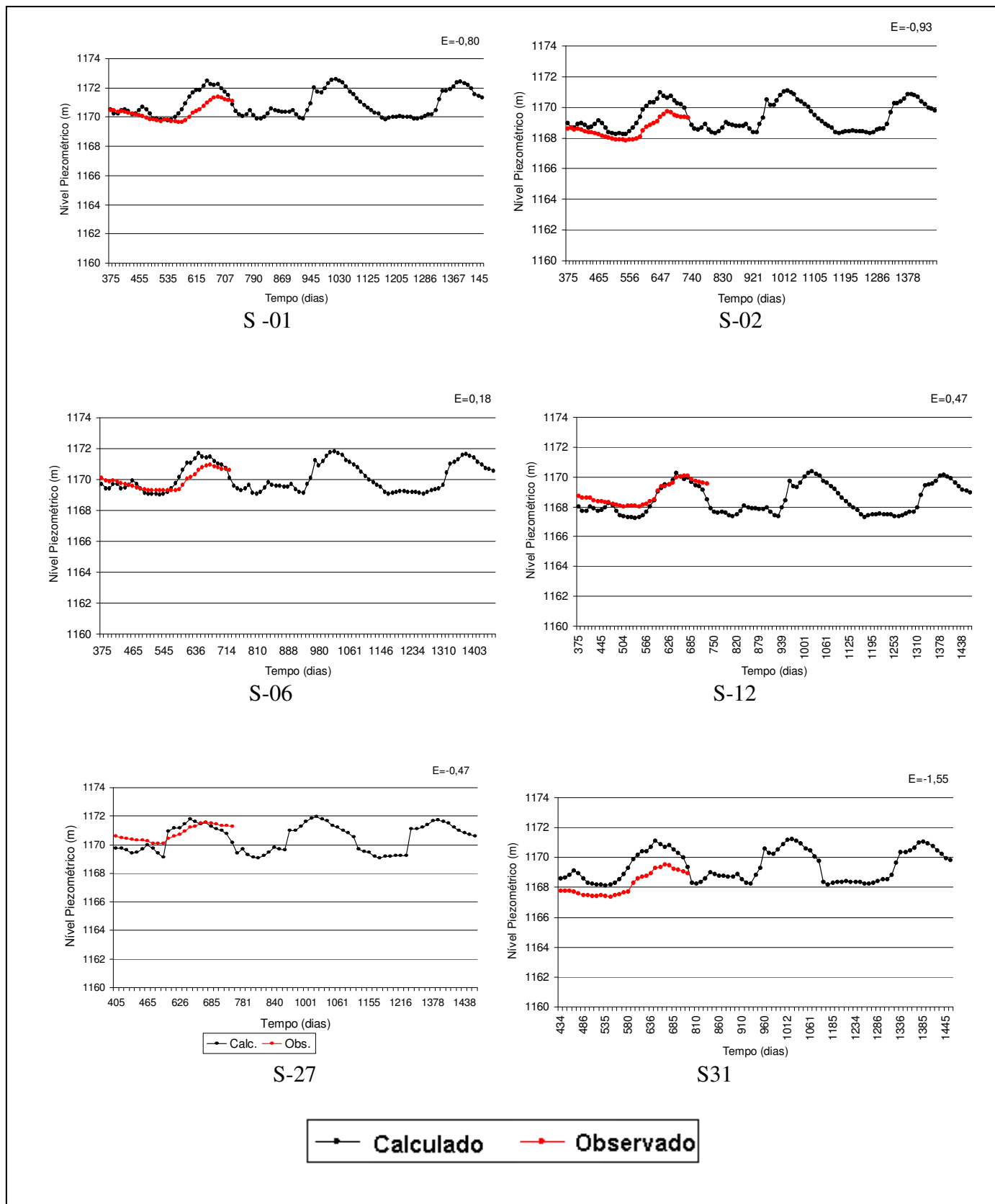


Figura 6.5 – Valores observados e calculados na etapa de calibração.

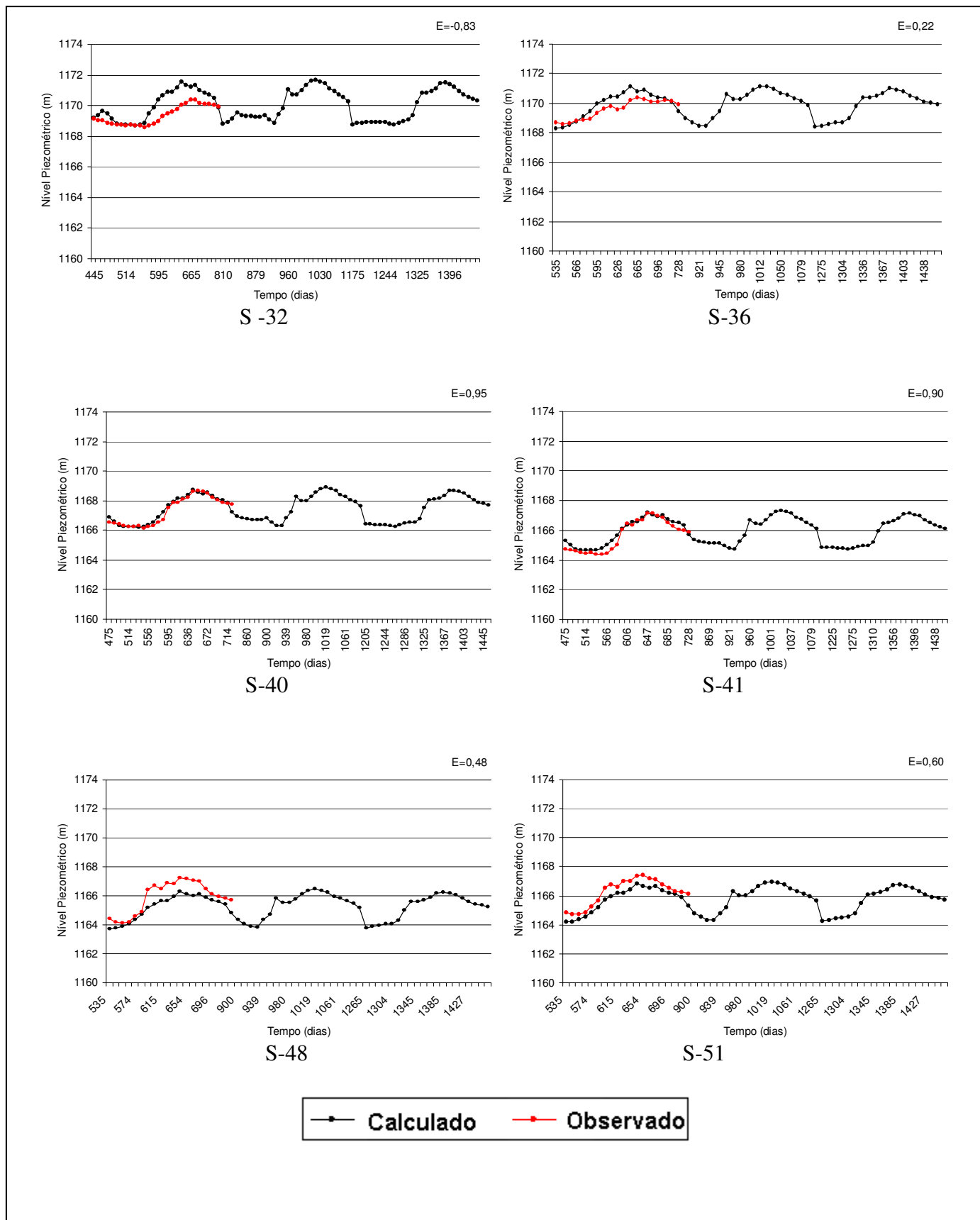


Figura 6.5 – Continuação...

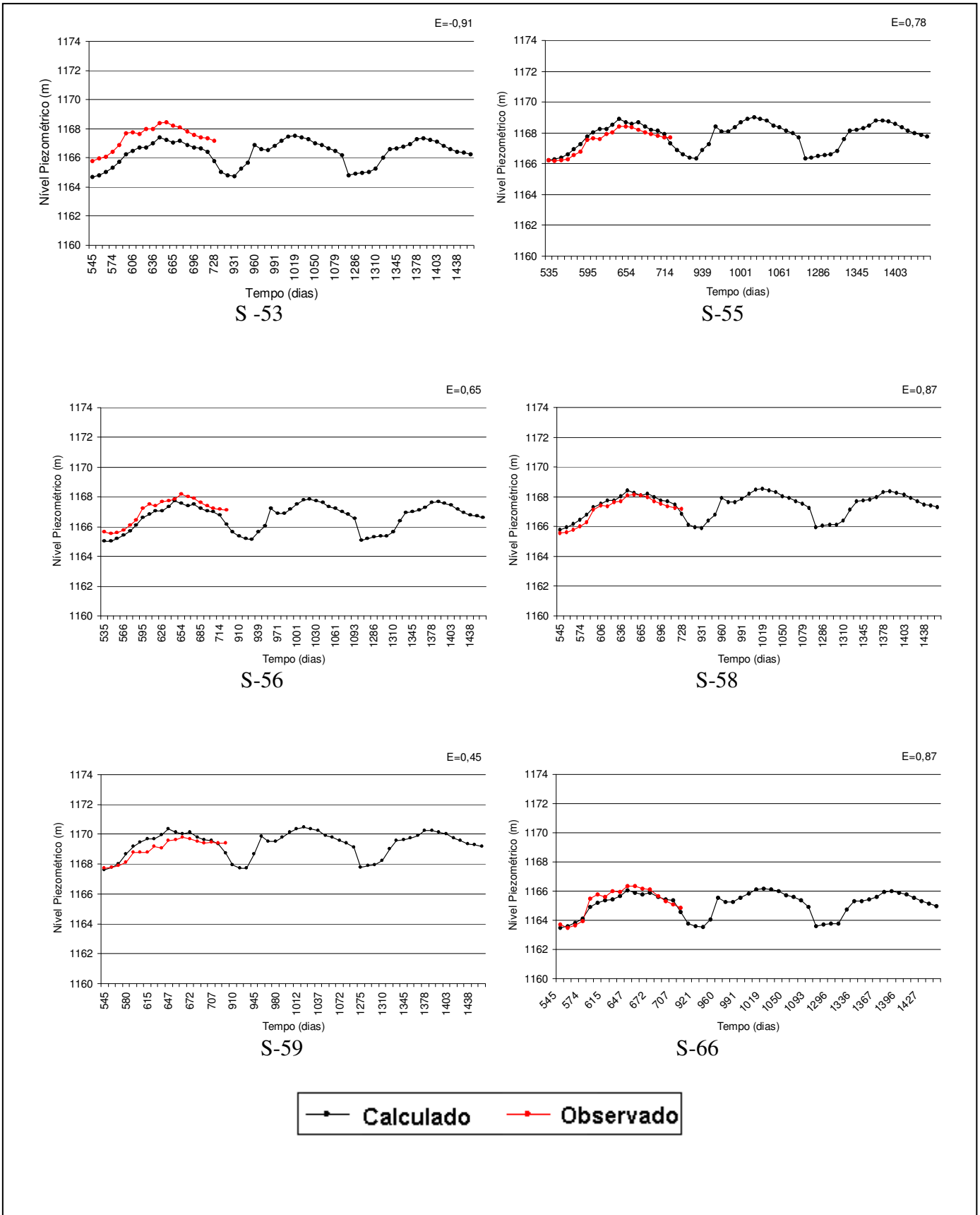
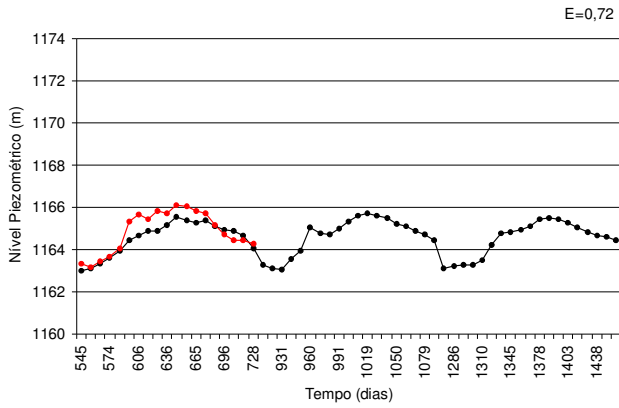
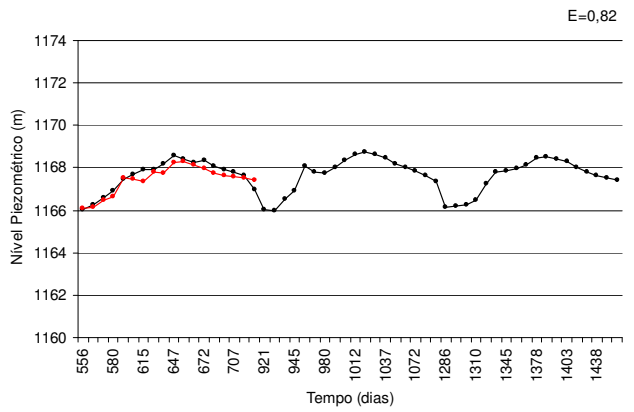


