

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ANDREIA YOSHINARI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MODELO ANALÍTICO DE DOMENICO
(1987) E WEXLER (1992) E SUAS IMPLICAÇÕES NO GERENCIAMENTO
DE PASSIVOS AMBIENTAIS**

Rio Claro – SP
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ANDREIA YOSHINARI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MODELO ANALÍTICO DE DOMENICO
(1987) E WEXLER (1992) E SUAS IMPLICAÇÕES NO GERENCIAMENTO
DE PASSIVOS AMBIENTAIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro – SP
2015

551.49 Yoshinari, Andreia
Y65e Estudo comparativo entre o modelo analíticos de
Domenico (1987) e Wexler (1992) e suas implicações no
gerenciamento de passivos ambientais / Andreia Yoshinari. -
Rio Claro, 2015
68 f. : il., figs., gráfs., quadros

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Chang Hung Kiang

1. Águas subterrâneas. 2. Transporte de soluto. 3. Análise
de risco. 4. Sensibilidade relativa. I. Título.

ANDREIA YOSHINARI

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MODELO ANALÍTICO DE DOMENICO
(1987) E WEXLER (1992) E SUAS IMPLICAÇÕES NO GERENCIAMENTO
DE PASSIVOS AMBIENTAIS**

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Chang Hung Kiang (orientador)
IGCE / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Miguel Angel Alfaro Soto
FUNDUNESP / São Paulo (SP)

Prof. Dr. Everton de Oliveira
HIDROPLAN / Cotia (SP)

Rio Claro, 19 de novembro de 2014.

CONCEITO: APROVADA

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Chang por ter aceitado me orientar, sabendo das minhas condições restritas de tempo em função do meu trabalho. Aproveito o momento para registrar que admiro a sua visão e postura profissional por orientar profissionais que já estão engajados no mercado de trabalho, que assim como eu gostariam de uma oportunidade para continuar a contribuir para o meio acadêmico.

Ao Elias que esteve ao meu lado desde o início desta minha jornada, ocupando um papel fundamental para o desenvolvimento deste estudo e prestar todo o suporte para que eu sempre seguisse em frente. “Elias, muito obrigada!”

A UNESP pelo excelente corpo técnico (Miguel e professores) e infraestrutura (biblioteca, secretária, salas, etc) e a Geoklock por compartilhar este sonho comigo e pela disponibilização dos dados.

Aos meus queridos amigos Nelson, Maira, Rafa, André, Gerd e Victor que me acompanham na batalha do dia-a-dia e dedicaram parte do seu tempo disponível com incentivos, opiniões e revisões. Claro que não poderia deixar de agradecer a Rô, pelo suporte nas questões burocráticas, ainda mais que eu fico em São Paulo, e a Lélia sempre receptiva, acolhedora e amiga.

Por último, porém muito importante, a minha família, tão amada e amorosa, que me apoiou e compreendeu de forma espetacular durante todo esse processo. Aos meus filhos, Ian e Vitor: espero que este estudo compense o tempo que fiquei longe de vocês, mas que sempre estiveram no meu coração, e ao Waldir, grande amor da minha vida e que não tenho nem palavras para descrever o quão importante você foi e é.

Agradeço a todos pela companhia e apoio prestados nesta jornada!

RESUMO

O modelo analítico de transporte de contaminantes em água subterrânea comumente adotado, inclusive utilizado na Planilha de Avaliação de Risco desenvolvida pela CETESB (2013), é o modelo de Domenico (1987). Este modelo tem simplificações matemáticas que em certas situações pode não reproduzir satisfatoriamente o fenômeno em relação a modelos que incluem soluções exatas. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos erros deste modelo analítico no gerenciamento de passivos ambientais com base na análise de risco à saúde humana, por meio da comparação entre os resultados obtidos com a solução analítica aproximada de Domenico (1987) e a solução analítica exata de Wexler (1992), bem como identificar quais são os parâmetros de entrada em cenários hidrogeológicos diversos mais sensíveis através da análise de sensibilidade relativa. Para tanto, foram selecionados 6 estudos de casos com singularidades entre si em relação às características do aquífero. As simulações de transporte dos solutos foram realizadas com o software ETS3D desenvolvido pelo LEBAC-UNESP. Os resultados indicaram que o uso do modelo de Domenico (1987) como uma ferramenta preliminar no estudo de uma área contaminada pode ser aplicável para aquíferos com condutividade hidráulica elevada (velocidade $> 0,08$ m/d) e de condutividade hidráulica extremamente baixa (velocidade $< 0,01$ m/d), cujos processos de transporte dominantes são de advecção ou de dispersão hidrodinâmica, respectivamente. Por outro lado, os resultados devem ser interpretados com cautela para aquíferos de condutividade hidráulica de baixa a intermediária ($0,01 < \text{velocidade} < 0,08$ m/d), onde os processos de dispersão hidrodinâmica e advecção têm igual importância. Nestas situações pode-se obter resultados de potencial de risco diferentes, e que conseqüentemente podem conduzir a tomadas de decisões distintas no gerenciamento do passivo ambiental. Os parâmetros de entrada dimensão da fonte no eixo y, condutividade hidráulica (K_x) e dispersividade longitudinal (α_x), são os parâmetros que apresentaram sensibilidade relativa intermediária a elevada, de forma que merecem especial atenção na definição do valor a ser utilizado. Desta forma, recomenda-se que o modelo de Domenico (1987) seja substituído por modelos com soluções analíticas mais exatas.

Palavras-chave: Transporte de soluto. Domenico (1987). Wexler (1992). Análise de risco. Sensibilidade relativa.

ABSTRACT

The analytical model usually adopted for contaminant transport in groundwater, included the Risk Assessment Worksheet developed by CETESB (2013), is the Domenico (1987) model. This model has mathematical simplifications that, in certain situations, may not satisfactorily reproduce the phenomenon with respect to exact solutions models. This study evaluates the influence of the associated errors of the results of this model in the management of environmental liabilities based on the analysis of human health risk assessment, by comparing the results obtained with the approximate analytical solution of Domenico (1987) and the exact analytical solution of Wexler (1992), as well as to identify which input parameters are the most sensitive in different hydrogeological scenarios by relative sensitivity analysis. To this end, 6 case studies were selected with singularities between them in relation to the aquifer characteristics. Solute transport simulations were performed with the software ETS3D developed by LEBAC-UNESP. The results indicated that the use of the Domenico (1987) model as a primary tool in the study of a contaminated area may be applicable for permeable aquifers (velocity greater than 0,08 m/d) and aquifers of extremely low permeability (velocity less than 0,01 m/d), whose dominant transport processes are either advection or hydrodynamic dispersion, respectively. However, the results must be interpreted with caution for low to intermediate aquifer permeability (velocity between 0,01 m/d and 0,08 m/d), where the processes of advection and hydrodynamic dispersion are of equal importance. These situations may lead to different results of potential risk, and may consequently lead to different decision-making in the management of environmental liabilities. The input parameters of the source dimension in the y-axis, hydraulic conductivity (K_x) and longitudinal dispersivity (α_x) are the parameters that showed intermediate to high relative sensitivity, so the definition of their value deserves special attention. Therefore, it is recommended that the Domenico (1987) model should be substituted by models with more exact analytical solutions.

Key-words: Solute transport. Domenico (1987). Wexler (1992). Risk Assessment. Relative sensitivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismos associados à migração de contaminantes (THOMÉ e KNOP, 201-?).

Figura 2 – Fatores que causam a dispersão longitudinal (adaptado de FETTER, 1999).

Figura 3 – Isoterma linear.

Figura 4 – Dados experimentais da concentração normalizada de o-xilenos em função do tempo em ensaios de microcosmos (NIELSEN e CHRISTENSEN, 1994), com o ajuste de uma curva de cinética de primeira ordem.

Figura 5 – Sensibilidade dos resultados para a variação dos valores de dispersividade longitudinal: soluções incluem isoconcentrações na frente advectiva para (a) $\alpha_x=10$ e (b) $\alpha_x/10$ (SRINIVASAN *et al.*, 2007).

Figura 6 - Geometria e eixos do sistema para um plano vertical na fonte (GUYONNET e NEVILLE, 2004).

Figura 7 – *Print screen* da tela dos dados de entrada do ETS3D.

Figura 8 – *Print screen* da tela de saída com o modelo de Wexler do ETS3D.

Figura 9 – *Print screen* da tela de saída com o modelo de Domenico do ETS3D.

Figura 10 – Saída do ETS3D (Caso 1): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 11 – A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

Figura 12 – Saída do ETS3D (Caso 2): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 13 – Caso 2: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

Figura 14 – Saída do ETS3D (Caso 3): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 15 – Caso 3: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

Figura 16 – Saída do ETS3D (Caso 4): Mapa com a distribuição das concentrações de xilenos. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 17 – Caso 4: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

Figura 18 – Saída do ETS3D (Caso 5): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 19 – Caso 5: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

Figura 20 – Saída do ETS3D (Caso 6): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

Figura 21 – Caso 6: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Relações empíricas entre os valores de dispersividade longitudinal e o comprimento da pluma de fase dissolvida (L).

Quadro 2 – Relações empíricas entre a dispersividade transversal e a dispersividade longitudinal.

Quadro3 – Tempo de meia-vida para os compostos monoaromáticos (ASTM, 1995).

Quadro 4 – Parâmetros utilizados na simulação de transporte de contaminantes.

Quadro 5 – Resultado da análise de sensibilidade relativa (S_r).

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico1 – Caso 1: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Gráfico 2 – Caso 2: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Gráfico 3 – Caso 3: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Gráfico 4 – Caso 4: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Gráfico 5 – Caso 5: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Gráfico 6 – Caso 6: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACBR	Ações Corretivas Baseadas em Risco
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CSMoS	<i>Center for Subsurface Modeling Suport</i> (Centro de Suporte de Modelagem em Subsuperfície)
LEBAC	Laboratório de Estudos de Bacias
NABR	Níveis Aceitáveis Baseados no Risco
RBCA	<i>Risk-Based Corrective Action</i> (Ação Corretiva Baseada no Risco)
SQIs	Substâncias Químicas de Interesse
UNESP	Universidade Estadual Paulista
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

LISTA DE SÍMBOLOS

C	concentração do soluto (M/L^3)
C_0	concentração inicial (M/L^3)
$\bar{C}$	concentração adsorvida do soluto (M/L^3)
D_0	coeficiente de difusão molecular (L^2/T)
D^*	coeficiente de difusão efetiva (L^2/T)
D_x	coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (L^2/T)
D_y	coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal (L^2/T)
erf	função de erro
f_{oc}	fração de carbono orgânico no solo (kg subst. orgânica / kg solo seco)
F_x	fluxo de massa de soluto por unidade de área por tempo ($M/L^2/T$)
K_d	coeficiente de distribuição (L/kg)
K_{oc}	coeficiente de partição para carbono orgânico (L/kg)
K_x	condutividade hidráulica (L/T)
L	comprimento da pluma de contaminação (L)
n_e	porosidade efetiva
Pe	número de Peclet
R	fator de retardamento
S_r	sensibilidade relativa
v_i	velocidade linear média na direção i (L/T)
v_x	velocidade linear média de fluxo (L/T)
α_i	dispersividade na direção i (L)

α_j	dispersividade na direção j (L)
α_x	dispersividade longitudinal ou <i>alfa x</i> (L)
α_y	dispersividade transversal ou <i>alfa y</i> (L)
α_z	dispersividade vertical ou <i>alfa z</i> (L)
ϖ	coeficiente de tortuosidade
ρ_b	massa específica do solo (M/L ³)
θ	porosidade total
λ	coeficiente de decaimento (T ⁻¹)
δ	função delta de Dirac
dC/dx	gradiente de concentração (M/L ³ /L)
$\partial C/\partial t$	mudança da concentração no tempo (M/L ³ /T)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	PROCESSOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA	4
3.1.1.	Processos Físicos	5
3.1.2.	Retardamento	11
3.1.3.	Reações de Transformação	13
3.2.	SOLUÇÕES ANALÍTICAS NO TRANSPORTE DE SOLUTOS EM MEIO POROSO SATURADO.....	16
3.2.1.	Introdução	16
3.2.2.	Solução Analítica	20
4.	METODOLOGIA.....	25
4.1.	LEVANTAMENTO DE DADOS.....	25
4.1.1.	Pesquisa Bibliográfica.....	25
4.1.2.	Seleção dos Estudos de Casos	25
4.2.	TRATAMENTO DOS DADOS.....	26
4.2.1.	Simulação do Transporte de Contaminantes	27
4.2.2.	Comparação entre os Modelos de Domenico (1987) e Wexler (1992) 27	
4.2.3.	Sensibilidade Relativa.....	28
4.2.4.	Distribuição das Concentrações <i>versus</i> Distância – Avaliação do Potencial Risco à Saúde Humana	29
4.3.	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	30
5.	SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
6.1.	DIFERENÇA ENTRE AS CONCENTRAÇÕES E O ERRO RELATIVO ENTRE OS DOIS MODELOS ANALÍTICOS.....	36
6.1.1.	Considerações	51

6.2.	AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE RELATIVA DOS PARÂMETROS DE ENTRADA (HIDROGEOLÓGICOS E DO TRANSPORTE)	52
6.2.1.	Considerações	54
6.3.	ANÁLISE DA TOMADA DE DECISÃO FRENTE AOS NABRS DA CETESB	56
6.3.1.	Considerações	60
7.	CONCLUSÕES	62
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
9.	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	68

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por substâncias químicas decorrente de atividades industriais teve início há várias décadas. No entanto, somente a partir da década de 1970, com o aprimoramento da legislação ambiental em âmbito mundial, os estudos envolvendo as consequências das contaminações sobre o meio ambiente e a saúde humana ganharam relevância. Em face deste cenário, os órgãos governamentais promoveram diversos programas para o gerenciamento de riscos impostos por essas atividades potencialmente poluidoras.