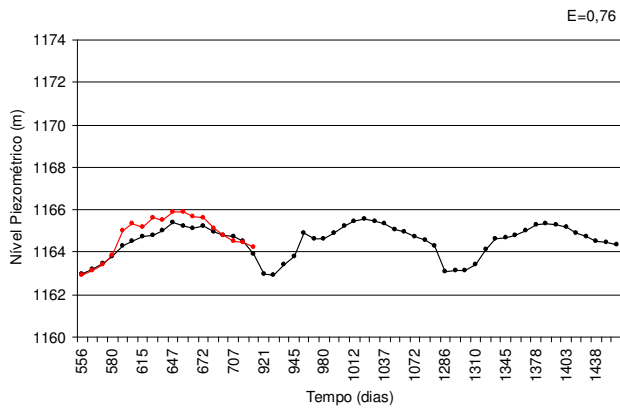
Figura 6.5 – Continuação...



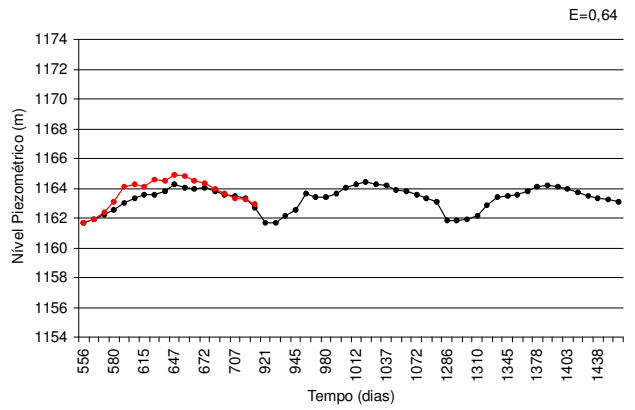
S-68



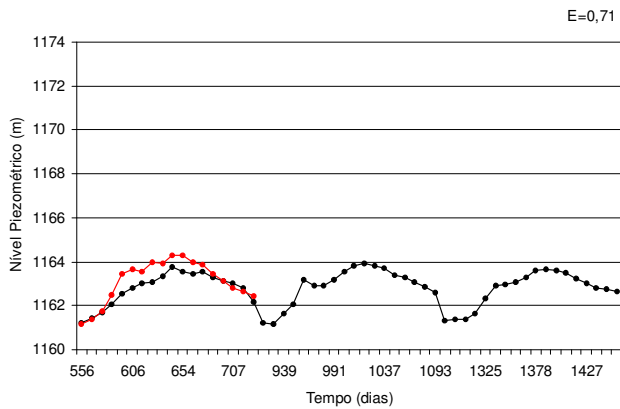
S-69



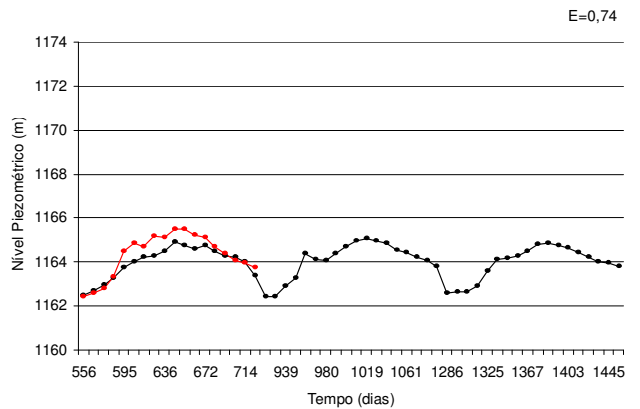
S-70



S-73



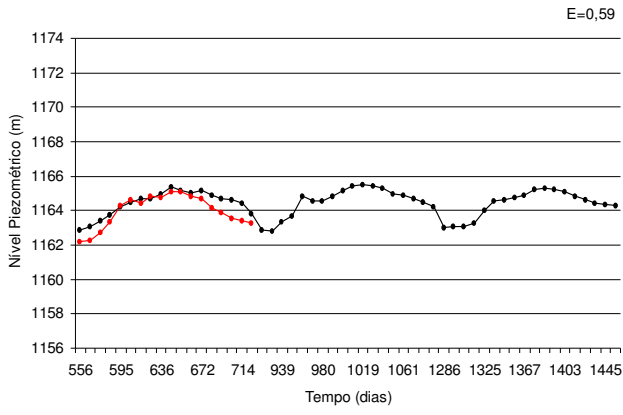
S-74



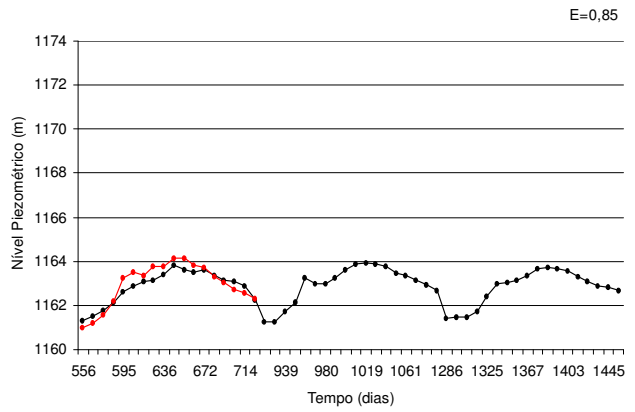
S-77

—●— Calculado —●— Observado

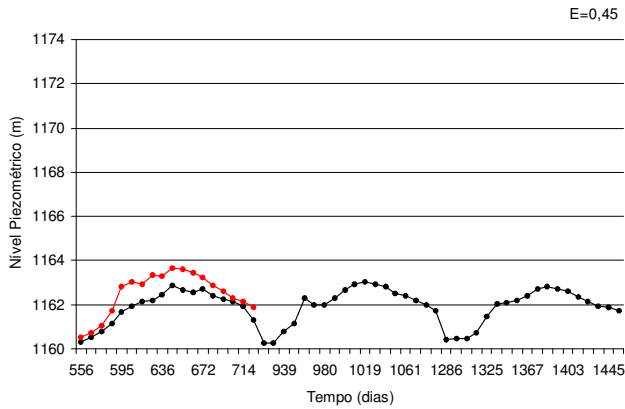
Figura 6.5 – Continuação...



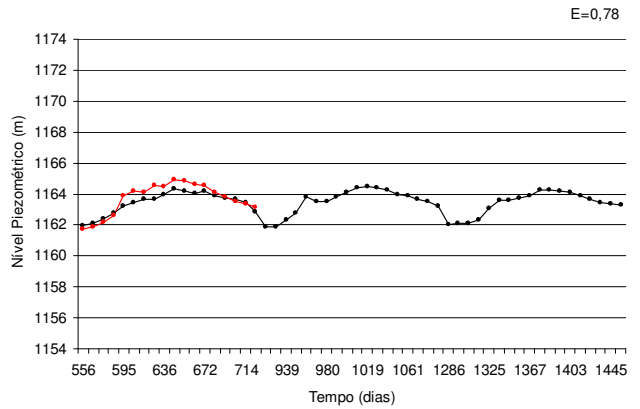
S-79



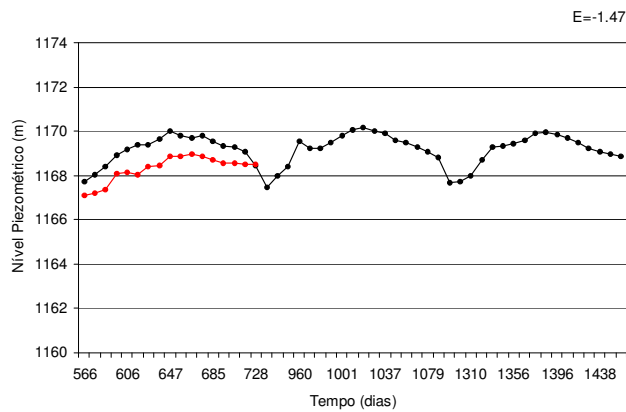
S-80



S-81



S-83



S-91

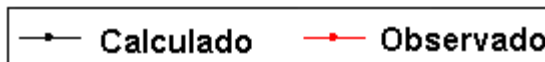


Figura 6.5 – Continuação...

A Figura 6.6 mostra os resultados dos valores observados contra os calculados para os pontos reservados para a etapa de verificação. Ressalta-se que o coeficiente de correlação foi muito próximo, quando comparado com o obtido para os pontos utilizados na etapa de calibração do modelo, permanecendo o bom ajuste linear.

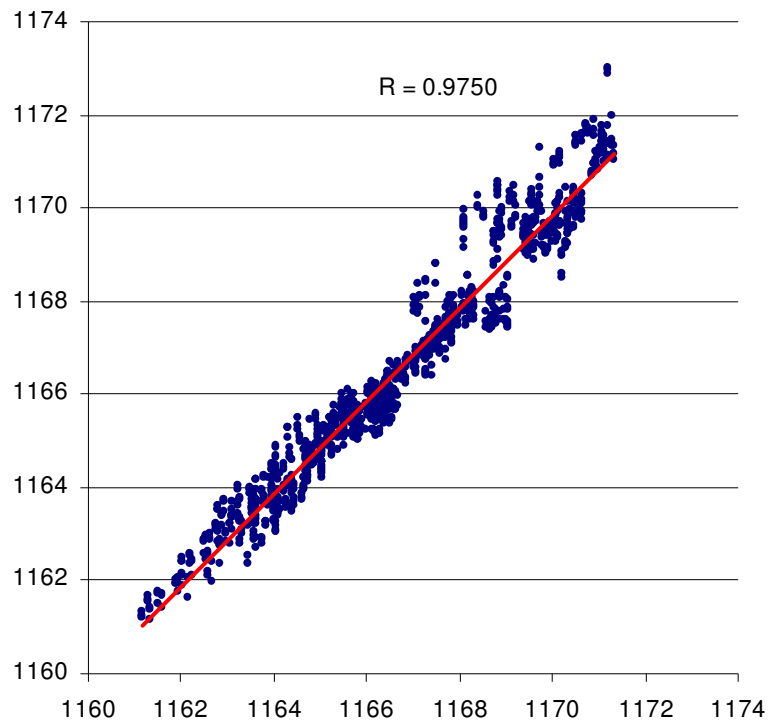


Figura 6.6 – Gráfico de valores observados x calculados para os pontos de observação não utilizados na etapa de calibração.