Dentro deste contexto, a avaliação de risco à saúde humana representa uma ferramenta importante no processo de gerenciamento de áreas contaminadas, permitindo a tomada de decisões no que se refere aos planos de intervenção, priorização de ações, identificação de riscos potenciais, além de permitir estimativas de custos a serem destinados para a reabilitação de uma área contaminada, com o objetivo de melhorar as condições de vida a partir da proteção da saúde e promoção do bem estar social.

Este instrumento determina o risco associado à exposição do ser humano a concentração de uma determinada substância ou grupo de substâncias presentes no meio físico (solo, sedimento, água subterrânea, água superficial e ar) e os efeitos adversos à saúde humana. Esta ferramenta é amplamente empregada; contudo, não se conhece em detalhe quais são as limitações que esta metodologia possui em relação aos modelos de transporte em meio saturado empregados, e o que são as implicações dessas limitações na quantificação do risco à saúde.

Dentre eles, um dos modelos analíticos de transporte de contaminantes em água subterrânea comumente adotado, inclusive utilizado na Planilha de Avaliação de Risco desenvolvida pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2013), é o modelo de Domenico (1987), que se destina à previsão de concentrações no ponto de exposição, advindas de uma fonte (primária ou secundária).

Para seu emprego, são incluídas na análise simplificações como hipótese de fonte contínua, transporte unidimensional, meio isotrópico e homogêneo, entre outros.

Além dessas limitações, o modelo foi concebido a partir de simplificações matemáticas que incluem restrições, fazendo com que ele se adeque a certas condições (principalmente fluxo advectivo e dispersão transversal limitada). Assim, em certas situações adversas o modelo pode não reproduzir satisfatoriamente o fenômeno e fornecer erros de até 80% em relação a modelos que incluem soluções exatas (WEST *et al.*, 2007).

Desta forma, o presente estudo aspira fornecer subsídios à comunidade de hidrogeólogos que atuam no estudo de áreas contaminadas, na escolha do modelo de transporte analítico mais adequado para cada caso, uma vez que, o Domenico (1987) atualmente é amplamente aceito e adotado por profissionais que atuam neste campo, por ser o modelo utilizado nas planilhas de análise de risco usualmente empregadas no Brasil e não necessariamente, pelo fato de ser o modelo mais adequado ao cenário ambiental em avaliação.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem os seguintes objetivos:

- Realizar um estudo comparativo entre a solução analítica aproximada de Domenico (1987) e a solução exata de Wexler (1992) por meio da avaliação da distribuição das concentrações e do erro relativo.
O presente estudo considerou que a solução de Wexler (1992) é a mais exata, uma vez que foi derivada com mais rigor do que a de Domenico (1987), conforme abordado nos estudos de Guyonnet e Neville (2004) e Srinivasan *et. al.* (2007).
- Identificar quais são os parâmetros de entrada mais relevantes em cenários hidrogeológicos diversos por meio da análise de sensibilidade relativa.
- Avaliar as consequências no gerenciamento de passivos ambientais baseado na análise de risco à saúde humana.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PROCESSOS DE TRANSPORTE DE SOLUTOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os fenômenos de transporte em solos podem ser definidos como o movimento de um determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo, seja em zona saturada ou não. A migração destes compostos no solo é influenciada por vários fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação nesta matriz.

O movimento destes compostos não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias se dissolvem, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos, aos quais estas substâncias são submetidas. Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de contaminantes através de meios porosos.

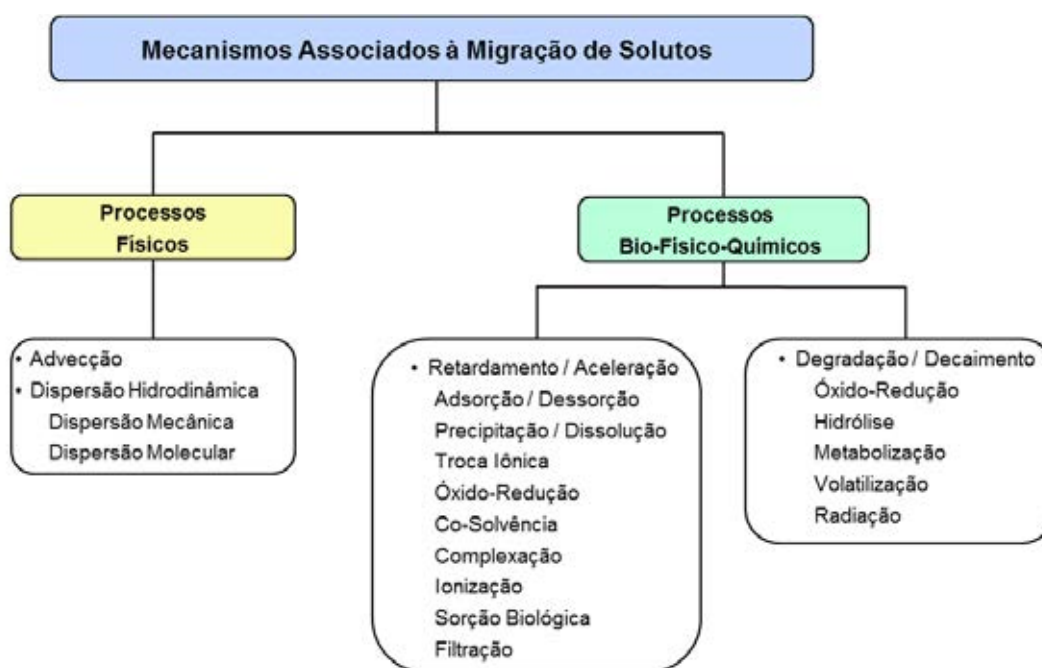


Figura 1 – Mecanismos associados à migração de contaminantes.

Os conceitos relacionados aos processos de transporte de solutos descritos abaixo, foram compilados principalmente do Fetter (1999), e por vezes outras bibliografias consagradas, visto que são definições reconhecidas e difundidas.

3.1.1. Processos Físicos

Advecção

No processo de advecção, a massa do contaminante miscível é transportada no meio poroso a partir do movimento da água subterrânea na qual ela está dissolvida.

Deste modo, pelo processo advectivo o contaminante move-se na mesma velocidade do fluxo da água subterrânea.

Conhecendo-se a velocidade linear média do fluxo de águas subterrâneas, a porosidade efetiva do meio poroso e a concentração do soluto, a determinação do fluxo de massa que passa por uma área unitária do aquífero pode ser descrita como:

$$F_x = v_x n_e C \quad (1)$$

onde:

F_x = fluxo de massa de soluto por unidade de área por tempo (ML^2/T)

v_x = velocidade linear média de fluxo (L/T)

n_e = porosidade efetiva

C = concentração do soluto (ML^{-3})

Gradiente de Concentração ou Difusão Molecular

A difusão molecular ocorre devido ao gradiente de concentrações existentes, ou seja, as partículas do poluente movem-se da área de maior concentração para as de menor concentração (FETTER, 1999). Este fenômeno ocorre independentemente da velocidade do fluxo. A quantidade de massa transferida pelo processo de difusão é proporcional ao gradiente de concentração (dC/dx) e ao coeficiente de difusão molecular (D_0), que corresponde à uma propriedade intrínseca do soluto.

Quando não existe a variação de concentração ao longo do tempo, a difusão é regida pela 1ª Lei de Fick:

$$F_x = -D_0 \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

onde:

F_x = fluxo de massa de soluto por unidade de área por tempo (ML^2/T)

D_0 = coeficiente de difusão molecular (L^2/T)

C = concentração do soluto (ML^3)

dC/dx = gradiente de concentração na direção x (ML^3/T)

A 2ª Lei de Fick rege o processo de difusão quando há variação da concentração ao longo do tempo e, portanto, no gradiente de concentração, e pode ser descrito em sua forma unidimensional como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

onde: $\frac{\partial C}{\partial t}$ = mudança da concentração no tempo (ML^3/T)

Nos solos, e em geral nos meios porosos, a difusão molecular é menor que em uma solução livre, pois os íons devem contornar os grãos minerais e, deste modo, percorrer um percurso maior. Sendo assim, deve-se substituir o coeficiente de difusão molecular (D_0) na equação da 2ª Lei de Fick pelo coeficiente de difusão efetiva (D^*), a qual considera o coeficiente de tortuosidade (ω).

$$D^* = \omega D_0 \quad (4)$$

onde: D^* = coeficiente de difusão efetiva e ω = coeficiente de tortuosidade

Gilham e Cherry (1982) e Desaulniers *et al.* (1981) citados por Vasconcelos (2008), mostraram que em regiões com valores normais de gradientes hidráulicos, onde a permeabilidade é menor que 10^{-9} m/s, a difusão molecular é o mecanismo físico de transporte de substâncias dominante.

Com o aumento da velocidade intersticial, a dispersão mecânica irá participar efetivamente do processo de transporte de poluentes, podendo sobrepor-se aos efeitos da difusão molecular (VASCONCELLOS, 2008).

Dispersão Mecânica

O processo de dispersão mecânica está relacionado à variação de velocidades de fluxo existentes no meio poroso, que progressivamente promove a mistura de água contaminada e água não contaminada. Em escala microscópica, essas diferenças de velocidade são explicadas pelas variações no tamanho e geometria dos poros, conforme apresentado na Figura 2. Em escala macroscópica a dispersão mecânica é controlada por variações de condutividade hidráulica dentro do aquífero.

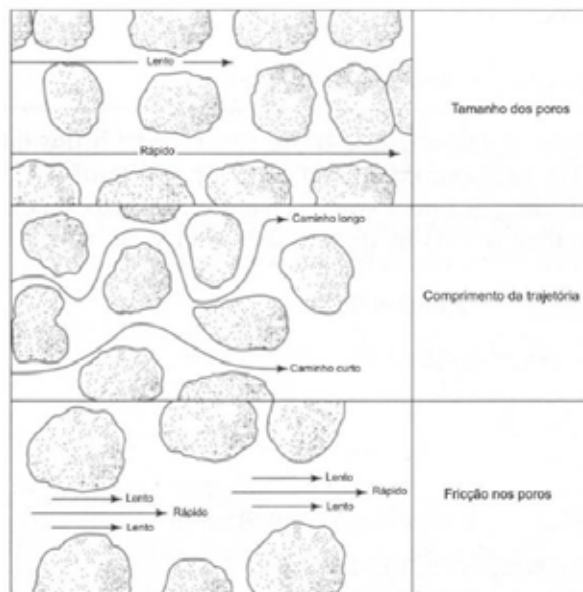


Figura 2 – Fatores que causam a dispersão longitudinal (adaptado de FETTER, 1999).

O processo de dispersão mecânica promove o espalhamento do soluto nas bordas da pluma, o que conseqüentemente promove sua diluição, resultando no decréscimo das concentrações iniciais do soluto, incrementando, porém, o volume de água contaminada.

O coeficiente de dispersão mecânica é igual à dispersividade (α) multiplicada pela velocidade linear média (v_i), sendo i a principal direção de fluxo. Esta definição é expressa da seguinte forma para o eixo longitudinal e transversal:

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal} = \alpha_i v_i [\text{L}^2/\text{T}] \quad (5)$$

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica transversal} = \alpha_j v_i [\text{L}^2/\text{T}] \quad (6)$$

onde:

V_i = velocidade linear média na direção i (L/T)

α_i = dispersividade na direção i (L)

α_j = dispersividade na direção j (L)

Como pode ser observado, o coeficiente de dispersão mecânica longitudinal é proporcional à velocidade linear média da água subterrânea. Isto significa que para velocidades de fluxo elevadas, a atuação do processo da dispersão mecânica será mais intensa.

Dispersão Hidrodinâmica

Em termos práticos, em escala de campo, é impossível separar os processos de difusão e dispersão mecânica. Admite-se que o espalhamento do soluto no aquífero é resultado da atuação combinada dos dois processos. Deste modo, emprega-se, nestes casos, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) que corresponde à soma dos dois processos. É representada pelas seguintes fórmulas:

$$D_x = \alpha_x v_i + D^* \quad (7)$$

$$D_y = \alpha_y v_i + D^* \quad (8)$$

onde:

D_x = coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (L^2/T)

D_y = coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal (L^2/T)

α_x = dispersividade longitudinal (L)

α_y = dispersividade transversal (L)

O parâmetro dispersividade longitudinal (α_x) corresponde a uma propriedade intrínseca do material geológico que forma o aquífero.

Os valores destes parâmetros são estimados a partir de relações empíricas propostas por diversos autores, em função da dimensão da trajetória de fluxo. O Quadro 1 expõe algumas das relações comumente empregadas para determinação de α_x a partir do comprimento da pluma de fase dissolvida (L).

EQUAÇÃO	AUTOR
$\alpha_x = 0,1L$	Lallemant-Barres e Peaudecerf (1978)
$\alpha_x = 0,0175L^{1,46}$	Neuman (1990)
$\alpha_x = 0,83 (\log_{10} (L))^{2,414}$	Xu e Eckstein (1995)

Quadro 1 – Relações empíricas entre os valores de dispersividade longitudinal e o comprimento da pluma de fase dissolvida (L).

Do mesmo modo que a dispersividade longitudinal, a dispersividade transversal é uma propriedade intrínseca do aquífero e as estimativas de seus valores são calculadas a partir dos valores de dispersividade longitudinal, através de relações empíricas (vide Quadro 2).

EQUAÇÃO	AUTOR
$\alpha_y = 0,1\alpha_x$	Gelharet <i>al</i> (1992)
$\alpha_y = 0,33\alpha_x$	ASTM - American Society for Testing and Materials (1995)
$\alpha_y = 0,051\alpha_x$ a $0,167 \alpha_x$	Anderson (1979); Klotzet. <i>al.</i> (1980)

Quadro 2 – Relações empíricas entre a dispersividade transversal e a dispersividade longitudinal.

A razão entre α_x e α_y determina o formato da pluma em virtude da proporção em que o contaminante se espalha.

Difusão versus Dispersão

Algumas experiências foram realizadas por Perkins e Johnston (1963), com o intuito de se conhecer melhor a influência relativa de cada uma das parcelas na dispersão hidrodinâmica, apresentando-a pelo número de Peclet (Pe) definido por:

$$Pe = \frac{v_x L}{D_x} \quad (9)$$

onde:

V_x = velocidade linear média de fluxo (velocidade advectiva) (L/T)

L = comprimento da pluma de contaminação (L)

D_x = coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (L²/T)

3.1.2. Retardamento

A sorção se refere ao processo de transferência de massa entre os contaminantes dissolvidos nas águas subterrâneas (fase aquosa) e os contaminantes sorvidos no meio poroso (fase sólida). É geralmente aceito que as condições de equilíbrio existem entre a fase aquosa e concentrações em fase sólida, e que a reação de sorção é rápida o suficiente em relação à velocidade da água subterrânea e, neste caso, pode ser considerada como instantânea.

O processo de sorção irá promover uma redução na velocidade na qual o contaminante se move dentro do aquífero, afetando os processos de advecção e dispersão hidrodinâmica. A razão entre a velocidade de fluxo de águas subterrâneas pela velocidade em que o contaminante migra dentro do aquífero é denominada de fator de retardamento (R). Quanto maior a tendência de uma substância de se adsorver na matriz do aquífero, maior será o valor de retardamento.

A relação quantidade de massa de soluto que está dissolvido na água e o que está adsorvido no solo, em concentrações sob uma temperatura constante, é conhecida como isoterma de sorção. Isotermas de sorção de equilíbrio controladas são geralmente incorporadas no modelo de transporte através da utilização do fator de retardamento.

A isoterma de sorção linear assume que a concentração adsorvida ($\bar{C}$) é diretamente proporcional à concentração dissolvida na água (C) através de uma relação linear (Figura 3):

$$\bar{C} = K_d C \quad (10)$$

onde:

$\bar{C}$ = concentração adsorvida do soluto (mg/kg)

K_d = coeficiente de distribuição (L/kg)

C = concentração do soluto dissolvida na água (mg/L)

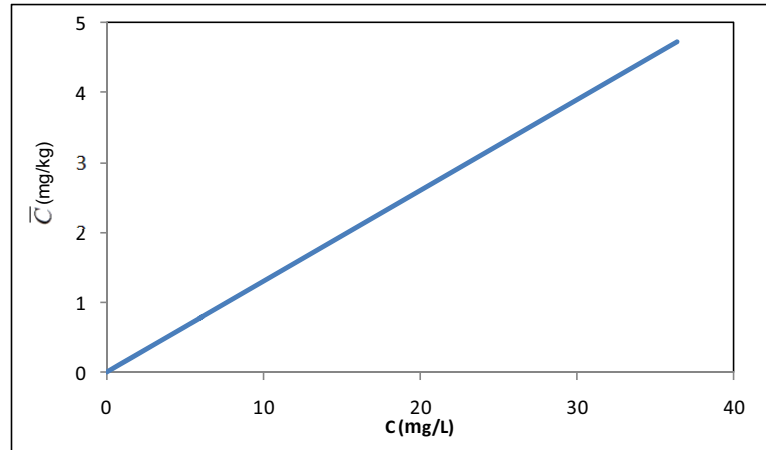


Figura 3 – Isotherma linear.

O fator de retardamento (R) é calculado em função do K_d , conforme expresso:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C} = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (11)$$

onde:

ρ_b = massa específica do solo (ML^{-3})

θ = porosidade total na zona saturada

R = fator de retardamento

Os compostos orgânicos não polares, como a maior parte dos hidrocarbonetos, são substâncias hidrofóbicas (possuem aversão à água) e tendem a se particionar para a fração de carbono orgânico do solo (f_{oc}). No entanto, este particionamento ocorrerá somente se este representar ao menos 0,1% da massa de sólidos do aquífero ou solo (KARICKHOFF *et. al.* 1979).

Em quantidades inferiores a 0,1%, os hidrocarbonetos irão se particionar prioritariamente para a matéria orgânica do solo ou aquífero e se esta estiver presente em quantidade muito reduzida, o particionamento ocorrerá na superfície mineral do aquífero ou solo.

Quando os compostos orgânicos estão em concentrações reduzidas, o particionamento frequentemente obedece a uma relação linear, seguindo a Equação 10, onde a quantidade de massa adsorvida é função da quantidade de soluto dissolvido na água.

Nestas circunstâncias, a sorção dos hidrocarbonetos na fração orgânica do solo será descrita por uma isoterma linear e o coeficiente de distribuição (K_d), é função dos valores de fração de carbono orgânico presente e do coeficiente de partição para o carbono orgânico (K_{oc}), através da relação:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (12)$$

onde:

K_d = coeficiente de distribuição (L/kg)

K_{oc} = coeficiente de partição para carbono orgânico (L/kg)

f_{oc} = fração de carbono orgânico no solo (kg substância orgânica / kg solo seco)

3.1.3. Reações de Transformação

As reações de transformação são responsáveis pelos processos de sorção, decaimento radioativo e nos casos de compostos orgânicos, biodegradação (TAKEUCHI, 2008). Este item enfocará a biodegradação por se tratar do processo de maior relevância para este estudo.

No processo de biodegradação, as bactérias presentes no aquífero podem empregar os hidrocarbonetos como substrato primário, representando a fonte de energia e carbono para seus processos metabólicos. Essa energia é obtida por meio de reações de oxi-redução que envolvem a transferência de elétrons, promovendo a quebra destes compostos orgânicos.

Quando presente em quantidade suficiente, as bactérias empregam o oxigênio dissolvido para promover reações de quebra das cadeias orgânicas, dentro do processo denominado de biodegradação aeróbia. Na ausência de oxigênio, as bactérias irão empregar um receptor de elétrons alternativo, dentro do processo conhecido como biodegradação anaeróbia.

Os processos de biodegradação, aeróbias ou anaeróbias, promovem a redução da concentração de contaminantes orgânicos dissolvidos em função do tempo. A velocidade na qual a redução de massa é descrita pode obedecer a uma relação definida como cinética irreversível de primeira ordem.

Pelo princípio expresso pela cinética de primeira ordem, a transformação ou degradação dos compostos orgânicos, tanto por via aeróbia ou anaeróbia, possuem um comportamento similar ao decaimento radioativo e pode ser representado por uma expressão análoga, presente na Equação (13):

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \quad (13)$$

onde:

C_0 = Concentração inicial (M/L^3)

C = Concentração do soluto (M/L^3)

λ = Coeficiente de decaimento (T^{-1})

A taxa de decaimento é normalmente apresentada em termos de meia-vida, $t_{1/2}$, que representa o tempo necessário para que a massa ou concentração de contaminantes reduza seu valor original pela metade. O Quadro 3 ilustra o tempo de meia-vida para os compostos monoaromáticos.

Composto	Meia-vida
Benzeno	0,02 a 2 anos
Tolueno	0,02 a 0,17 anos
Etilbenzeno	0,016 a 0,62 anos
Xilenos	0,038 a 1 ano

Quadro 3 – Tempo de meia-vida para os compostos monoaromáticos (ASTM, 1995).

O coeficiente de decaimento, que descreve a velocidade em que a massa de contaminantes é destruído por biodegradação, é obtido através da divisão de $\ln(2) = 0,693$, pelo tempo de meia-vida:

$$\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad (14)$$

A cinética de primeira ordem possui a premissa que a taxa de biodegradação é proporcional à concentração, o que implica em maiores taxas de redução de massa em concentrações elevadas, com a redução dessa taxa em concentrações reduzidas, como pode ser observado na Figura 4.

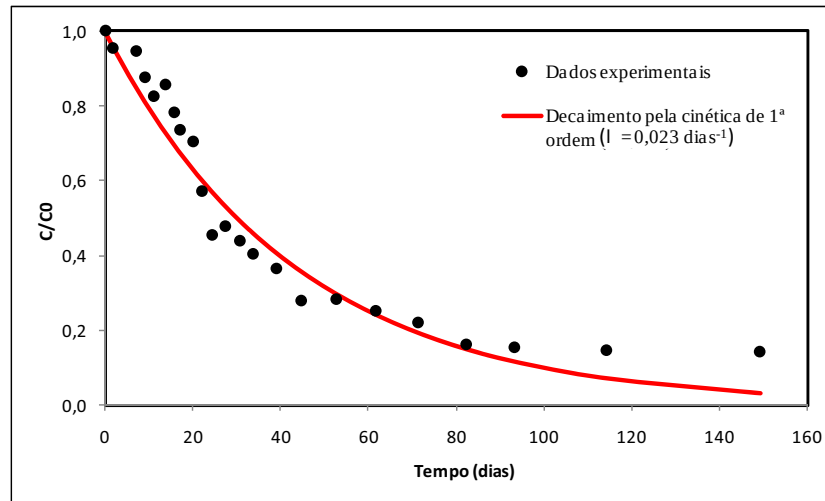


Figura 4 – Dados experimentais da concentração normalizada de o-xilenos em função do tempo em ensaios de microcosmos (NIELSEN e CHRISTENSEN, 1994), com o ajuste de uma curva de cinética de primeira ordem.

Normalmente os valores de coeficiente de decaimento são obtidos a partir de ajuste em modelos matemáticos pelo processo da calibração, o que agrega inúmeras incertezas a estes valores.

3.2. SOLUÇÕES ANALÍTICAS NO TRANSPORTE DE SOLUTOS EM MEIO POROSO SATURADO

3.2.1. Introdução

Os métodos analíticos são amplamente adotados para estimar o potencial de transporte do contaminante na água subterrânea e envolvem soluções de equações diferenciais parciais utilizando condições iniciais e de contorno e são limitados para problemas de geometria simples e em geral para aquíferos homogêneos. Os métodos numéricos são métodos aproximados para solução de equações diferenciais parciais e podem ser empregados tanto em aquíferos homogêneos quanto heterogêneos e anisotrópicos (VASCONCELOS, 2008).

As soluções analíticas são ideais em estágios preliminares de um projeto, onde as informações relacionadas à complexidade do aquífero, condições iniciais e de contorno são limitadas.

As soluções analíticas para a equação de transporte diferem de acordo com a geometria da fonte e as condições de contorno. Vasconcelos (2008) comparou fontes com geometria no plano vertical e em prisma sob a ótica da avaliação de risco e concluiu que as concentrações simuladas pelo prisma são maiores que as geradas pelo plano, porém, embora sejam maiores, não são significativamente diferentes.

Este presente estudo se concentra em dois tipos de soluções analíticas que têm as mesmas geometrias e condições de contorno, de forma que seria de se esperar que fossem fornecidos resultados semelhantes. A primeira é a solução aproximada proposta por Domenico (1987) para o transporte tridimensional com decaimento de primeira ordem. A segunda solução foi proposta por Wexler (1992), que aborda o mesmo problema descrito por Domenico (1987), mas sua derivação é mais exata.

Domenico (1987) apresenta uma solução aproximada da equação de transporte advectiva-dispersiva de solutos e, portanto, agrega certo erro para um determinado conjunto de parâmetros de entrada, quando comparado com as soluções exatas que

descrevem o mesmo problema. A mensuração dos erros fornecidos pela solução de Domenico (1987) foi somente investigada sistematicamente em trabalhos relativamente recentes, destacando-se os trabalhos de Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan et. al. (2007) e West et. al (2007).

A solução de Domenico é amplamente utilizada e aceita pelos órgãos ambientais, principalmente no Brasil e EUA. É o modelo de transporte adotado na planilha de Avaliação de Risco desenvolvida pela CETESB e publicada em seu site em 2009 e atualizada em 2013. Também é utilizado no software comercial *Tool Kit Chemical Releases* desenvolvido pela *Groundwater Services Inc.*, uma das ferramentas mais utilizadas por profissionais especializados que elaboram Análise de Risco à Saúde Humana no Brasil sob a metodologia RBCA - *Risk-Based Corrective Action*.

Esse modelo de transporte também é utilizado nos pacotes de softwares BIOSCREEN, BIOCHLOR, FOOTPRINT e REMChlor, distribuídos pelo Centro de Suporte de Modelagem em Subsuperfície (CSMoS - *Center for Subsurface Modeling Support*) da USEPA. BIOSCREEN e REMChlor utilizam o modelo original de Domenico (1987) e oBIOCHLOR e FOOTPRINT a versão modificada do modelo Martin-Hayden e Robbins (1997).