Com relação à distribuição dos resíduos, observa-se que, assim como os dados da etapa de calibração, os dados da etapa de validação apresentaram distribuição normal de probabilidade demonstrando assim a ausência de tendências. O máximo resíduo encontrado foi de 1,86m sendo o resíduo médio de -0,13 m e mínimo resíduo de -1.74.

O bom ajuste linear dos dados juntamente com a ausência de tendências, demonstrada pela distribuição normal dos resíduos, confirma a capacidade do modelo em reproduzir os dados reservados para a etapa de verificação.

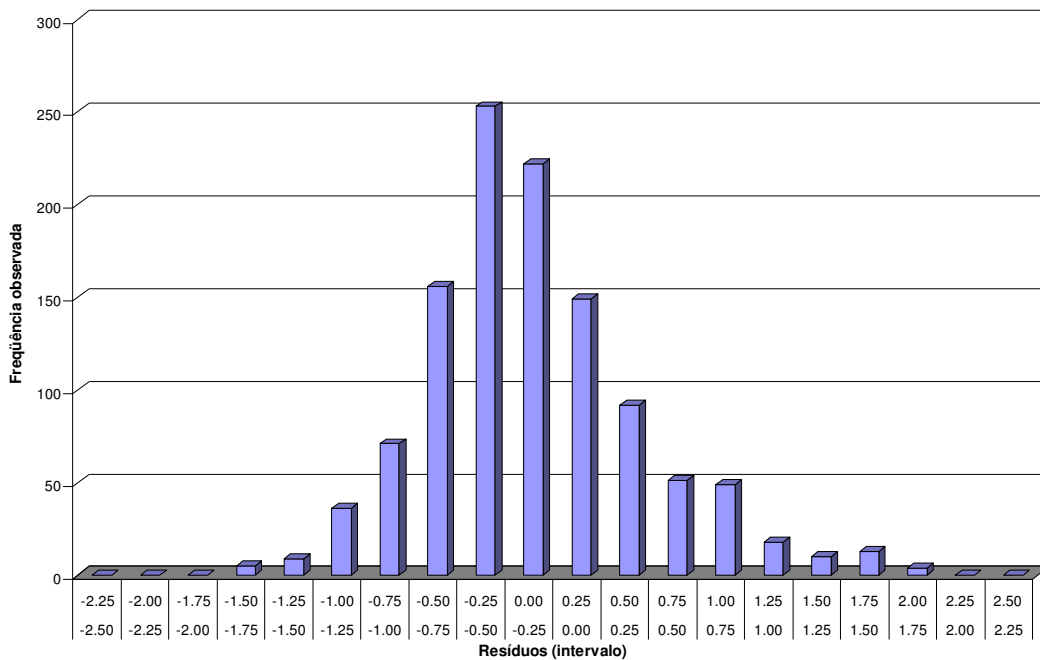


Figura 6.7 – Histograma dos resíduos dos dados da verificação

Com relação ao ajuste dos dados de verificação, conforme se observa na Figura 6.8, houve uma melhora no desempenho, quando comparado com os dados de calibração. Isso contraria a esperada deterioração do ajuste a dados não utilizados para calibração, normalmente observada em estudos de modelagem. Possivelmente, tal fato deva estar mais relacionado com a distribuição espacial do erro, em que os poços selecionados para a fase de verificação encontram-se na região mais bem representada pelo modelo conceitual.

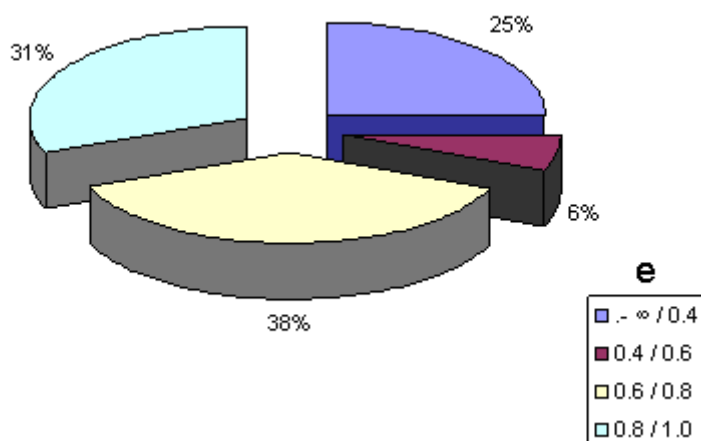


Figura 6.8- Distribuição percentual dos índices de eficiência dos dados de verificação.

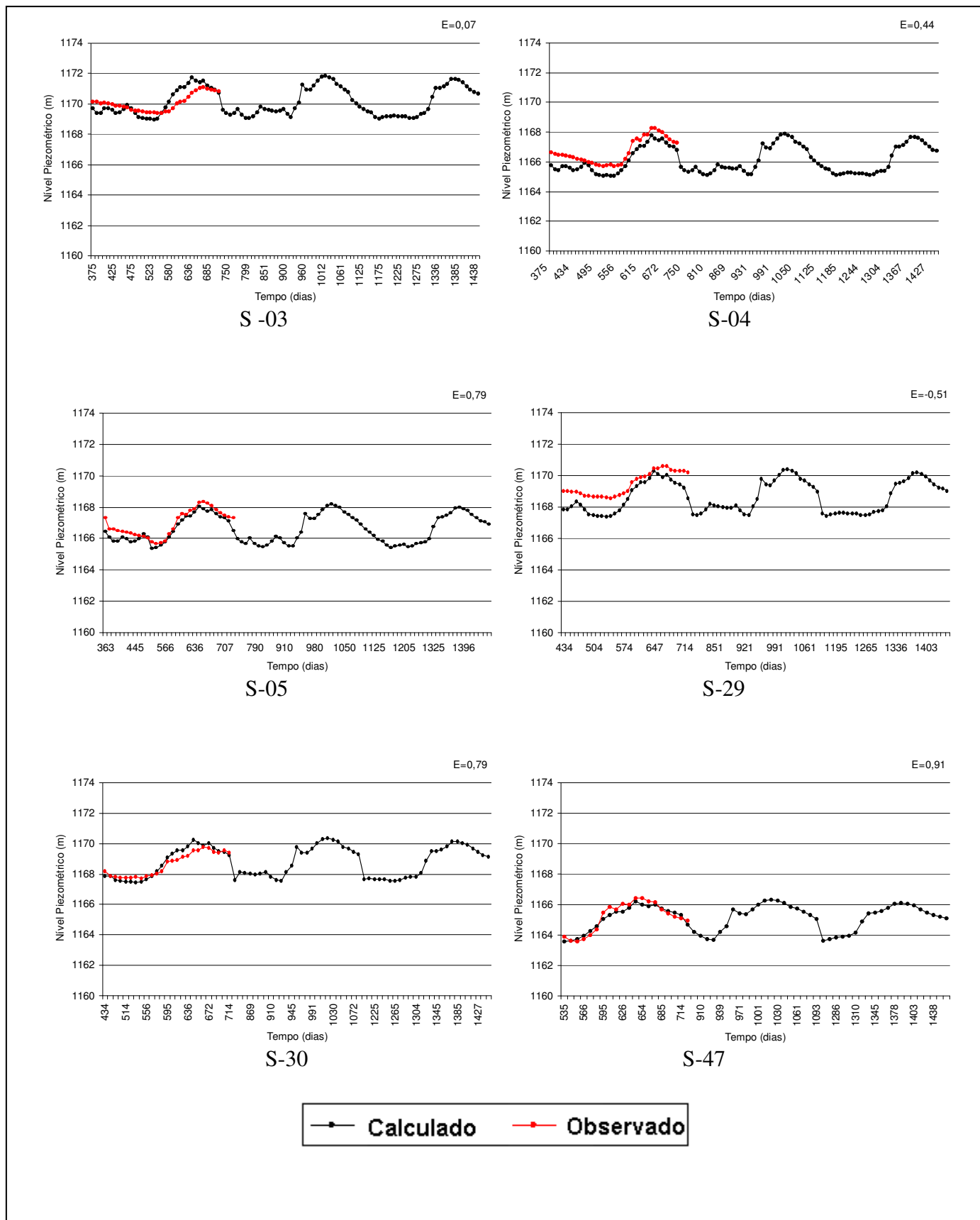
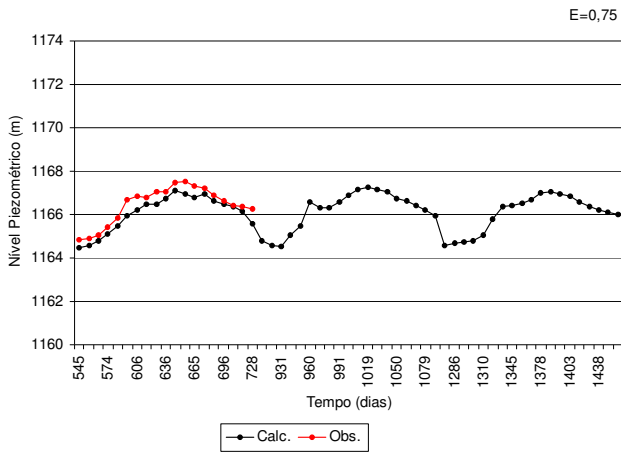
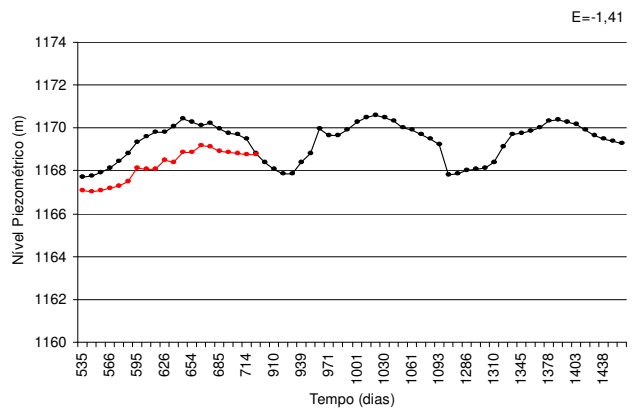


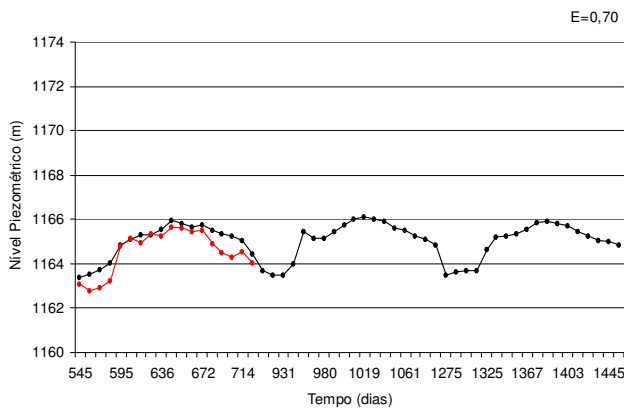
Figura 6.9 – Valores observados e calculados na etapa de validação.