Os modelos de Domenico e Robbins (1985) e Domenico (1987) são soluções analíticas aproximadas da equação de transporte advectiva-dispersiva de solutos e, portanto, poderiam gerar um erro para um determinado conjunto de parâmetros de entrada, quando comparado com as soluções exatas de Sagar (1982) ou Wexler (1992).

Nos casos em que a dispersividade longitudinal for igual a zero, a solução de Domenico pode ser considerada verdadeira, entretanto, para valores de dispersividade longitudinal diferentes de zero, o erro pode ser significativo (SRINIVASAN et al., 2007), conforme ilustra a Figura 5.

De acordo com Srinivasan et al. (2007), dependendo da escolha dos parâmetros de entrada, o intervalo de erro varia de significativo (pode chegar até 80%) a desprezível e as concentrações são subestimadas pela solução aproximada de

Domenico (1987) quando comparadas à solução exata de Cleary e Ungs (1978) e Wexler (1992).

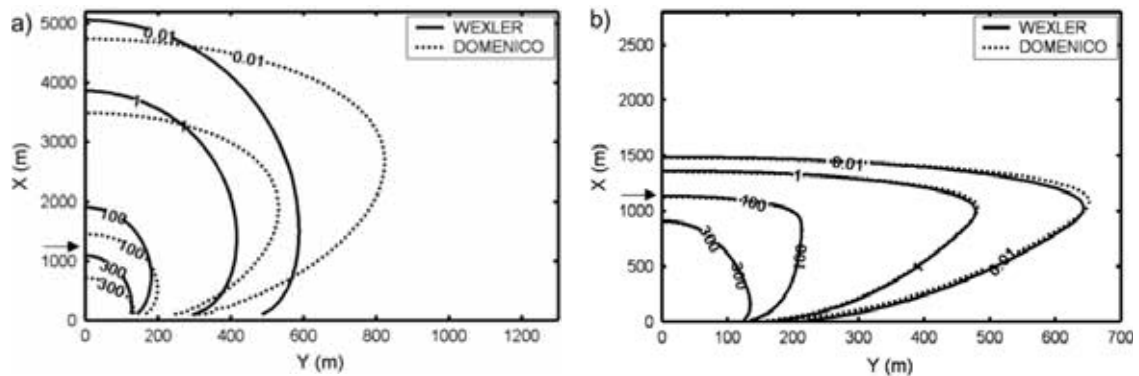


Figura 5 – Sensibilidade dos resultados para a variação dos valores de dispersividade longitudinal: soluções incluem isoconcentrações na frente advectiva para (a) $\alpha_x = 10$ e (b) $\alpha_x / 10$ (SRINIVASAN *et al.*, 2007).

De acordo com o CSMoS (2010), a dispersividade longitudinal é um parâmetro de calibração, e não um parâmetro medido *in situ*. Portanto, os modelos baseados nas soluções de Domenico são razoáveis quando utilizados como ferramenta preliminar. No entanto, a seleção de uma dispersividade longitudinal baixa minimizaria o potencial erro.

O trabalho de Guyonnet e Neville (2004) apresenta comparações entre o modelo de Domenico (1987) e o de Sagar (1982), demonstrando que as discrepâncias entre os modelos são relativamente desprezíveis ao longo da linha central da pluma de contaminação para regimes de fluxo dominados pela advecção e dispersão mecânica ao invés da difusão molecular. Porém, aumentam significativamente fora do eixo central da pluma, principalmente quando se considera o decaimento e retardamento do contaminante.

Entretanto West *et al.* (2007), assumiram uma abordagem mais conservadora e sugeriram que no contexto em que sejam determinadas as concentrações máximas admissíveis no local contaminado, o modelo de Domenico e Robbins (1985) pode subestimar as concentrações de maneira significativa ao longo do eixo central da pluma quando comparado a outros modelos com soluções exatas, tanto para condições transientes como estado estacionário, em domínios 2D ou 3D. Desta

forma, recomendam que modelos com solução exata devam ser adotados ao invés do modelo de Domenico (1987).

Guyonnet e Neville (2004) verificaram que a solução de Domenico (1987) mostra um erro pequeno quando o número de Peclet (Pe), é maior do que 6, o que representa um aquífero relativamente permeável. Portanto, números altos de Pe significam transporte dominado pela advecção, enquanto valores menores de Pe podem indicar a influência da dispersão mecânica e de difusão molecular no transporte.

A CSMoS (2010) recomenda a utilização segura do modelo Domenico (1987) nas condições de transporte dominadas pela advecção (isto é, quando $Pe \geq 10$) e cautela quando os processos de transporte são altamente influenciados pela dispersão (isto é, quando o aquífero é relativamente impermeável).

Srinivasan *et al.* (2007) e West *et al.* (2007) apresentaram um método matemático para derivar a solução de Domenico e explorar seus limites, o qual inclui a reinterpretação da variável tempo (t) no termo da dispersão transversal, a partir da sua substituição por x/v conforme Srinivasan *et al.* (2007).

Batu (2008) apresentou duas questões em relação aos artigos de Srinivasan *et al.* (2007) e West *et al.* (2007), a saber: 1) Domenico e Robbins (1985) desenvolveram suas soluções analíticas utilizando algumas abordagens quantitativas e qualitativas e, artificialmente, algumas funções da solução ao invés de uma solução analítica sistemática como Srinivasan *et al.* (2007) e West *et al.* (2007) expressam em seus trabalhos; e 2) não foi conduzida uma verificação dos estudos através da comparação dos resultados derivados por uma solução analítica com resultados de um modelo numérico.

Desta forma, no presente estudo, os valores de dispersividade (longitudinal, transversal e vertical) foram obtidos por calibração através de modelos matemáticos numéricos para a maioria dos estudos de caso apresentados, visto que, conforme apontado neste capítulo, trata-se de um dos parâmetros mais sensíveis na diferença de resultados entre a solução analítica aproximada de Domenico (1987) e a solução exata de Sagar (1982) ou Wexler (1992).

3.2.2. Solução Analítica

Os modelos de Domenico (1987) e de Wexler (1992) consideram um plano vertical na fonte, perpendicular ao fluxo, para simular a liberação de contaminantes na zona de mistura para migração do contaminante na água subterrânea, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 6.

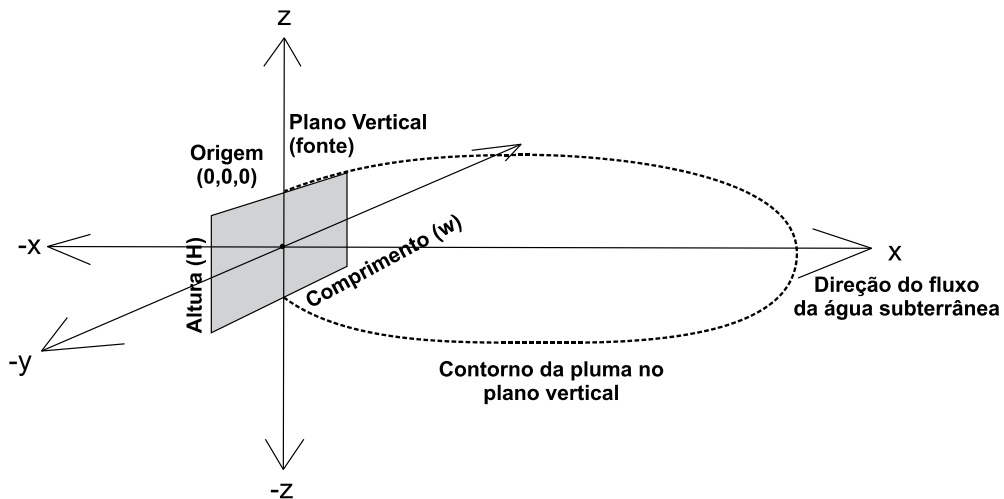


Figura 6 - Geometria e eixos do sistema para um plano vertical na fonte (GUYONNET e NEVILLE, 2004).

Este capítulo foi baseado principalmente no estudo de Guyonnet e Neville (2004), uma vez que atende adequadamente às necessidades deste estudo.

A equação que descreve o transporte advectivo-dispersivo, em um campo de fluxo uniforme, com retardamento linear e decaimento de primeira ordem, pode ser escrita como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - R\lambda C \quad (3.2.2.-1)$$

sendo que:

$$D_x = \alpha_x v + D_0 \omega; D_y = \alpha_y v + D_0 \omega; D_z = \alpha_z v + D_0 \omega \quad (3.2.2.-2)$$

onde:

C = concentração de solutos nos pontos x, y e z e no tempo t

v = velocidade linear média de fluxo das águas subterrâneas

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ = dispersividade longitudinal, transversal e vertical, respectivamente

D_0 = coeficiente de difusão molecular

ω = coeficiente de tortuosidade

R = fator de retardamento

λ = constante de decaimento de primeira ordem

A equação (3.2.2.-1) admite as seguintes premissas:

- ✓ Fluxo de água subterrânea é constante e uni-direcional ao longo do eixo-x;
- ✓ Meio homogêneo;
- ✓ Separação entre as fases dissolvida e adsorvida é instantânea e reversível;
- ✓ Solute sofre degradação de primeira ordem na mesma taxa na fase dissolvida e adsorvida.

Existe uma variedade de condições de contorno para solucionar esta equação (3.2.2.-1), por exemplo, Lenda e Zuber (1970) e Wexler (1992). Para o caso de uma fonte com concentração constante, uma solução analítica para transporte tridimensional de solutos utilizada com frequência é a solução aproximada proposta por Domenico (1987). A equação de partida (ou função de *Green*) usada por Domenico e Robbins (1985) admite uma fonte pontual em um aquífero infinito. A equação governante para a função de *Green* é:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - R\lambda C + \frac{M}{\theta} \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z') \delta(t - t') \quad (3.2.2.-3)$$

tendo como condições de contorno:

$$C(\pm\infty, y, z, t) = 0 \quad (3.2.2.-4)$$

$$C(x, y, \pm\infty, t) = 0 \quad (3.2.2.-5)$$

e condição inicial:

$$C(x, y, z, 0) = 0 \quad (3.2.2.-6)$$

Na equação (3.2.2.-3), M é a massa liberada instantaneamente no ponto $(x, y$ e $z)$ no tempo t , θ é a porosidade do aquífero e δ é a função delta de Dirac. As condições de contorno (equações 3.2.2.-4 e 3.2.2.-5) incorporam a hipótese implícita de que o aquífero é infinitamente grande e espesso. A solução analítica (LEND A E ZUBER, 1970) é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M}{\theta} \frac{1}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{D_x D_y D_z / R}} \frac{1}{(t - t')^{3/2}} \exp[-\lambda(t - t')] \cdot \exp\left[-\frac{\{x-x'\}-v(t-t')/R\}^2}{\frac{4D_x(t-t')}{R}}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(y-y')^2}{4D_y(t-t')/R}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{4D_z(t-t')/R}\right] \quad (3.2.2.-7)$$

Existem duas maneiras de estender a solução de uma fonte pontual para o caso de uma fonte planar e contínua de largura L e altura H . A primeira abordagem é por meio de integração analítica, cuja integral deve ser avaliada numericamente, como por exemplo, a solução de Wexler (1992). Domenico e Robbins (1985) e Domenico (1987) descrevem uma segunda abordagem, apresentada como “simplificada” (DOMENICO, 1987), que envolve a combinação de duas soluções mais simples, uma para a dispersão no eixo x e outra para a dispersão nos eixos y e z . A solução transiente proposta por Domenico (1987) é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{C_0}{8} \exp\left[\frac{vx}{2D_x}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda RD_x}{v^2}}\right)\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x - \frac{vt}{R}\sqrt{1 + \frac{4\lambda RD_x}{v^2}}}{2\sqrt{D_x t/R}}\right] \cdot \left(\operatorname{erf}\left[\frac{y + W/2}{2\sqrt{\frac{D_y x}{v}}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{y - W/2}{2\sqrt{\frac{D_y x}{v}}}\right]\right) \cdot \left(\operatorname{erf}\left[\frac{z + H/2}{2\sqrt{\frac{D_z x}{v}}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{z - H/2}{2\sqrt{\frac{D_z x}{v}}}\right]\right) \quad (3.2.2.-8)$$

onde erf é a função de erro (sistemas retangulares) e erfc é a função de erro complementar ($\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$).

A solução em estado estacionário (*steady-state*) ao longo do eixo central da pluma (DOMENICO, 1987) é:

$$C(x, 0, 0, \infty) = C_0 \exp\left[\frac{vx}{2D_x}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda RD_x}{v^2}}\right)\right] \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{W}{4\sqrt{D_y x/v}}\right] \cdot \operatorname{erf}\left[\frac{H}{4\sqrt{D_z x/v}}\right] \quad (3.2.2.-9)$$

onde: $D_x = \alpha_x v$, $D_y = \alpha_y v$ e $D_z = \alpha_z v$

Como a solução é simétrica em relação à superfície $z=0$ (Figura 6), esta superfície pode ser interpretada como a localização do meio da fonte em um aquífero de espessura infinita, ou como o topo de um aquífero semi-infinito. Neste caso, H é considerado como o dobro da altura “verdadeira” da fonte.

Conforme exposto anteriormente, uma solução exata para o problema de uma fonte planar em um domínio infinito pode ser obtida através da integração da equação (3.2.2.-5) ao longo da duração da liberação e sobre as dimensões da fonte nas direções Y e Z .