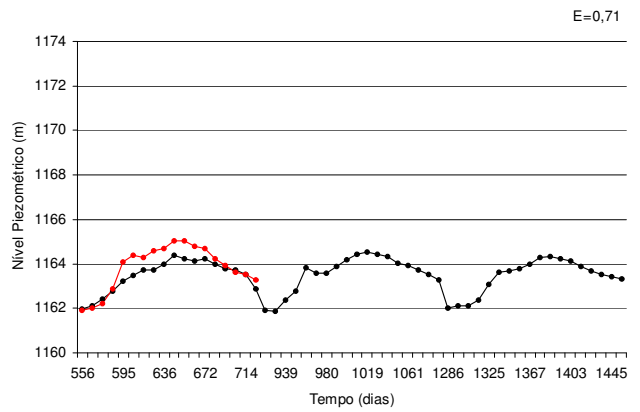
S-54



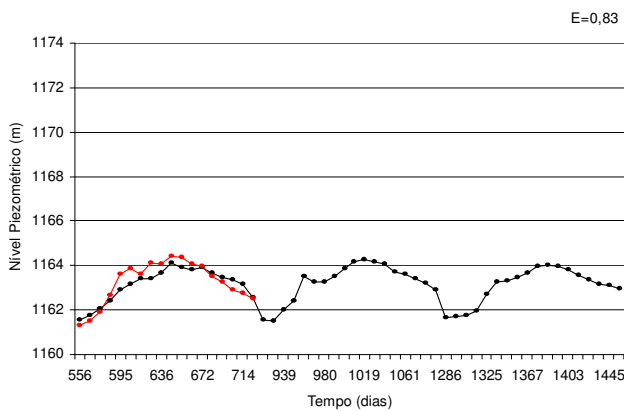
S-61



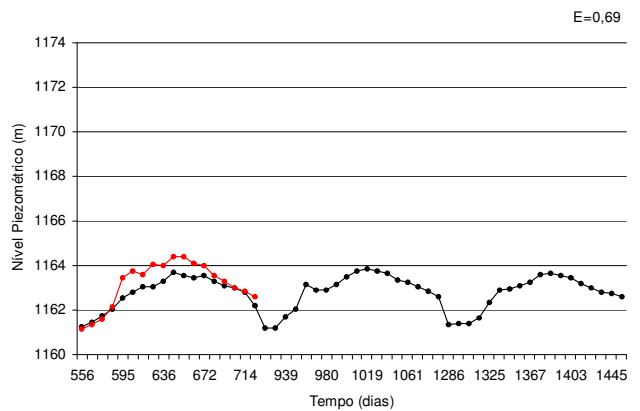
S-67



S-76



S-78



S-82

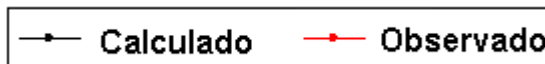


Figura 6.9 – Continuação...

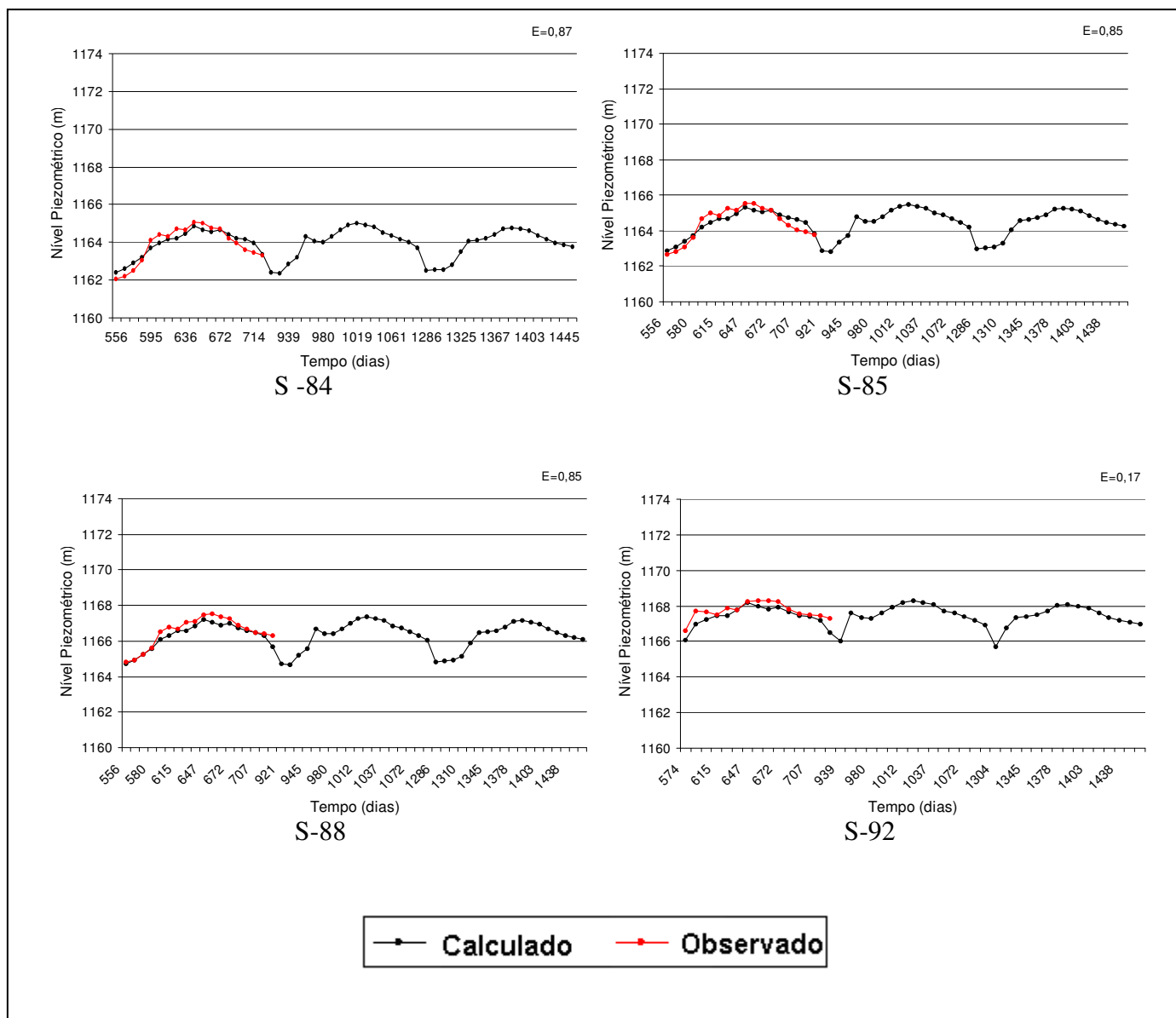


Figura 6.9 – Continuação...

A relação da distribuição espacial dos erros pode ser observada na Figura 6.10, onde os dados de eficiência, avaliados pelo índice de Nash e Sutcliffe, encontram-se espacializados na imagem. Destaca-se a boa distribuição entre dados de alta eficiência, intercalados por pontos de menor desempenho, confirmando a aleatoriedade dos erros associados ao processo de calibração, uma vez que não se observam regiões com predominância de dados de baixa eficiência.



Figura 6.10 – Variação espacial da eficiência medida pelo índice de Nash- Sutcliffe

6.2 RESULTADOS DE TRANSPORTE

A partir do modelo de fluxo calibrado, foi possível determinar o gradiente de migração na região de ocorrência da fase LNAPL mapeada no mês de junho de 2002. A Tabela 6.2 mostra os gradientes ao qual a fase líquida não aquosa leve foi submetida.

Tabela 6.2 – Gradiente de migração da fase LNAPL

Mês	dh/dL
Jul/2002	0.024244
Ago/2002	0.024074
Set/2002	0.024415
Out/2002	0.024415
Nov/2002	0.024586
Dez/2003	0.024244
Jan/2003	0.025098
Fev/2003	0.024586
Mar/2003	0.024586
Abr/2003	0.024415
Mai/2003	0.024415
Jun/2003	0.024074
Média	0.024429
Desvio Padrão	0.000265

Observa-se que, ao longo dos meses, não houve substancial alteração nos valores do gradiente de forma que o valor médio pode ser considerado representativo para a determinação do tempo inicial para o modelo de transporte. Dessa forma utilizou-se, para a determinação da velocidade de migração da fase LNAPL, o gradiente médio do nível freático, considerando, ainda, o fluxo de um sistema bifásico água x LNAPL com coeficiente de permeabilidade de 0,8 utilizado por Kim. & Corapcioglu (2001) conforme segue:

$$q_{H_2O} = -\left(\frac{k.g}{v_{H_2O}}\right) \frac{\partial H}{\partial L} \quad ; \quad q_{pluma} = -k_{nrw} \left(\frac{k.g}{v_{pluma}}\right) \frac{\partial H}{\partial L} \quad 6.1$$

$$\frac{q_{H_2O}}{q_{pluma}} \approx \frac{v_{pluma}}{v_{H_2O}} \quad 6.2$$

$$\frac{0,051}{q_{pluma}} \approx 0,8x \frac{4,3x10^{-7}}{1,3x10^{-6}} \rightarrow q_{pluma} = 0,12m / dia \quad 6.3$$

A partir da determinação da velocidade de migração da pluma, foi possível estimar o tempo necessário para o caminhamento da fase LNAPL pela extensão longitudinal da pluma delimitada em junho, que, à época, apresentava 57,8m de comprimento. Sendo necessários aproximadamente 487 dias para percorrer tal distância, estimou-se, como início do vazamento, 16,2 meses antes da delimitação da pluma em junho de 2002, que equivale a fevereiro de 2001.

A Figura 6.11 apresenta a evolução temporal da concentração de benzeno simulado, para o poço cacimba utilizado para abastecimento (local de interesse) utilizando-se os seguintes parâmetros: $\alpha l=10m$; $\alpha t/ \alpha l=0,1$; $\alpha t/ \alpha l=0,01$; $Kd = 3x10^{-6}$ e $\lambda = 0,69$.

Sob tais condições, a concentração no local de interesse superou os 0,005 mg/l, sugerido pelo Ministério da Saúde como limite máximo aceitável para potabilidade de água, no tempo de simulação de 1016 dias, equivalente ao mês de março de 2002. Ainda nesse cenário, a condição de equilíbrio seria atingida em janeiro de 2003, com uma concentração máxima próxima a 3 mg/l de benzeno. Embora os dados de benzeno observados em campo, extraídos dos relatórios de remediação, tragam certa discordância, consta, para o mês de novembro de 2002, um valor médio de

aproximadamente 1,6 mg/l e, para o mês de dezembro daquele mesmo ano, um valor de 3,9 mg/l.

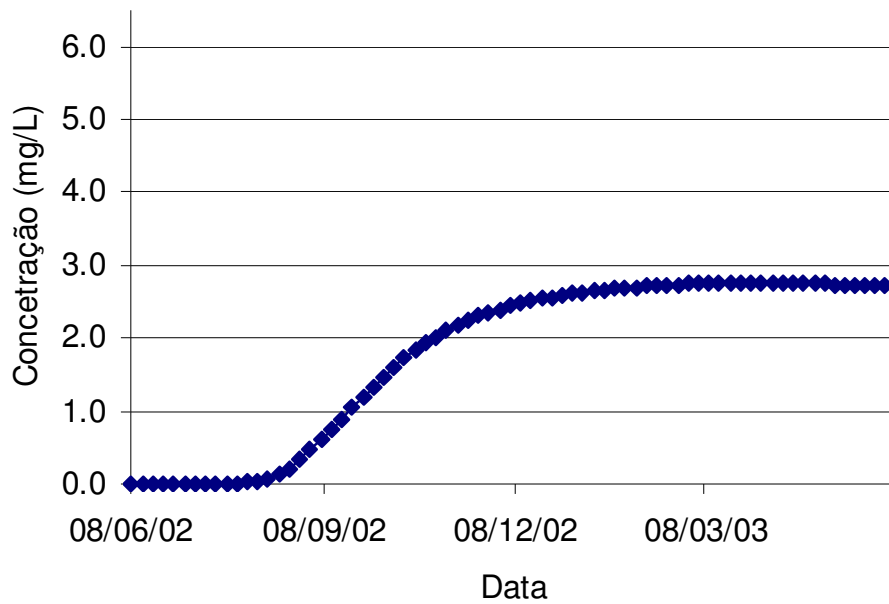


Figura 6.11 – Evolução temporal da concentração de benzeno no poço cacimba utilizado para abastecimento.

A Figura 6.12 exibe um corte, com representação do modelo em três dimensões, onde é possível observar a disposição das camadas do modelo, a pluma de fase livre de benzeno e a localização do poço cacimba utilizado para abastecimento.

Observa-se, nos diversos cenários simulados, a marcante influência do sistema de fraturas na condução da pluma da fase livre de benzeno, evidenciada pelo desvio da pluma, acompanhando a direção das falhas, conforme depreende-se da evolução temporal da pluma representada pelas Figuras 6.12 e 6.13.

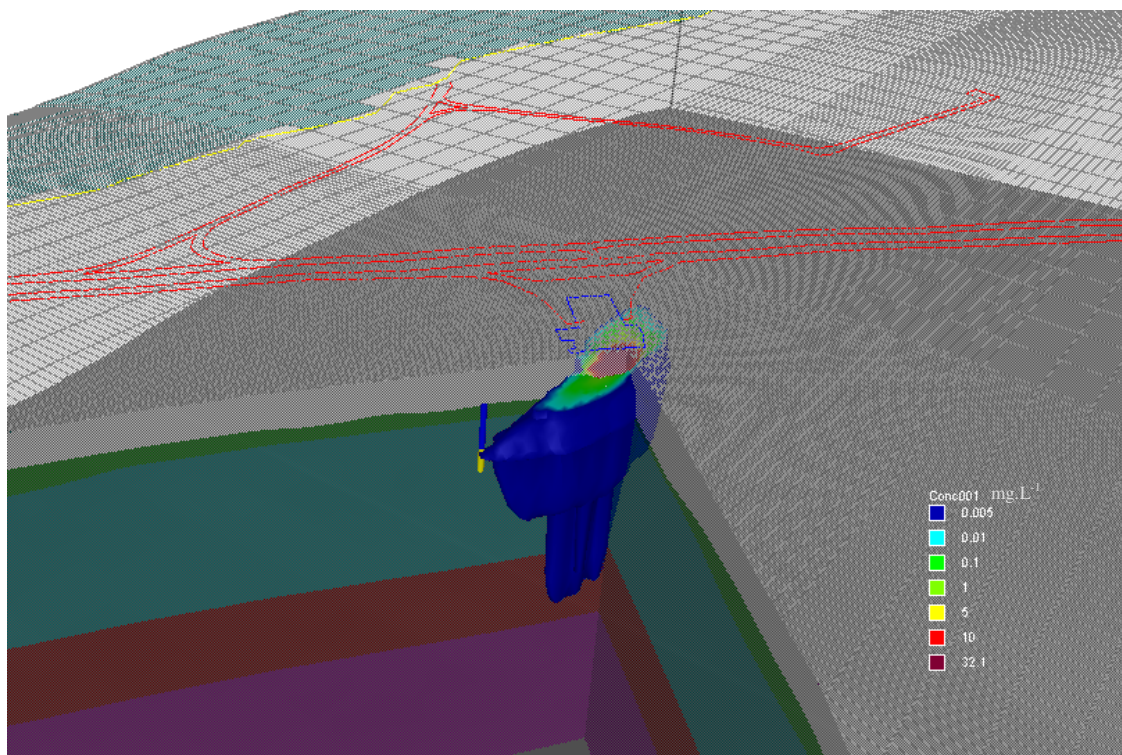


Figura 6.12 - Representação em três dimensões da pluma de fase livre de benzeno em março de 2002.

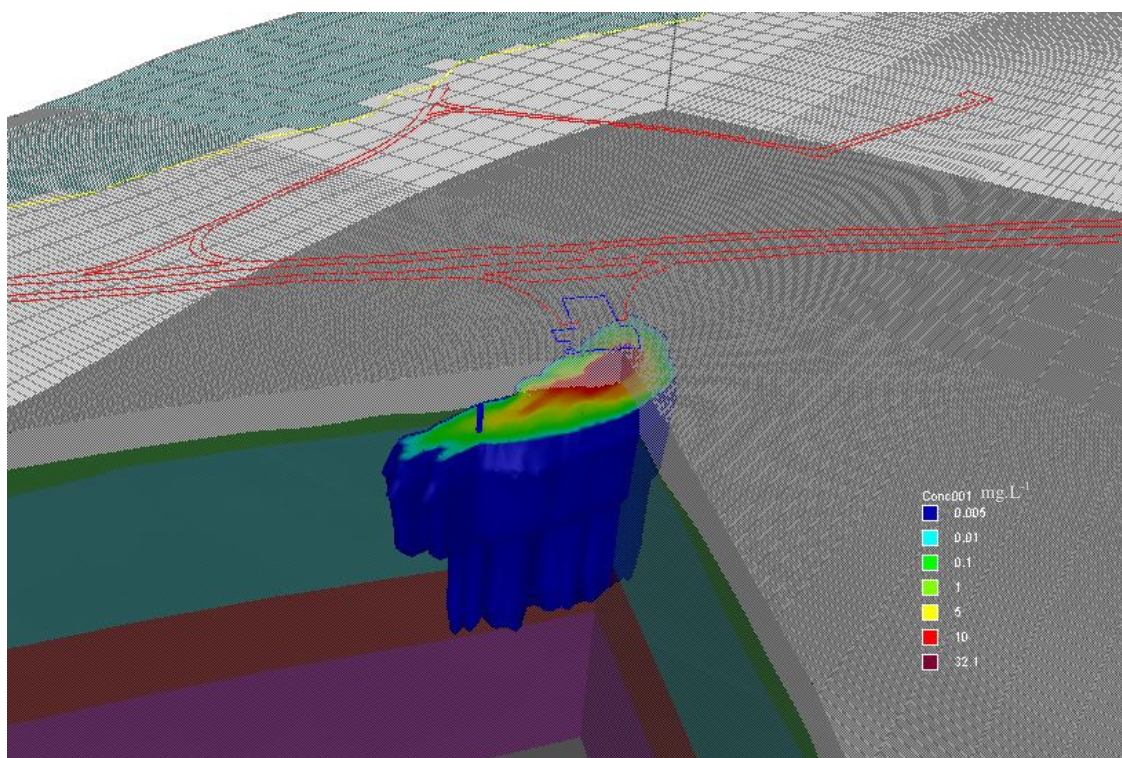


Figura 6.13- Representação em três dimensões da pluma de fase livre de benzeno em outubro de 2002.

A Tabela 6.3 apresenta a análise de sensibilidade dos parâmetros de transporte em relação ao avanço da pluma até o ponto de interesse. Foi avaliado o tempo de simulação para que a concentração no poço cacimba, utilizado para abastecimento, atingisse o valor de 0,005 mg/l. A avaliação foi tomada a partir da variação dos parâmetros em 0,5; 0,75; 1,25 e 1,5 vezes o valor inicialmente empregado.

Conforme observa-se, o coeficiente de decaimento (λ) apresentou maior influência sobre o tempo de simulação com um desvio padrão de 135 dias, seguido pelo coeficiente de distribuição. Destarte, em estudos de modelagem com benzeno, a correta estimativa dos parâmetros de cinética de reação do composto é condição que importa em uma boa representatividade do fenômeno.

Destaca-se ainda, da Tabela 6.3, a influência do incremento da dispersividade longitudinal no sentido de antecipação da frente de contaminação no ponto de interesse, havendo, para os demais parâmetros analisados, o efeito oposto, uma vez que, para os demais parâmetros, imperam fenômenos de diluição da pluma de fase dissolvida.

Tabela 6.3 – Sensibilidade da estimativa do tempo de simulação até o comprometimento da potabilidade da água no ponto de interesse.

Parâmetro	Variação do parâmetro					Média (dias)	Desvio (dias)
	0,5	0,75	1	1,25	1,5		
α_l	1062 dias	1037 dias	1016 dias	995 dias	974 dias	1017	34
α_r/α_l	956 dias	994 dias	1016 dias	1028 dias	1039 dias	1007	33
α_v/α_l	984 dias	1002 dias	1016 dias	1026 dias	1035 dias	1013	20
Kd	965 dias	989 dias	1016 dias	1044 dias	1075 dias	1018	44
λ	806 dias	891 dias	1016 dias	1074 dias	1138 dias	985	135

Embora o fator de decaimento e o de retardo tenham apresentado desvios padrões de até 4 meses e meio em relação ao tempo de comprometimento da potabilidade da água, o desvio padrão global do teste foi de aproximadamente 2 meses, o que demonstra robustez do modelo de transporte de contaminante.

Outra questão igualmente analisada pelo teste de sensibilidade foi a máxima concentração no ponto de interesse. Conforme se observa na Tabela 6.4, novamente o parâmetro de decaimento foi o que apresentou maior variação na resposta do modelo,

com um desvio padrão de 1,7 mg/l. Isto era esperado, uma vez que, entre os parâmetros da equação de transporte, apenas os processos de degradação são capazes de promover a remoção de massa do sistema modelado. O parâmetro que apresentou menor influência sobre a máxima concentração simulada foi o coeficiente de distribuição.

Tabela 6.4 – Sensibilidade da estimativa da concentração máxima no ponto de interesse.

Parâmetro	Variação do parâmetro					Média (mg/l)	Desvio (mg/l)
	0,5	0,75	1	1,25	1,5		
α_l	2.39 (mg/l)	2.75 (mg/l)	3.06 (mg/l)	3.34 (mg/l)	3.60 (mg/l)	3.03	0.48
α_r/α_l	2.86 (mg/l)	2.97 (mg/l)	3.06 (mg/l)	3.16 (mg/l)	3.25 (mg/l)	3.06	0.15
α_v/α_l	3.32 (mg/l)	3.19 (mg/l)	3.06 (mg/l)	2.96 (mg/l)	2.86 (mg/l)	3.08	0.18
Kd	3.09 (mg/l)	3.08 (mg/l)	3.06 (mg/l)	3.04 (mg/l)	3.03 (mg/l)	3.06	0.03
λ	6.08 (mg/l)	4.20 (mg/l)	3.06 (mg/l)	2.32 (mg/l)	1.81 (mg/l)	3.49	1.70

Embora o coeficiente de decaimento tenha demonstrado maior sensibilidade, tanto para o tempo de caminhamento da pluma, como para a concentração final de benzeno, entende-se que o valor adotado no presente trabalho é bastante conservador, uma vez que este foi escolhido a partir do estudo de Corseuil *et al.* (2002) que incorporou, na determinação do coeficiente de decaimento, o retardo proporcionado pela adsorção do benzeno na matriz porosa.

As Figura 6.14 a 6.16 apresentam a distribuição espacial, bem como a variação temporal da pluma de benzeno em fase livre para os diferentes cenários testados. Observa-se, na Figura 6.14, a influência da variação, em $\pm 50\%$ da dispersividade longitudinal na distribuição espacial e no avanço da pluma de fase livre. Nota-se um aumento das concentrações em função do aumento no parâmetro. A variação da relação dispersividade transversal e longitudinal, Figura 6.15, apresentou pouca influência sobre o modelo, seguida pela relação dispersividade vertical e longitudinal, Figura 6.16, que demonstrou ser o parâmetro menos influente nas simulações realizadas.