Para representar uma fonte com liberação contínua e concentração (C_0), uma expressão deve ser fornecida para o fluxo de massa $\bar{M}$. Se a fonte planar é uma superfície de concentração constante, o fluxo de massa tem duas componentes: uma componente advectiva e outra dispersiva. No entanto, uma vez que *a priori* o valor do fluxo dispersivo é desconhecido, esta componente é negligenciada, de forma que o fluxo de massa é uma aproximação da componente advectiva:

$$\bar{M} = v\theta C_0 \quad (3.2.2.-10)$$

onde:

$\bar{M}$ = fluxo de massa médio

A solução é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{vC_0 \exp\left[\frac{vx}{2D_x}\right]}{8\sqrt{\pi D_x/R}} \int_0^t \left\{ \frac{1}{\tau^{1/2}} \exp\left[-\left(\lambda + \frac{v^2}{4RD_x}\right)\tau - \frac{Rx^2}{4D_x\tau}\right] \cdot \left(\operatorname{erfc}\left[\frac{y-W/2}{2\sqrt{D_y\tau/R}}\right] - \operatorname{erfc}\left[\frac{y+W/2}{2\sqrt{D_y\tau/R}}\right] \right) \cdot \left(\operatorname{erfc}\left[\frac{z-H/2}{2\sqrt{D_z\tau/R}}\right] - \operatorname{erfc}\left[\frac{z+H/2}{2\sqrt{D_z\tau/R}}\right] \right) \right\} d\tau \quad (3.2.2.-11)$$

onde τ é uma variável de integração.

Uma simplificação limitante desta solução é que a componente de dispersão da massa de fluxo da fonte é negligenciada, de forma que a concentração próxima à fonte pode ser subestimada. A fim de realmente restringir a concentração na fonte de valor específico C_0 , a solução deve ser derivada de um domínio semi-infinito na

direção x . De forma que, a condição de contorno da fonte é aplicada à equação (3.2.2.-1) sujeita às equações (3.2.2.-5) e (3.2.2.-6) (GUYONNET e NEVILLE, 2004):

$$C(0, y, z, t) = C_0 \text{ para } -W/2 \leq y \leq W/2 \text{ e } -H/2 \leq z \leq H/2$$

$$C(0, y, z, t) = 0 \text{ para } |y| > W/2 \text{ e } |z| > H/2 \quad (3.2.2.-12)$$

A solução que é praticamente idêntica à anterior, é apresentada por Sagar (1982) e Wexler (1992):

$$C(x, y, z, t) = \frac{C_0 \exp \left[\frac{vx}{2D_x} \right]}{8\sqrt{\pi D_x/R}} \int_0^t \left\{ \frac{1}{\tau^{3/2}} \exp \left[- \left(\lambda + \frac{v^2}{4RD_x} \right) \tau - \frac{Rx^2}{4D_x\tau} \right] \cdot \left(\operatorname{erf} \left[\frac{y - W/2}{2\sqrt{\frac{D_y\tau}{R}}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{y + W/2}{2\sqrt{\frac{D_y\tau}{R}}} \right] \right) \cdot \left(\operatorname{erf} \left[\frac{z - H/2}{2\sqrt{\frac{D_z\tau}{R}}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{z + H/2}{2\sqrt{\frac{D_z\tau}{R}}} \right] \right) \right\} d\tau \quad (3.2.2.-13)$$

A solução de estado estacionário correspondente é um pouco mais complexa para calcular, uma vez que envolve duas integrações numéricas sucessivas (uma em y e outra em z). É mais conveniente para obter a solução de estado estacionário por computador a adoção da equação (3.2.2.-13) para grandes valores de tempo (GUYONNET e NEVILLE, 2004).

As simulações de transporte de contaminantes dos estudos de caso desta dissertação foram realizadas com o software ETS3D, desenvolvido no Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), o qual adota as equações (3.2.2.-9) de DOMENICO (1987) e (3.2.2.-13) de WEXLER (1992), sendo que a equação (3.2.2.-13) incorporada representa um estado estacionário, desta forma $C(x, 0, 0, \infty)$.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e procedimentos realizados para o desenvolvimento deste estudo.

4.1. LEVANTAMENTO DE DADOS

4.1.1. Pesquisa Bibliográfica

Os conceitos relacionados aos processos de transporte de solutos, principalmente dos parâmetros hidrogeológicos avaliados no presente estudo, foram apresentados no capítulo 3 e compilados principalmente do Fetter (1999), visto que já são consagrados.

Foram consultados os estudos desenvolvidos acerca do modelo de transporte de soluto com soluções analíticas, com ênfase no modelo de Domenico (1987), por ser adotado na metodologia da análise de risco à saúde humana denominada “Ações Corretivas Baseadas em Risco” (ACBR) para estimar as concentrações dos contaminantes no ponto de exposição pela água subterrânea. O outro modelo analítico também pesquisado foi o de Wexler (1992), considerado no presente estudo como a solução analítica exata.

4.1.2. Seleção dos Estudos de Casos

Os estudos de caso foram disponibilizados pela empresa Geoklock Consultoria e Engenharia Ambiental Ltda. sob termo de confidencialidade. Primeiramente foi realizada uma avaliação do quadro ambiental de diversos casos, cujos contaminantes são compostos orgânicos voláteis, preferencialmente do grupo dos aromáticos e etenos clorados.

A primeira triagem enfocou a análise das características geológicas, hidrogeológicas e da contaminação para a definição de quais áreas são mais apropriadas para os objetivos deste estudo. Também foram verificados os dados referentes aos parâmetros de entrada utilizados na simulação do transporte de soluto, tais como: i) dimensão da fonte de contaminação; ii) concentração na água subterrânea; iii) dispersividade (alfa x, y e z); iv) condutividade hidráulica; v) gradiente hidráulico; vi) fator de retardamento; vii) porosidade efetiva; e viii) taxa de decaimento.

As avaliações preliminares referentes a algumas características destas áreas apontaram que 9 áreas tendem a apresentar um cenário ambiental condizente com as diretrizes deste estudo.

Após as simulações de transporte de soluto e análise dos resultados para as 9 áreas, cuja descrição do procedimento realizado será apresentada mais adiante, optou-se por apresentar 6 estudos de caso, uma vez que as outras 3 áreas mostraram resultados similares aos casos selecionados como mais representativos para este trabalho.

4.2. TRATAMENTO DOS DADOS

O tratamento dos dados foi realizado de acordo com as etapas abaixo:

- a) Simulação do transporte de contaminantes com o modelo de Domenico (1987) e Wexler (1992);
- b) Elaboração dos mapas com a distribuição das diferenças entre as concentrações e o erro relativo entre os dois modelos analíticos;
- c) Análise da sensibilidade relativa dos parâmetros hidrogeológicos; e
- d) Elaboração de gráficos com a distribuição das concentrações frente aos Níveis Aceitáveis Baseados no Risco (NABR) em relação à distância.

Este estudo considerou como premissa de que o modelo de Wexler (1992) é a solução analítica mais exata.

4.2.1. Simulação do Transporte de Contaminantes

Para a realização das simulações analíticas de transporte dos solutos para os estudos de casos selecionados foi desenvolvido pelos pesquisadores do LEBAC-UNESP o software *Exact Transport Solution 3D* (ETS3D) na plataforma *Windows*. Detalhes acerca dos parâmetros de entrada adotados são descritos no Capítulo 5.

4.2.2. Comparação entre os Modelos de Domenico (1987) e Wexler (1992)

Esta análise foi realizada a partir da elaboração de mapas com a distribuição das diferenças entre as concentrações e o erro relativo (%) entre os dois modelos analíticos. Os mapas foram gerados de acordo com o procedimento descrito:

- a) Exportação dos dados das simulações de transporte de soluto dos dois modelos do ETS3D na extensão *.txt*;
- b) No *software Surfer* versão 7 da *Golden Software Inc.* os arquivos em *.txt* dos dois modelos foram abertos e os dados do modelo de Wexler (1992) foram copiados em uma coluna ao lado do modelo de Domenico (1987) e o arquivo foi salvo na extensão *.xls*;
- c) O arquivo foi exportado e tratado no *Microsoft Excel* 2010 e foram criadas mais duas colunas, uma referente à diferença das concentrações (mg/L) e outra do erro (%) do modelo de Domenico (1987) em relação ao de Wexler (1992).

A diferença e o erro relativo referente às concentrações entre os dois modelos foram calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\text{Diferença da concentração (mg/L)} = C_{(\text{Domenico})} - C_{(\text{Wexler})}$$

$$\text{Erro relativo(\%)} = |(C_{(\text{Domenico})} - C_{(\text{Wexler})}) / C_{(\text{Wexler})}| * 100\%$$

onde:

C = concentração (mg/L)

O erro relativo médio foi calculado através da média aritmética. Este dado será utilizado na análise de sensibilidade relativa (Capítulo 6).

- d) A partir deste arquivo foram criados os *grids* no *Surfer* versão 7. Na criação do *grid* referente à diferença e ao erro das concentrações entre os dois modelos foi utilizado o mesmo espaçamento adotado na simulação realizada pelo software ETS3D e o método estatístico adotado foi o vizinho mais próximo;
- e) Com base no *grid* foram gerados os mapas para cada estudo de caso no *Surfer* versão 7.

A análise dos mapas da diferença e do erro relativo entre as concentrações dos dois modelos permitiu tecer as considerações reportadas no Capítulo 6.

4.2.3. Sensibilidade Relativa

A análise de sensibilidade relativa (S_r) foi realizada para o erro médio entre os dois modelos analíticos em função da variação do valor de cada parâmetro de entrada em +/-10%, individualmente, enquanto os outros foram mantidos constantes, e foi realizada para os parâmetros de dispersividade no eixo longitudinal (alfa x), transversal (alfa y) e vertical (alfa z), condutividade hidráulica (K), taxa de decaimento, concentração, dimensão da fonte na transversal (Y) e vertical (Z). A sensibilidade relativa foi determinada de acordo com a metodologia de McCuen e Snyder (1986), pela equação:

$$S_r = (\Delta S / S_i) / (\Delta E / E_i)$$

onde:

S_r = sensibilidade relativa do modelo aos parâmetros de entrada

ΔS = taxa de variação da resposta do modelo

S_i = valor inicial de saída

ΔE = taxa de variação da entrada dos dados

E_i = valor inicial do parâmetro de entrada

Conforme McCuen e Snyder (1986), e representado na equação acima, o valor de S_r é definido como a razão entre a taxa de variação da resposta do modelo (ΔS) a uma pequena variação na entrada (ΔE), normalizadas pelos valores iniciais da saída (S_i) e da entrada (E_i), respectivamente.

De acordo com Chaves (2009), os valores de sensibilidade relativa podem ser interpretados da seguinte forma: $|S_r| > 1,5$ o modelo apresenta alta sensibilidade ao parâmetro; $|S_r| < 0,5$ a sensibilidade é baixa; $0,5 < |S_r| < 1,5$ a sensibilidade é intermediária. Valores próximos a zero indicam que o modelo é relativamente insensível ao parâmetro.

4.2.4. Distribuição das Concentrações *versus* Distância – Avaliação do Potencial Risco à Saúde Humana

Foram elaborados gráficos com a distribuição das concentrações na linha central da pluma de contaminação simulada pelo ETS3D para os dois modelos. Foi acrescentada uma linha com o valor do Níveis Aceitáveis Baseados no Risco (NABR) para o composto alvo de cada estudo de caso para a via de exposição relacionada à inalação de vapores em ambientes fechados por receptores residenciais por se tratar da via de exposição mais restritiva, com exceção da ingestão de água subterrânea.

Os NABRs adotados no presente estudo foram definidos no documento “Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas às Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimento”, publicado pela CETESB em 2006.

Desta forma, foi verificado a partir de qual distância o receptor residencial em cada modelo para a mesma área de estudo estaria em uma situação de potencial risco, e com base nesses resultados avaliar as diferenças e implicações na tomada de decisão baseado nos resultados fornecidos por cada um dos dois modelos analíticos.

4.3. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos a partir do tratamento dos dados descritos anteriormente foram interpretados com o objetivo de identificar quais os parâmetros de entrada do modelo de transporte de contaminantes que são mais sensíveis na estimativa da concentração no ponto de exposição, e quais as suas implicações nas ações de intervenção e/ou gerenciamento de áreas contaminadas com base na avaliação de risco à saúde humana.

Por fim, a análise destas questões auxiliará nos fatores de incertezas contidos no processo de uma análise de risco à saúde humana e/ou o direcionamento do uso do modelo matemático mais adequado de acordo com as características de cada área.

5. SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

As simulações analíticas de transporte dos solutos foram realizadas com o software ETS3D, o qual foi elaborado com as soluções analíticas de Domenico (1987) e Wexler (1992), de forma que os parâmetros de entrada e as saídas de ambas as soluções são provenientes do mesmo software e viabilize o atendimento dos objetivos deste estudo, no que se refere ao estudo comparativo entre os resultados dos dois modelos, análise de sensibilidade relativa dos parâmetros de entrada e análise da tomada de decisões frente aos NABRs definidos pela CETESB.

As imagens (*print screen* do ETS3D) abaixo apresentam a tela de entrada de dados e as saídas do ETS3D, as quais correspondem às simulações do transporte de contaminantes.