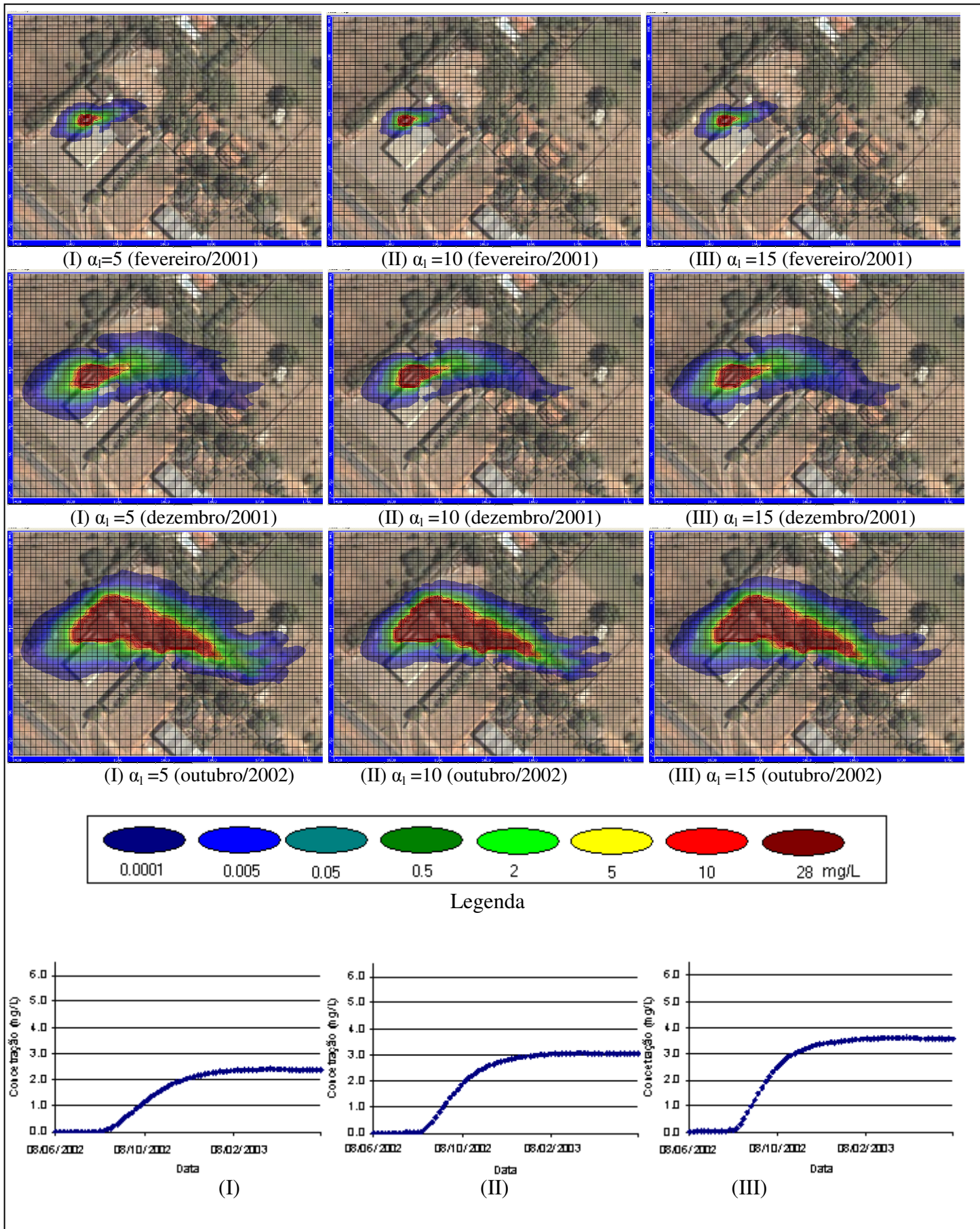


Figura 6.14 – Simulações com variação da dispersividade longitudinal.

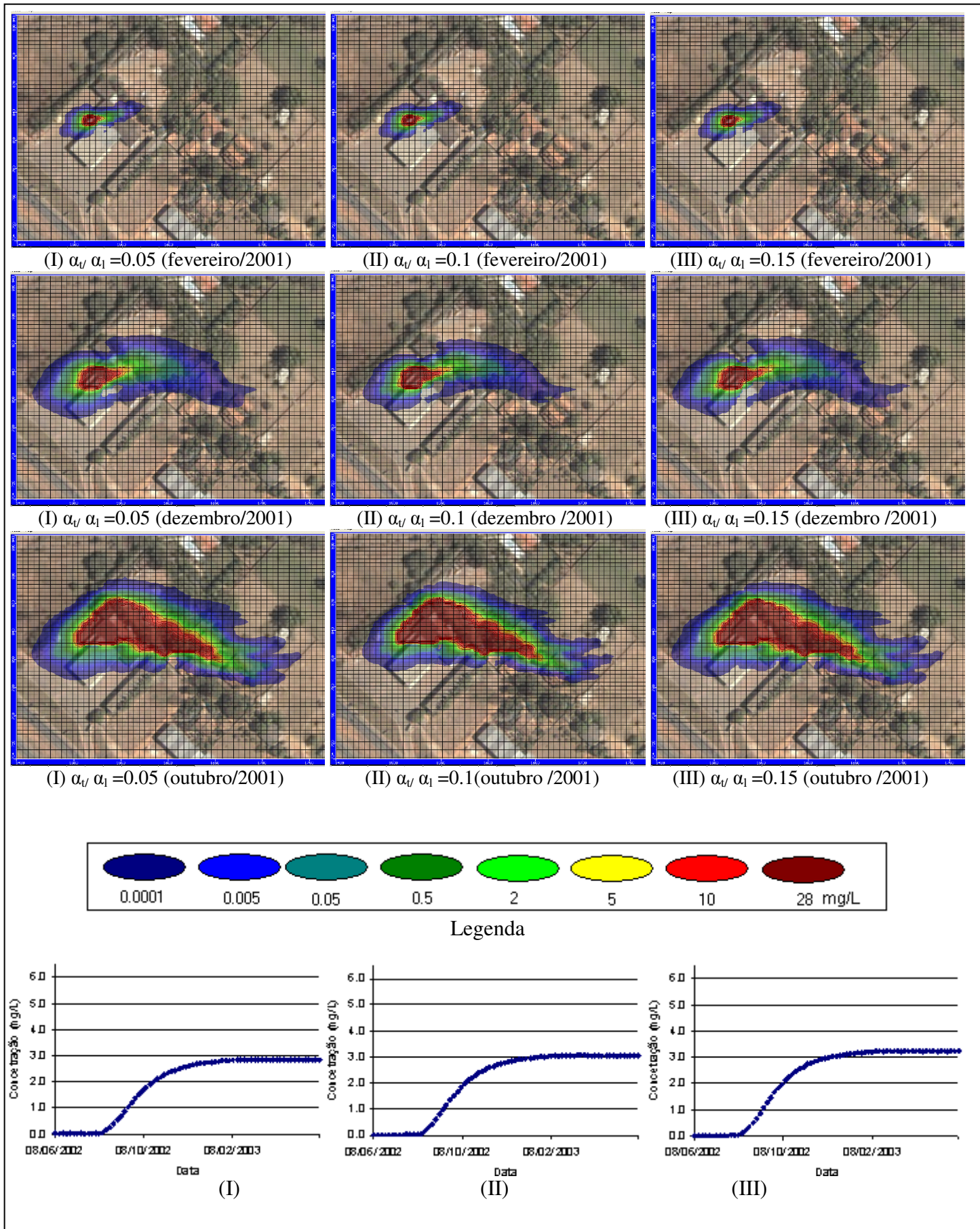


Figura 6.15 – Simulações com variação da relação dispersividade transversal e longitudinal.

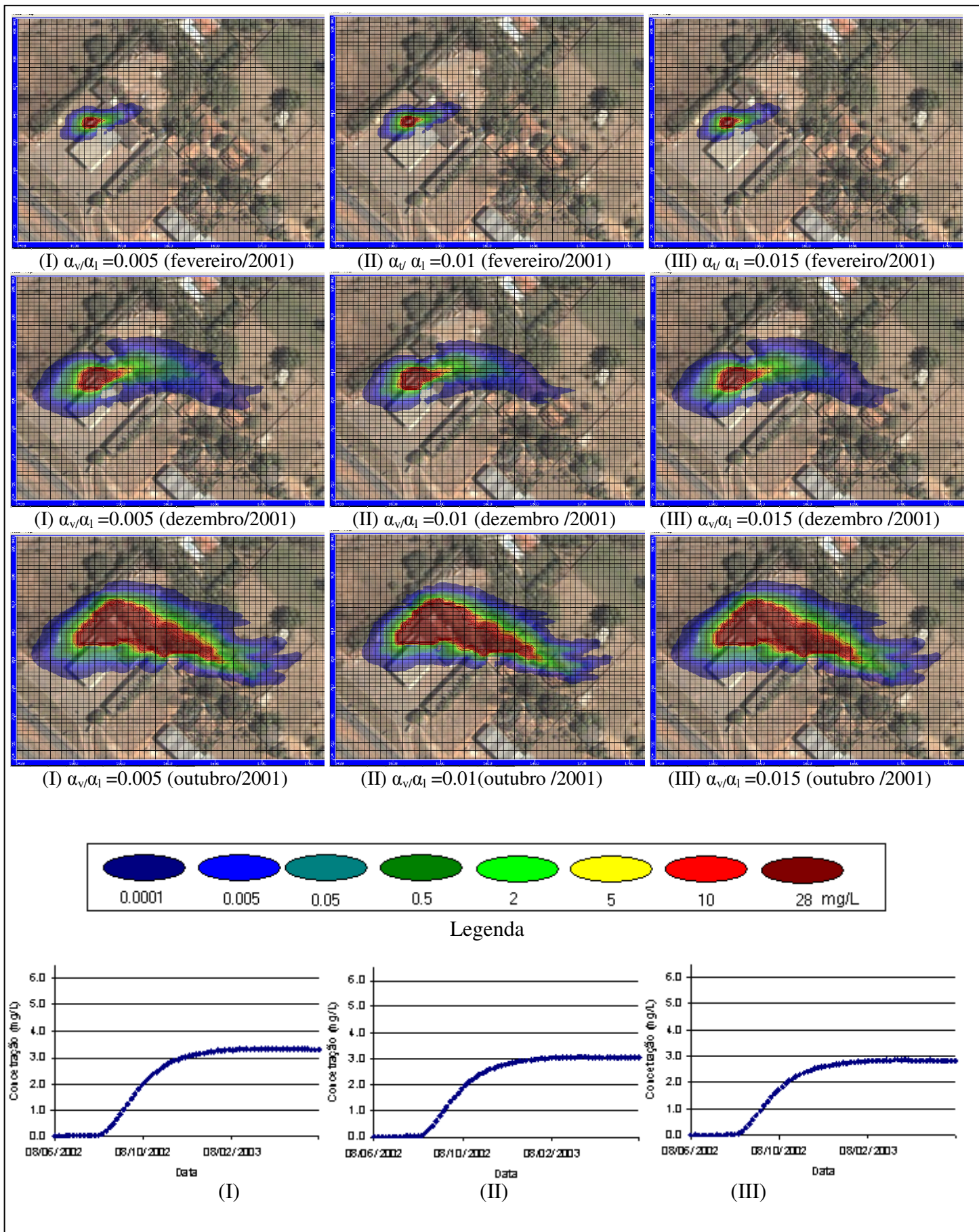


Figura 6.16 – Simulações com variação da relação dispersividade vertical e longitudinal.