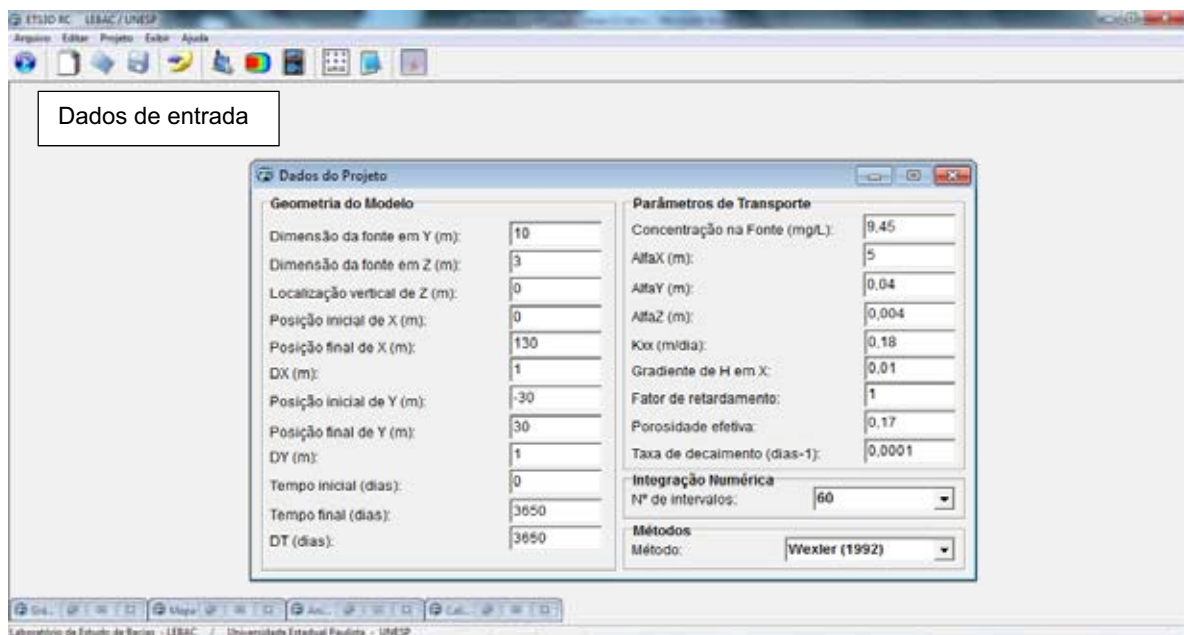


Figura 7 – Print screen da tela dos dados de entrada do ETS3D.

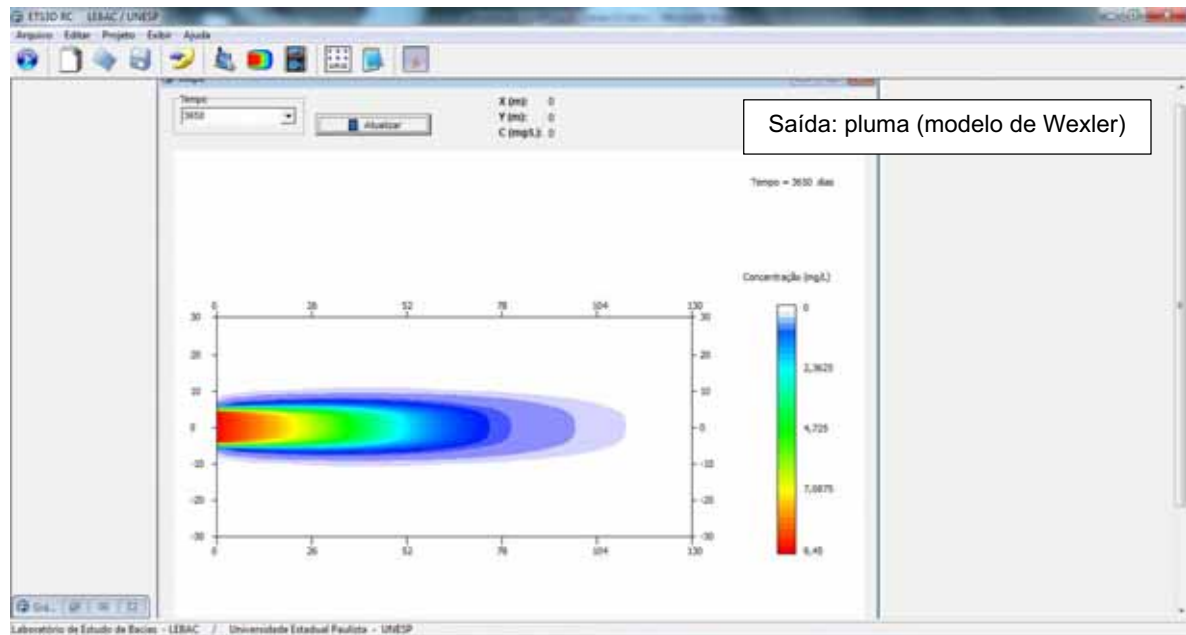


Figura 8 – Print screen da tela de saída com o modelo de Wexler do ETS3D.

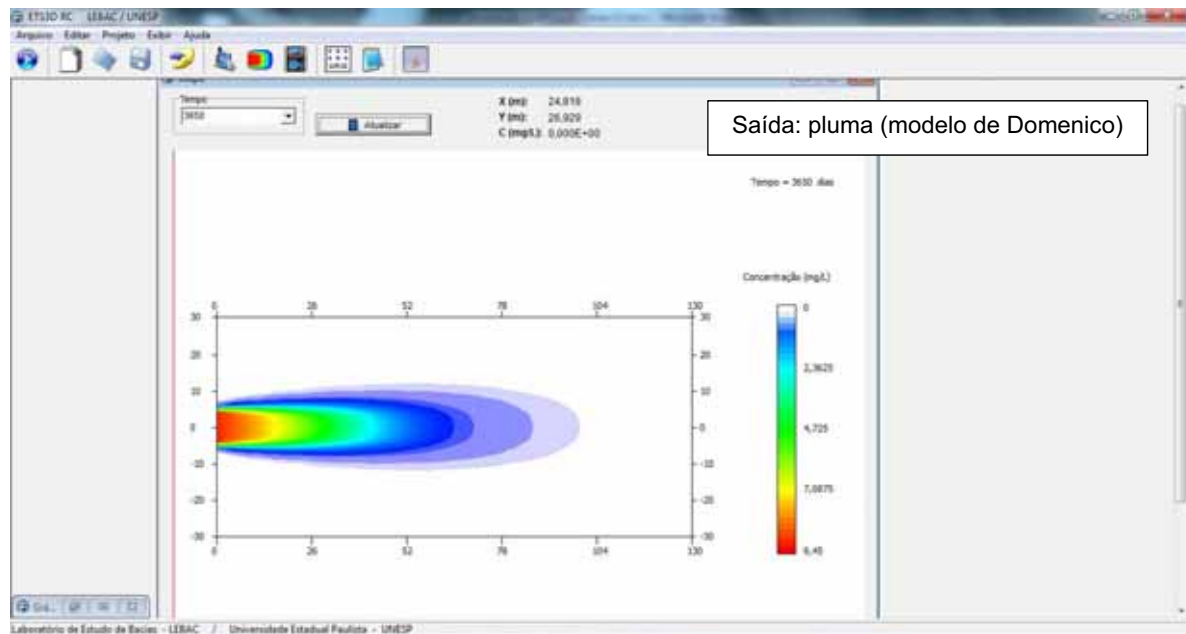


Figura 9 – Print screen da tela de saída com o modelo de Domenico do ETS3D.

Os parâmetros de entrada utilizados nas simulações de transporte com o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992), foram obtidos a partir das informações apresentadas nos relatórios técnicos disponibilizados pela Geoklock Consultoria e Engenharia Ambiental Ltda.

Seguem os critérios de adoção dos respectivos valores por parâmetro:

- I) Dimensão da fonte de contaminação: este parâmetro foi definido a partir dos dados a respeito do histórico de uso e ocupação da área, localização em planta das potenciais áreas fontes, históricos de vazamentos, apresentação dos dados analíticos das substâncias químicas de interesse (SQIs) nos solos e na água subterrânea, mapas potenciométricos e de isoconcentração das SQIs. Estes trabalhos foram realizados de acordo com o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001).
- II) Concentração na água subterrânea: este valor foi compilado dos relatórios técnicos e obtido a partir de análises químicas laboratoriais. Salienta-se que foram utilizados laboratórios acreditados pela ABNT NBR ISO/IEC 17.025.
- III) Dispersividade (*alfa* x, y e z), taxa de decaimento e taxa de retardamento: nos casos em que a modelagem matemática numérica foi realizada pela Geoklock com o programa Visual MODFLOW (SCHLUMBERGER WATER SERVICES, 2011), os valores de dispersividade e decaimento foram compilados dos relatórios técnicos disponibilizados, sendo que os valores de decaimento foram baseados no Howard et. al. (1991).
A calibração dos modelos numéricos propiciou que fosse realizado o ajuste iterativo dos parâmetros de transporte até atingir uma correlação ótima entre as concentrações calculadas e observadas, de forma que os valores de R.M.S (*Root Mean Squared*) normalizados sejam inferiores a 10% para uma adequada calibração (LEBLANC, 1999).
Para as áreas de estudo que a modelagem numérica não foi realizada, foram adotados valores que, nas simulações de transporte realizadas neste estudo, apresentassem uma configuração da pluma do composto de interesse mais próxima da apresentada nos relatórios técnicos.
- IV) Condutividade hidráulica e gradiente hidráulico: estes valores foram compilados dos relatórios técnicos e foram obtidos a partir de medições feitas em campo.

Os ensaios de condutividade hidráulica foram realizados de acordo com o procedimento de Oliva *et. al.* (2005).

A condutividade hidráulica média foi determinada através da realização de ensaios de recuperação do tipo carga variável “*Bail Test*” (FREEZE e CHERRY, 1979) ou “Vazão Constante”, para os casos com elevadas recargas nos poços.

Os cálculos para obtenção da condutividade hidráulica foram executados com o auxílio do programa de computador *Aquifer Test* (WATERLOO HYDROGEOLOGIC INC.).

- V) Porosidade efetiva: assim como para a dispersividade, foram adotados os valores utilizados na modelagem numérica e para os casos em que este trabalho não foi realizado, foram empregados os valores indicados por Fetter (1999) de acordo com a litologia do aquífero.

O Quadro 4 apresenta os parâmetros de entrada das áreas de estudo 1 a 6 adotados para a simulação do transporte dos contaminantes, além de uma sucinta descrição litológica do aquífero e identificação do composto de interesse por área.

Baseado nos parâmetros hidrogeológicos e litológicos apresentados no Quadro supracitado, verifica-se que dentre todas as áreas de estudo apresentadas o Caso 1 representa o aquífero com maior condutividade hidráulica, seguido do Caso 5; já os Casos 6 e 4 apresentam condutividade hidráulica intermediária a baixa e no Caso 2 e 3 o aquífero tem condutividade hidráulica baixa e muito baixa, respectivamente.

Desta forma, os 6 estudos de caso representam singularidades entre si em relação às características do aquífero, fato este, que contribui para a comparação entre os resultados e posterior discussão.

Parâmetros	CASO 1		CASO 2		CASO 3	
	Valor/Dado	Origem do dado	Valor/Dado	Origem do dado	Valor/Dado	Origem do dado
Litologia do Aquífero	areia (média a grossa) e distribuição homogênea	dados de campo	Silte argiloso com intercalações argilas	dados de campo	aterro argilo-siltoso, resíduos e lentes arenosas / distribuição heterogênea na vertical	dados de campo
Composto de interesse	benzeno	análise química	benzeno	análise química	benzeno	análise química
Dimensão da fonte em Y (m)	20	estimado com base nos dados de campo	3	estimado com base nos dados de campo	8	estimado com base nos dados de campo
Dimensão da fonte em Z (m)	3	estimado com base nos dados de campo	2	estimado com base nos dados de campo	3	estimado com base nos dados de campo
Concentração na fonte (mg/L)	16,4	análise química	0,566	análise química	0,453	análise química
alfa x (m)	1	modelo numérico	10	modelo numérico	1	modelo numérico
alfa y (m)	0,01	modelo numérico	0,1	modelo numérico	0,001	modelo numérico
alfa z (m)	0,001	modelo numérico	0,01	modelo numérico	0,0001	modelo numérico
Kx (m/dia)	27,7	dados de campo	0,01	dados de campo	0,01	dados de campo
Gradiente hidráulico (-)	0,007	dados de campo	0,075	dados de campo	0,014	dados de campo
Fator de retardamento (-)	1,25	modelo numérico	1,5	modelo numérico	1,5	modelo numérico
Porosidade efetiva (-)	0,3	modelo numérico	0,15	modelo numérico	0,2	modelo numérico
Taxa de decaimento (dias ⁻¹)	0,008	modelo numérico	0,0038	modelo numérico	0,003	modelo numérico
Parâmetros	CASO 4		CASO 5		CASO 6	
	Valor/Dado	Origem do dado	Valor/Dado	Origem do dado	Valor/Dado	Origem do dado
Litologia do Aquífero	Silte argiloso com intercalações argilas	dados de campo	areno-argiloso, por vezes com matéria orgânica e porções com aterro argilo-siltoso	dados de campo	argilo-arenoso com variação litológica pouco expressiva	dados de campo
Composto de interesse	xileno	análise química	benzeno	análise química	benzeno	análise química
Dimensão da fonte em Y (m)	10	estimado com base nos dados de campo	5	estimado com base nos dados de campo	10	estimado com base nos dados de campo
Dimensão da fonte em Z (m)	2	estimado com base nos dados de campo	3	estimado com base nos dados de campo	3	estimado com base nos dados de campo
Concentração na fonte (mg/L)	13,33	análise química	0,153	análise química	9,45	análise química
alfa x (m)	10	modelo numérico	1,5	calibração	5	calibração
alfa y (m)	0,1	modelo numérico	0,075	calibração	0,04	calibração
alfa z (m)	0,01	modelo numérico	0,0075	calibração	0,004	calibração
Kx (m/dia)	0,025	dados de campo	0,6	dados de campo	0,18	dados de campo
Gradiente hidráulico (-)	0,048	dados de campo	0,014	dados de campo	0,01	dados de campo
Fator de retardamento (-)	1,5	modelo numérico	1,5	calibração	1	calibração
Porosidade efetiva (-)	0,15	modelo numérico	0,1	Fetter 1999	0,17	Fetter 1999
Taxa de decaimento (dias ⁻¹)	0,0038	modelo numérico	0,008	calibração	0,0001	calibração

Kx = condutividade hidráulica no eixo longitudinal
 alfa x = dispersividade no eixo longitudinal
 alfa y = dispersividade no eixo transversal
 alfa z = dispersividade no eixo vertical

Quadro 4 – Parâmetros utilizados na simulação de transporte de contaminantes.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. DIFERENÇA ENTRE AS CONCENTRAÇÕES E O ERRO RELATIVO ENTRE OS DOIS MODELOS ANALÍTICOS

CASO 1

Com base nos dados de entrada apresentados no Quadro 4, foi simulado o transporte de benzeno na água subterrânea com o modelo de Domenico (1987) e Wexler (1992) com o software ETS3D. Este procedimento foi realizado para todos os estudos de caso.

Os mapas com a distribuição das concentrações de benzeno na água subterrânea com os dois modelos, indicam que esse espalhamento é muito similar, conforme apresentado na Figura 10.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, sendo que a diferença do teor de benzeno pode chegar até 0,5 mg/L próximo ao centro de massa, o que corresponde a um erro relativo de 3%. O maior erro relativo é de 6,5% e corresponde a uma diferença de concentração de 0,0001 mg/L no ponto ($X = 578\text{m}$; $Y = 0\text{m}$), conforme indicado na Figura 11.

Salienta-se que o erro relativo de 100% na frente da pluma está associado à ausência de concentração no modelo Domenico (1987); desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,001 mg/L.

Este estudo de caso retrata um exemplo de um aquífero com condutividade hidráulica elevada, dominado pelo processo de transporte de advecção, visto que a velocidade de fluxo (v) é de 0,62 m/d e apresenta dispersividade longitudinal baixa; dentro destas condições, a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) é negligenciável ao longo da linha central da pluma em acordo com Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan *et al.* (2007) e CSMoS (2010).

Por outro lado, de acordo com Guyonnet e Neville (2004) as discrepâncias entre os dois modelos podem aumentar significativamente fora do eixo central da pluma, principalmente quando se considera o decaimento e retardamento do contaminante.

Entretanto, esta diferença pode ser considerada pouco significativa na avaliação de um passivo ambiental, visto que o maior erro relativo fora da linha central da pluma verificado neste estudo de caso foi de 58% e corresponde a uma concentração de 0,001 mg/L de benzeno no modelo de Domenico na borda da pluma, onde os teores já são baixos (0,003 mg/L no modelo de Wexler (1992)) e inferiores ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para o benzeno na água subterrânea (0,005 mg/L).

Além disso, na avaliação de um passivo ambiental, a dimensão da fonte em Y teria um impacto maior que a diferença de concentração indicada entre os dois modelos analíticos, visto que se trata de um aquífero de elevada condutividade hidráulica, de forma que o movimento da pluma no eixo longitudinal é muito mais expressivo que no eixo transversal, conforme indicado na Figura 10.

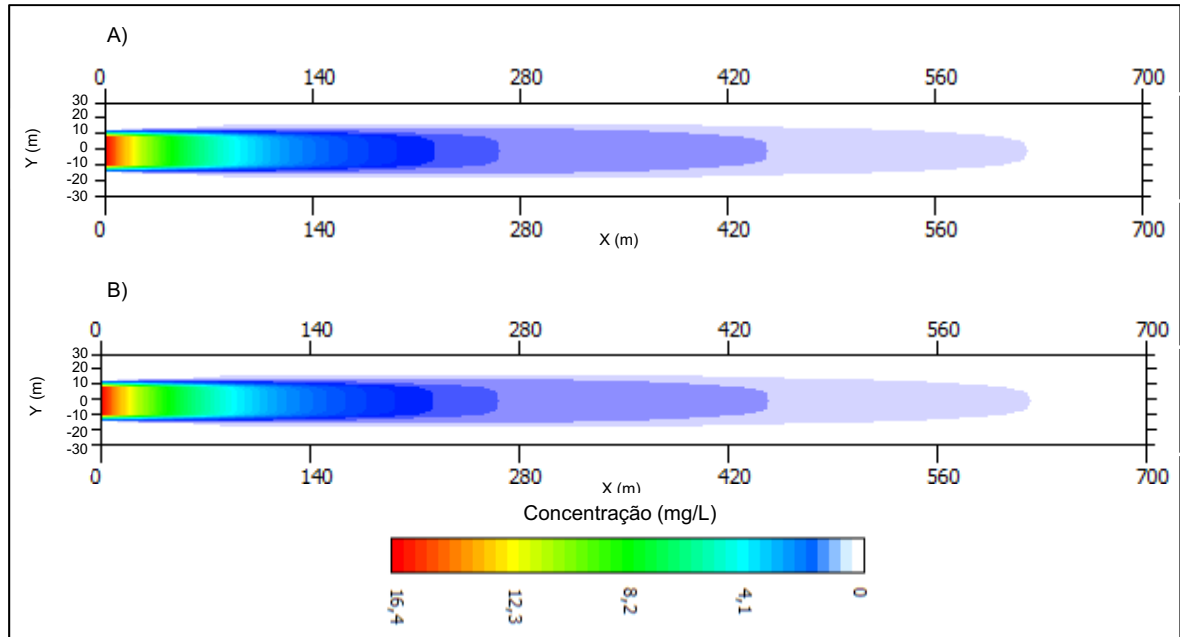


Figura 10 – Saída do ETS3D (Caso 1): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

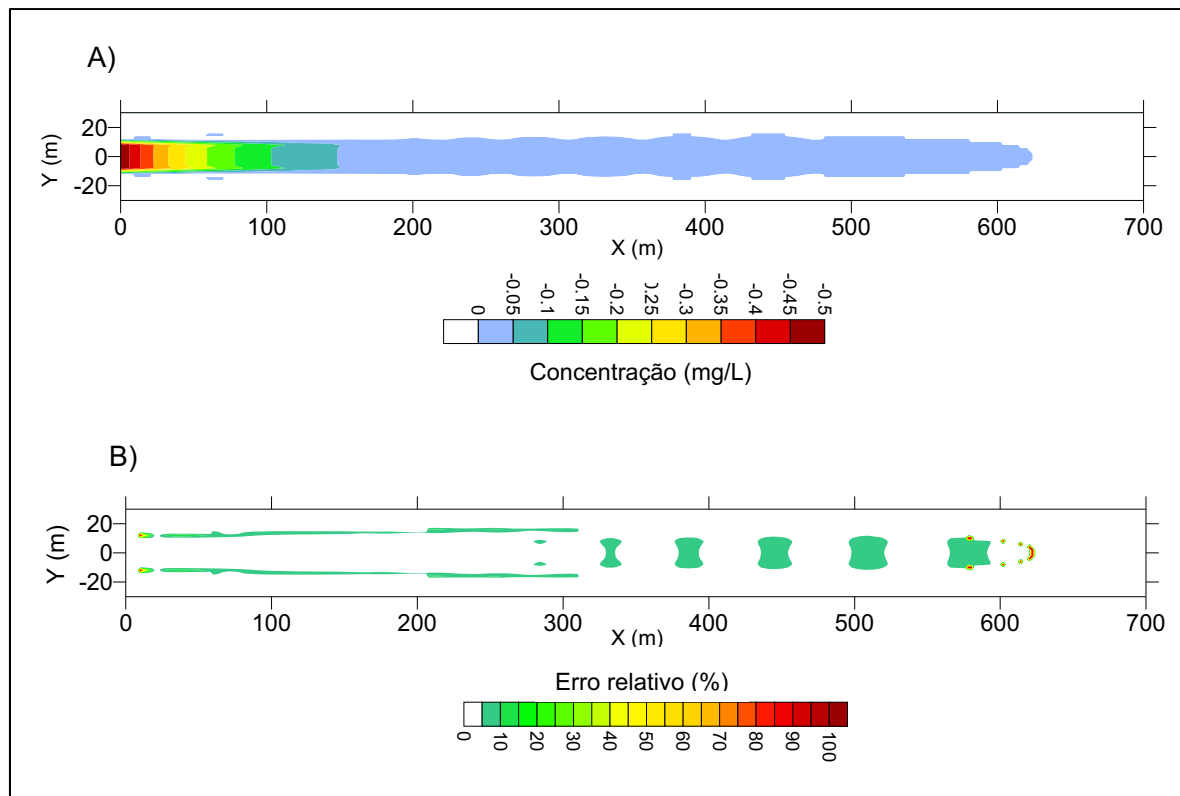


Figura 11 – A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

CASO 2

Os mapas com a distribuição das concentrações de benzeno na água subterrânea com os dois modelos indicam que a pluma do modelo de Domenico (1987) é menor no eixo longitudinal (X), e mais extensa no eixo transversal (Y) em relação ao modelo de Wexler (1992), conforme apresentado na Figura 12.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, principalmente nas proximidades do centro de massa, sendo que a diferença do teor de benzeno pode chegar até 0,14 mg/L, o que corresponde a um erro relativo de 25%.

O maior erro relativo é de 100%, situado na frente da pluma e está associado à ausência de concentração no modelo Domenico (1987). Desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,009 mg/L a 14 m de distância da fonte, conforme indicado na Figura 13. Esta concentração é superior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para o benzeno na água subterrânea (0,005 mg/L).

Por outro lado, no eixo transversal as concentrações são superestimadas no modelo de Domenico (1987), ainda que as diferenças sejam menores em relação ao eixo longitudinal. O maior erro relativo é de 1.469%, próximo à fonte ($X = 1\text{m}$; $Y = 2\text{m}$) e corresponde a uma diferença de concentração de 0,062 mg/L. A pluma no modelo de Domenico (1987) chega a atingir no máximo 8 m de largura com concentração de 0,001 mg/L, enquanto o Wexler indica 4 m de largura.

Este estudo de caso, retrata um exemplo de um aquífero de baixa condutividade hidráulica, possivelmente dominado pelo processo de transporte de dispersão hidrodinâmica, visto que a velocidade de fluxo é de apenas 0,005 m/d e apresenta alta dispersividade longitudinal.

Dentro destas condições, a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) deve ser avaliada com cautela ao longo da linha central da pluma em acordo com Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan *et al.* (2007) e CSMoS (2010).

Fora da linha central da pluma, o modelo de Domenico (1987) superestima a largura e as concentrações, consequentemente o resultado da análise de risco seria superestimado.

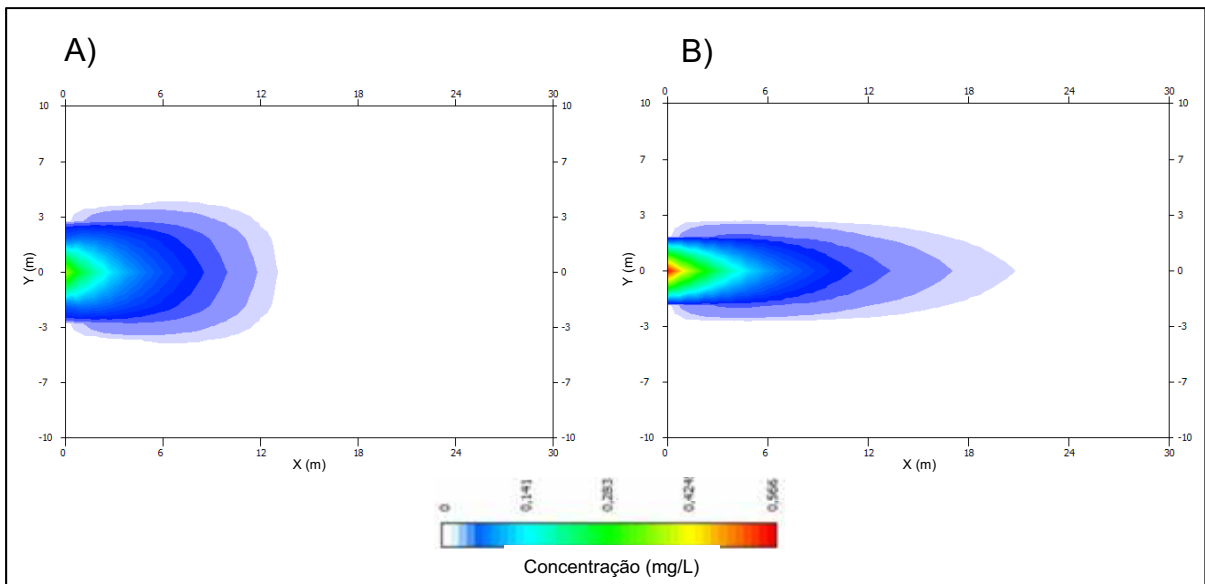


Figura 12 – Saída do ETS3D (Caso 2): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