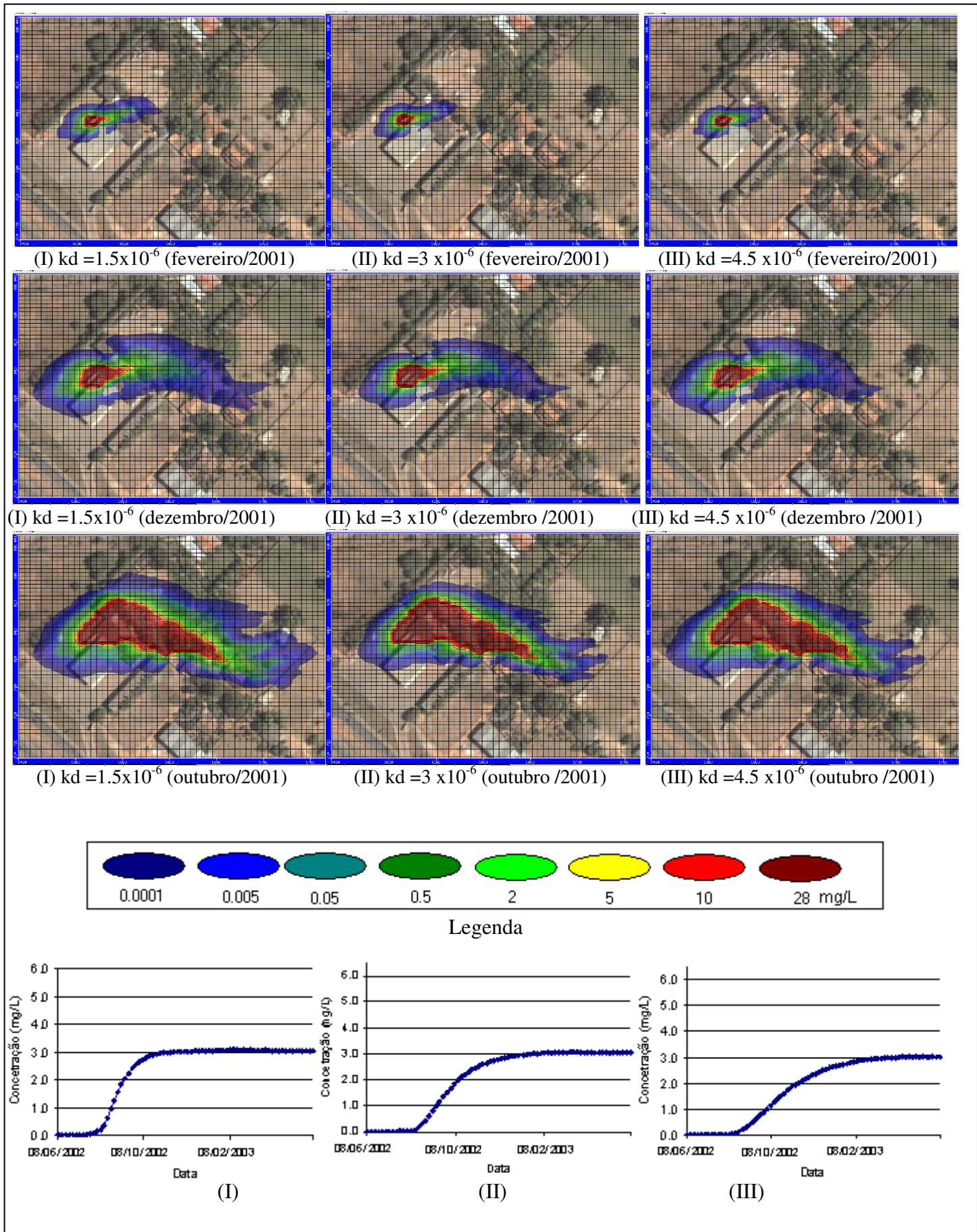


Figura 6.17 – Simulações com diferentes valores de coeficiente de distribuição.

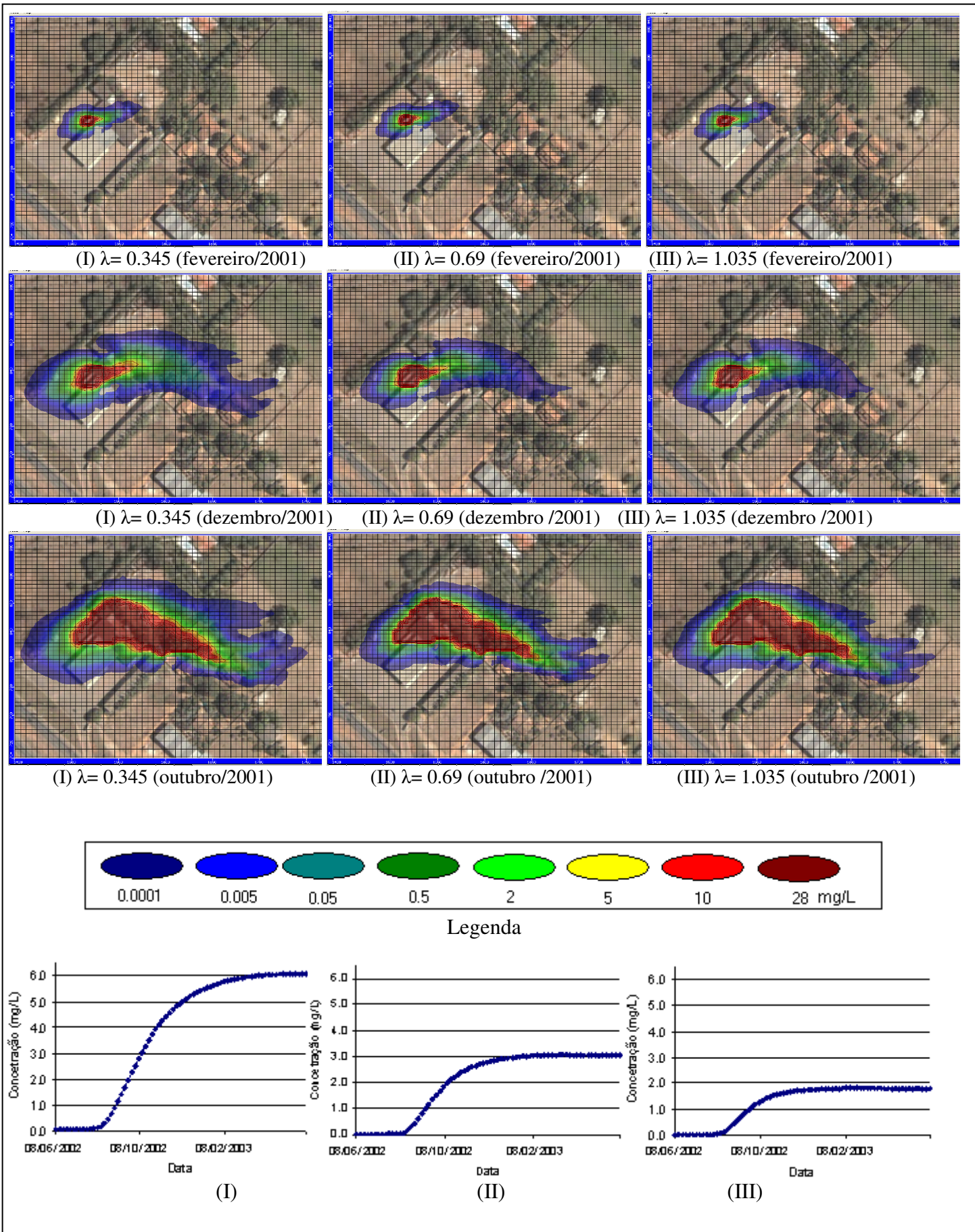


Figura 6.18 – Simulações com diferentes valores de coeficiente de decaimento..

Corseuil et al. (2002) avaliaram a influência no decaimento na atenuação natural de benzeno, conduzido em um experimento de campo de derramamento controlado de gasolina comercial. Nas condições analisadas, velocidade de 2,8m/ano, a concentração a 2,8m da fonte, ou seja, aproximadamente 12 meses ano após a aplicação encontrava-se entre 7 e 8 mg/l. Comparando com os resultados da presente simulação, denota-se coerência com o valor de 3 mg/l, obtido após 22 meses do início do vazamento, no ponto de interesse, simulada pelo cenário mais provável. Além do maior tempo, a maior distância da fonte, no presente trabalho, contribui para a redução da concentração por outros processos como a dispersão. Dessa forma, tem-se que o cenário apresentado para a evolução tempo-espacial da pluma de contaminação apresenta-se coerente com as condições especiais atribuídas à gasolina brasileira.

Resultados semelhantes são também apresentados por Kao e Wang (2000) ao estudarem a atenuação natural de uma área contaminada com gasolina na Carolina do Norte - EUA. A área apresentava velocidades do fluxo de 28,2 m/ano, com uma concentração de benzeno na fonte de contaminação de 15 mg/L. Os valores inferiores para a concentração de benzeno na fonte são atribuídos a ausência de etanol e conseqüentemente menor solubilidade do benzeno. A concentração de benzeno a 41 m de distância da fonte foi de 2 mg/l. Sob tal gradiente, o tempo até o ponto amostrado é de, no mínimo, 18 meses, enquanto, no presente trabalho, tais concentrações foram obtidas para um tempo próximo a 20 meses. Essa pequena diferença pode ser atribuída à maior concentração de benzeno na fonte, provocada pelo efeito de co-solvência proporcionado pelo etanol.

7 CONCLUSÕES

Estimativas do comportamento da contaminação podem servir no processo de tomada de decisão frente ao risco imposto pelos acidentes ambientais. Nesse sentido, os modelos de transporte subsuperficial de contaminação mostram-se capazes de fornecer as previsões necessárias na avaliação do risco, bem como nos processos da recuperação da área contaminada. Entre as etapas da elaboração de um modelo, capaz de simular tais fenômenos, a calibração demanda enormes esforços computacionais consumindo um tempo precioso em casos que respostas rápidas são necessárias. Dessa forma, a obtenção de dados de campo confiáveis é primordial para a redução desses esforços e, conseqüentemente, do tempo demandado na etapa de calibração do modelo.

No caso analisado, foi possível estimar, por meio de um modelo de fluxo subterrâneo e simulações do transporte de benzeno, a cronologia do acidente e a exposição das pessoas afetadas no caso ocorrido no Distrito Federal no ano de 2002. As estimativas sugerem que o início do vazamento ocorreu no mês de fevereiro de 2001, embora este apenas tenha sido detectado em junho de 2002. Com relação à exposição ao contaminante de interesse, as simulações indicam que a concentração no poço cacimba, utilizado para abastecimento, ultrapassou o limite de potabilidade no mês de março de 2002, sugerindo um tempo de exposição a níveis inseguros de 4 meses, uma vez que consta nos relatórios de remediação que a população foi removida do local no mês de junho de 2002. A concentração de equilíbrio, sugerida pela simulação realizada, se deu em aproximadamente 3 mg/l, atingida no mês de janeiro de 2003.

Com relação aos parâmetros que regem o transporte de contaminantes, a determinação de valores representativos para a região foi comprometida. A discordância entre os dados de concentração de benzeno observados em campo contribuiu para que esforços de calibração dos parâmetros não fossem empreendidos, pois os resultados estariam comprometidos. Embora a obtenção de valores específicos não tenha sido possível, a aplicação de dados da literatura, criteriosamente selecionados para o caso analisado, possibilitou a simulação de um cenário provável de ocorrência. Entre os parâmetros do modelo de transporte, o coeficiente de decaimento (λ) demonstrou-se mais sensível entre os parâmetros da equação de transporte, de sorte que maiores esforços na correta determinação desse parâmetro devem ser empregados em estudos dessa natureza.

Recomenda-se, dessa forma que, para as condições encontradas no Distrito Federal, o coeficiente de decaimento tanto para o benzeno, como para os demais compostos BTEX, seja objeto de futuros trabalhos, com ensaios de laboratório e quando possível de campo.

Durante atividades de remediação ambiental de áreas contaminadas, recomenda-se melhor distribuir os poços de monitoramento do nível freático para fim de obtenção de dados mais distribuídos para elaboração de modelos de fluxo subterrâneo. Enquanto para o monitoramento da pluma de contaminação faz-se necessária uma rede mais adensada no entorno da área contaminada, no caso de monitoramento de nível freático, a condição inversa, ou seja, dados mais distribuídos confere maior representatividade às condições da região modelada. Assim, para reduzir a instalação de poços de medição de nível freático, o levantamento, na região, de poços escavados pode ser eficiente e fornecer o mesmo tipo de dado, com custo mais reduzido. Importante também é assegurar o levantamento planialtimétrico preciso dos poços a fim de que erros de cota não sejam transferidos para a série de dados de nível freático.

A existência de um sistema de falhas na área modelada no presente estudo promoveu o condicionamento das linhas de fluxo acompanhando tal sistema. Por apresentar maior condutividade hidráulica, as velocidades, no entorno desse sistema, apresentaram-se mais elevadas ocasionando variações do número de Peclet e de Courant acima dos limites críticos. Dessa forma, recomenda-se a verificação de uma possível dispersão numérica testando se o refinamento da malha ou do tempo de simulação promoverá alterações significativas nos resultados aqui apresentados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, M. P., and Woessner, W. W. (1992). *Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport*, San Diego, California, EUA.
- Baek, D.-S., Kim, S.-B., and Kim, D.-J. (2003). "Irreversible sorption of benzene in sandy aquifer materials." *Hydrological Processes*, 17, 12.
- Bear, J. (1979). *Hydraulics of groundwater*, McGraw-Hill, EUA.
- Bedient, P. B., Rifa, H. S., and Newell, C. (1994). *Ground water contamination: transport and remediation*, Prentice-HallNew Jersey. EUA.
- BRASIL. (2004). "Ministério da Saúde. Portaria nº 518 - Dispõe sobre os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, de 25 de março de 2004."
- BRASIL. (2009). "Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis." Rio de Janeiro.
- Cardoso, L. d. S. P. (2006). "Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do transporte de poluentes automotivos em solos não saturados," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA.
- Clement, T. P. (1997). RT3D - A modular computer code for simulating reactive multi-species transport in 3-dimensional groundwater aquifers, Pacific Northwest National Laboratory., Richland, WA. EUA.
- CODEPLAN. (1992). "Mapas topográficos plani-altimétricos digitais do Distrito Federal na escala de 1:10.000. CD-ROM." GDF, ed.
- Cordazzo, J. (2000). "Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas" Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.
- Corseuil, H. X., and Fernandes, M. (1999). "Efeito do Etanol no aumento da solubilização de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira." *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 4(1), 5.
- Corseuil, H. X., Hunt, C. S., dos Santos, R. C. F., and Alvarez, P. J. J. (1998). "The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation." *Water Research*, 32(7), 2065-2072.

- Corseuil, H. X., Kaipper, B. I. A., and Fernandes, M. (2004). "Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol." *Water Research*, 38(6), 1449-1456.
- Corseuil, H. X., and Marins, M. D. M. (1997). "Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?" *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2(2), 50-54.
- Corseuil, H. X., Schneider, M. R., and Rosário, M. (2002). "Natural attenuation rates of ethanol and BTEX compounds in groundwater contaminated with gasohol." *Appropriate Environmental and Solid Waste Management and Technologies for Development Countries*, 4, 2121-2128.
- Delshad, M., Pope, G. A., and Sepehrnoori, K. (1996). "A compositional simulator for modeling surfactant enhanced aquifer remediation, 1 formulation." *Journal of Contaminant Hydrology*, 23(4), 303-327.
- Doherty, J. L. (2004). *PEST: Model-independent parameter estimation*, User Manual, Watermark Numerical Computing, Brisbane, Australia.
- Duarte, K. d. S. (2003). "Avaliação do risco Relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no Distrito Federal," Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília.
- Fagerlund, F., and Niemi, A. (2007). "A partially coupled, fraction-by-fraction modelling approach to the subsurface migration of gasoline spills." *Journal of Contaminant Hydrology*, 89(3-4), 174-198.
- Favero, J. L., Muniz, A. R., and dos Santos, R. P. B. (2007). "Análise teórico-experimental da dispersão de poluentes líquidos em solos." *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 12(4), 410-416.
- Ferreira, M. S. (2003). "Relação Entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório" Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Fetter, C. W. (1992). *Contaminant hydrogeology*, Prentice Hall, New York.
- Freeze, R. A., and Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. EUA.
- Freixo, A. A., Machado, P. L. O. A., and Guimarães, C. M. (2002). "Estoque de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo." *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 26, 9.

- Guiguer, N. (1994). *Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamento em postos de abastecimento*, Waterloo Hydrogeologic, Ontario, Canada.
- Hall, M. J. (2001). "How well does your model fit the data?" *Journal of Hydroinformatics*, 3(1), 7.
- Harbaugh, A. W. (2005). *MODFLOW-2005, the U.S. Geological Survey modular groundwater model -- the ground-water flow process*, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16, EUA.
- Hill, M. C., and Tiedeman, C. R. (2007). *Effective groundwater model calibration, with analysis of sensitivities, predictions, and uncertainty*, New York.
- Huntley, D., and Beckett, G. D. (2002). "Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery." *Journal of Contaminant Hydrology*, 59(1-2), 3-26.
- Jeong, S. W., Kampbell, D. H., An, Y. J., and Henry, B. M. (2005). "Comparison of field-observed and model-predicted plume trends at fuel-contaminated sites: Implications for natural attenuation rates." *Journal of Environmental Monitoring*, 7(11), 1099-1104.
- Kao, C. M., and Wang, C. C. (2000). "Control of BTEX migration by intrinsic biorremediation at a gasoline spill site." *Water Research*, 34(13), 11.
- Kim, J., and Corapcioglu, M., yavuz. (2001). "Sharp interface modeling of LNAPL spreading and migration on the water table." *Environmental Engineering Science*, 18(6), 9.
- Krešić, N. (2006). *Hydrogeology and groundwater modeling*, Virginia.
- Langevin, C. D., and Bean, D. M. (2005). "Ground water vistas: A graphical user interface for the MODFLOW family of ground water flow and transport models." *Ground Water*, 43(2), 165-168.
- Maidment, D. R. (1993). *Handbook of hydrology*, MacGraw Hill
- McDowell, C. J., Buscheck, T., and Powers, S. E. (2003). "Behavior of Gasoline Pools Following a Denatured Ethanol Spill." *Ground Water*, 41(6), 746-757.
- Miles, B., Maji, R., Sudicky, E. A., Teutsch, G., and Peter, A. (2008). "A pragmatic approach for estimation of source-zone emissions at LNAPL contaminated sites." *Journal of Contaminant Hydrology*, 96(1-4), 83-96.
- Nash, J. E., and Sutcliffe, J. V. (1970). "River flow forecasting through conceptual models." *Journal of Hydrology*, 10(3), 8.

- Nobre, R. C. M., Nobre, M. d. M. M., Filho, O. C. R., and Mansur, W. J. (2008). "Mapeamento do Índice de Perigo ao Consumo de Águas Subterrâneas Vulneráveis à Contaminação." *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 13(2), 11.
- Nunes, C. C., and Corseuil, H. X. (2007). "Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina." *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 12(3), 259 - 265.
- Petrobrás. (2002). "*Relatório de remediação ambiental - Posto Brazuca* in: SEMARH (2001). Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Distrito Federal. Processo de Licenciamento Ambiental do Brazuca Auto-Posto Ltda. v.I, II, III, IV,V." Processo nº 190.001.132/2001, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS - SEMARH, ed., Brasília, DF.
- Petrobrás. (2003a). "*Caracterização hidrogeológica ambiental do aquífero subterrâneo profundo, na região do posto Brazuca, localizado na Rodovia BR-020, km 2,2, cidade de Sobradinho, Brasília, Distrito Federal* in: SEMARH (2001). Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Distrito Federal. Processo de Licenciamento Ambiental do Brazuca Auto-Posto Ltda. v.I, II, III, IV,V." nº 190.001.132/2001, D. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS - SEMARH, ed., Brasília, DF.
- Petrobrás. (2003b). "*Relatório de diagnóstico ambiental - Técnicas GPR (2D e 3D) - Tomografia elétrica - Perfilagem de poços - sondagens - Análises geoquímicas e Hidrogeológicas* in: SEMARH (2001). Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Distrito Federal. Processo de Licenciamento Ambiental do Brazuca Auto-Posto Ltda. v.I, II, III, IV,V." nº 190.001.132/2001, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS - SEMARH, ed., Brasília.
- Pint, T., and Li, S.-G. (2006). "ModTech: a GIS-enabled Ground Water Modeling Program." *Ground Water*, 44(4), 506-508.
- Poeter, E. P., Hill, M. C., Banta, E. R., and Mehl, S. W. (2005). "*UCODE_2005 and three post-processors - computer codes for universal sensitivity analysis, inverse modeling, and uncertainty evaluation.*" US Geological Survey Techniques and Methods Report.
- Pollock, D. W. (1989). *Documentation of Computer Programs to Compute and Display Pathlines Using Results From the U.S. Geological Survey Modular Three Dimensional Finite-Difference Groundwater Flow Model*, U.S. Geological Survey Open File Report 89-381, Denver, CO, USA.

- Prommer, H. (2002). "A reactive multi-component transport model for saturated porous media. Version 1.0 User's Manual." University of Edinburgh.
- Prommer, H., Barry, D. A., and Davis, G. B. (2002). "Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions." *Journal of Contaminant Hydrology*, 59(1-2), 113-131.
- Reatto, A., Correia, J. R., Spera, S. T., and Martins, E. D. (2008). "Solos do Bioma Cerrado: Aspectos pedológicos." *Cerrado Ecologia e Flora*, S. M. Sano, S. P. Almeida, and J. F. Ribeiro, eds., Brasília.
- Rifai, H. S., Bedient, P. B., Borden, R. C., and Haasbeek, J. F. (1987). "Computer Model of Two-Dimensional Contaminant Transport Under the Influence of Oxygen Limited Biodegradation," Rice University, Houston, TX.
- Santos, M. d. A. (2009). "Avaliação de risco a saúde humana por exposição ambiental a hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos - Estudo de caso" Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília.
- Silva, R. L. B., Barra, C. M., Monteiro, T. C. d. N., and Brilhante, O. M. (2002). "Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil." *Cad. Saúde Pública*, 18(6), 9.
- Singhal, B. B. S., and Gupta, R. P. (1999). *Applied Hydrogeology of Fractured Rocks*, Kluwer Academic Publishers, Holanda.
- Spitz, K., and Moreno, J. (1996). *A practical guide to Groundwater and Solute Transport Modelling*, John Wiley, New York, USA.
- Trefry, M. G., and Muffels, C. (2007). "FEFLOW: A Finite-Element Ground Water Flow and Transport Modeling Tool." *Ground Water* 45(5), 525-528.
- USEPA. (1996). "BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual, version 1.3." U. E. P. Agency, ed., EPA/600/R-96/08, Washington, DC.
- Waddill, D. W., Widdowson, M.A. (1998). *SEAM3D: A Numerical Model for Three-Dimensional Solute Transport and Sequential Electron Acceptor-Based Bioremediation in Groundwater*, Technical report, Virginia Tech., Blacksburg, Virginia, USA.
- Wanderley, R. M. (2000). "Modelo Advectivo-dispersivo de transporte de solutos em solo não-saturado utilizando os métodos das características e dos elementos finitos" Dissertação de Mestrado, UNB, Brasília.

- Waterloo_Hydrogeologic. (2005). "*Visual Modflow v4.3 User's manual.*" Waterloo Hydrogeologic, Waterloo, Canada.
- Zheng, C. (1999). *MT3D99: A Modular 3D Multispecies Transport Simulator*, S.S.Papadopulos & Associates, Inc.
- Zheng, C., Hsieh, P. A., and Matott, S. (2004). "SVFlux and ChemFlux: Software for Two-Dimensional/Three-Dimensional Finite Element Variably Saturated Flow and Transport Modeling." *Ground Water*, 42(6), 804-808.
- Zheng, C., and Wang, P. P. (1999). *MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide.*, Contract Report SERDP-99-1, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, USA.