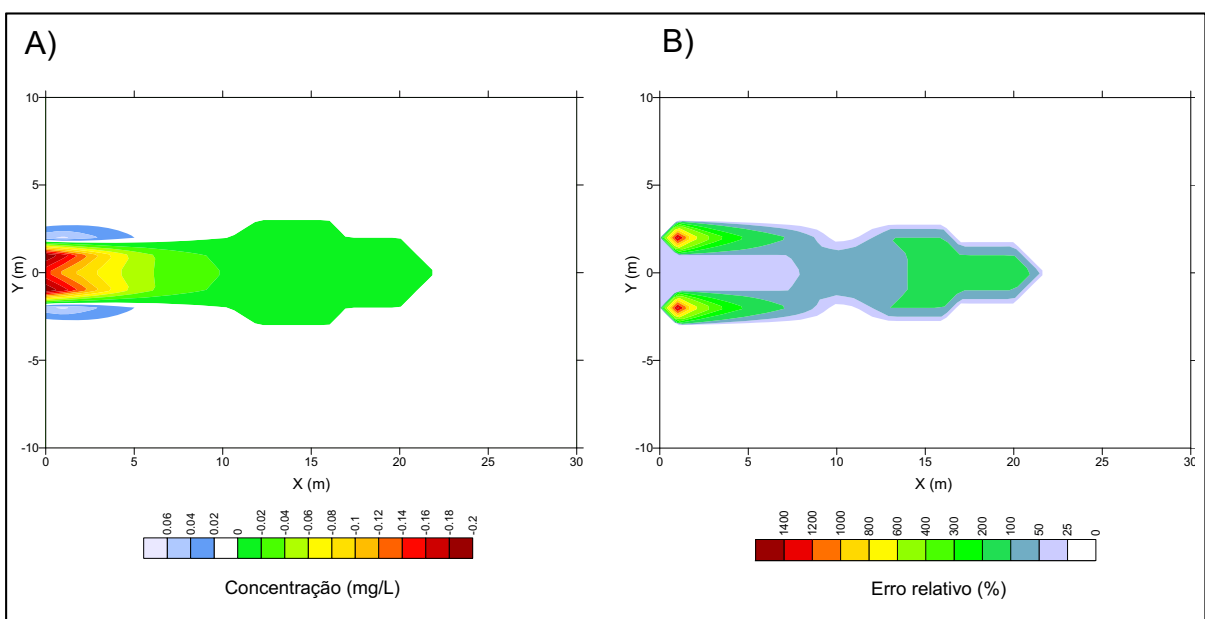


Figura 13 – Caso 2: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

CASO 3

Os mapas com a distribuição das concentrações de benzeno na água subterrânea com os dois modelos indicam que a pluma do modelo de Domenico (1987) é menor no eixo longitudinal (X) e no eixo transversal (Y) em relação ao modelo de Wexler (1992), conforme apresentado na Figura 14.

Basicamente o modelo de Domenico (1987) gera uma pluma de benzeno no contorno da fonte, ou seja, o espalhamento é quase nulo, assim como o modelo de Wexler (1987) também é pouco expressivo, devido às características do aquífero, que serão discutidas mais adiante.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, sendo que a diferença do teor de benzeno pode chegar até 0,4 mg/L no centro de massa, o que corresponde a um erro relativo de 88%.

O maior erro relativo é de 100% na frente da pluma e está associada à ausência de concentração no modelo Domenico (1987); desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,007 mg/L a 2 m de distância da fonte, conforme indicado na Figura 15.

No eixo transversal as concentrações são subestimadas no modelo de Domenico (1987), sendo que o erro relativo varia entre 88% no centro de massa a 100% na borda da pluma (2 a 8 m) e a diferença de concentração varia, respectivamente, entre 0,4 mg/L (centro de massa) e 0,0035 mg/L (borda da pluma).

A pluma no modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) tem a mesma dimensão da fonte adotada como dado de entrada no modelo de 8 m, ou seja, não houve o espalhamento da pluma na transversal.

Este estudo de caso retrata um exemplo de um aquífero de condutividade hidráulica extremamente baixa, dominado pelo processo de transporte de dispersão hidrodinâmica, sendo que a difusão molecular deve ser mais relevante, visto que a velocidade de fluxo é de apenas 0,0008 m/d e apresenta baixa dispersividade longitudinal.

Dentro destas condições, a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) deve ser avaliada com cautela ao longo da linha central da pluma em acordo com Guyonnet e Neville (2004) e CSMoS (2010).

Visto que o processo de transporte de advecção é ausente neste caso e possivelmente a dispersão mecânica é pouco expressiva, a pluma de benzeno em ambos os casos não apresenta um espalhamento do contaminante, consequentemente a diferença entre os modelos não acarretará em uma tomada de decisão diferente.

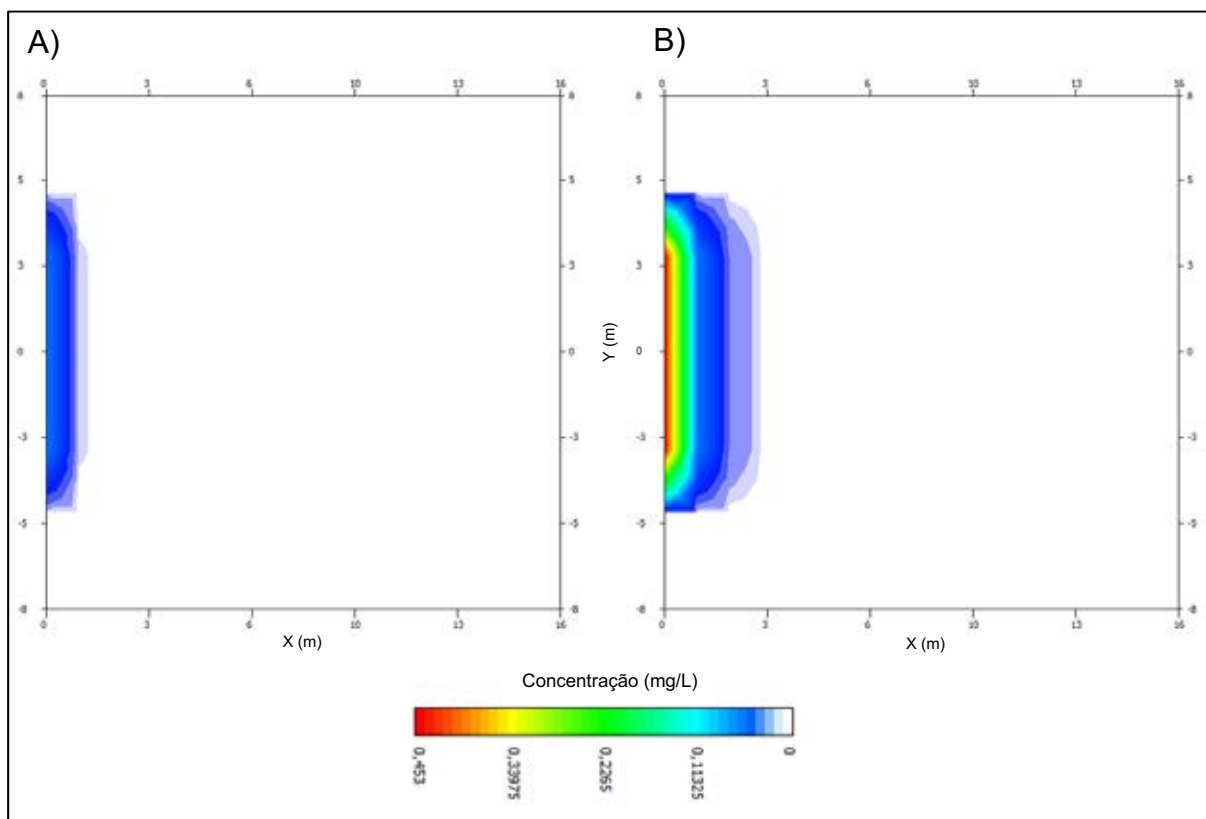


Figura 14 – Saída do ETS3D (Caso 3): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

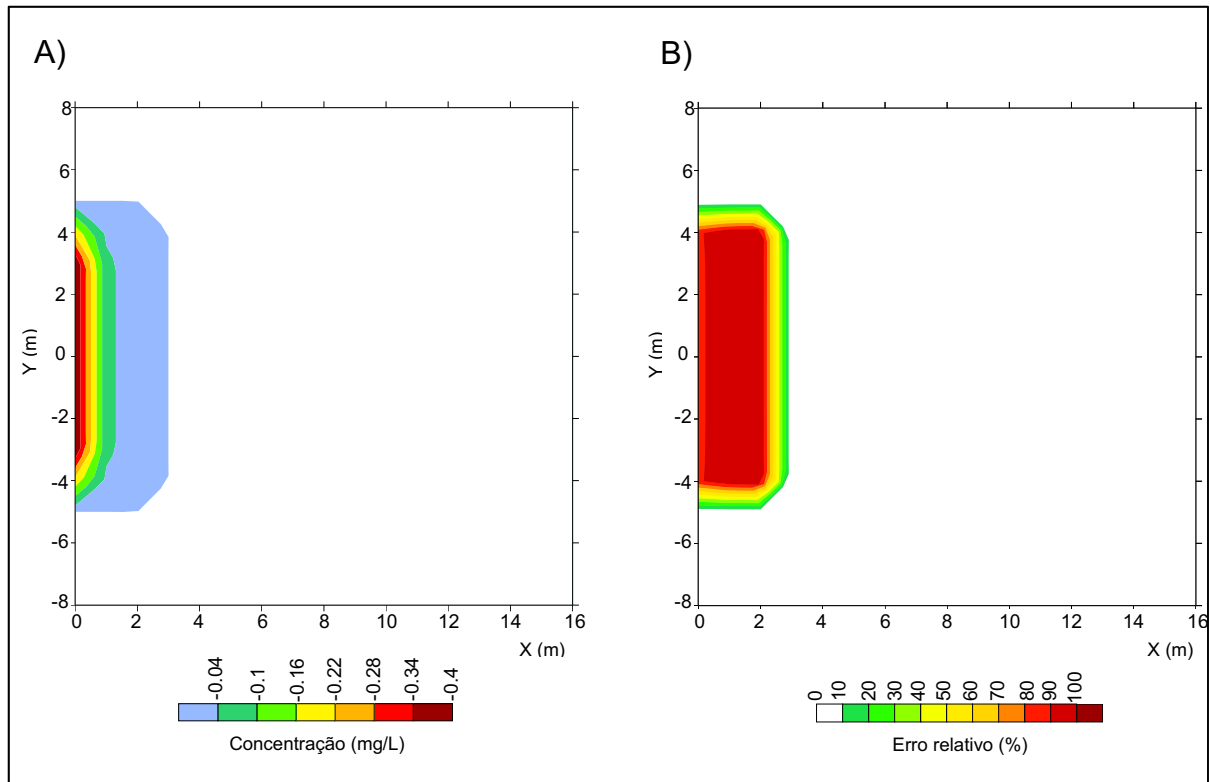


Figura 15 – Caso 3: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

CASO 4

Os mapas com a distribuição das concentrações de xilenos na água subterrânea com os dois modelos, indicam que a pluma do modelo de Domenico (1987) é menor no eixo longitudinal (X), e maior no eixo transversal (Y) em relação ao modelo de Wexler (1992). As plumas simuladas no modelo de Domenico (1987) e Wexler (1992) atingem as seguintes dimensões, respectivamente: extensão no eixo longitudinal de 25 m e de 42 m e; no eixo transversal 18 m e 14 m, conforme apresentado na Figura 16.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, principalmente no centro de massa (ponto: $X=0$; $Y=0$), sendo que a diferença do teor de xilenos pode chegar até 2,65 mg/L, o que corresponde a um erro relativo de 20%.

O maior erro relativo na linha central da pluma é de 100% na frente da pluma e está associada à ausência de concentração no modelo Domenico (1987); desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,04 a 0,001 mg/L entre 26 e 42 m de distância da fonte, conforme indicado na Figura 17.

Esta concentração é inferior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para xilenos na água subterrânea (0,5 mg/L). Este fato indica que neste caso a diferença entre os modelos é pouco significativa.

O teor de 0,5 mg/L (CETESB, 2014) está em 13 m no modelo de Domenico (1987) e 15 m no de Wexler (1992), esta diferença pode ser considerada pouco significativa.

Por outro lado, fora da linha central da pluma as concentrações são superestimadas no modelo de Domenico (1987). O maior erro relativo é de 5.334%, próximo à fonte ($X = 4$ m; $Y = 7$ m) e corresponde a uma diferença de concentração de 0,098 mg/L. A pluma no modelo de Domenico (1987) chega a atingir no máximo 18 m de largura com concentração de 0,0014 mg/L, enquanto o Wexler (1992) atinge uma largura total de 14 m com concentração de 0,001 mg/L na borda da pluma.

Esta concentração é inferior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para xilenos na água subterrânea (0,5 mg/L), este fato indica que neste caso a diferença entre os modelos é pouco significativa.

Este caso de estudo, retrata um exemplo de um aquífero de baixa condutividade hidráulica, possivelmente dominado pelo processo de transporte de dispersão hidrodinâmica, visto que a velocidade de fluxo é de 0,008 m/d e apresenta alta dispersividade longitudinal.

Dentro destas condições, a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) deve ser avaliada com cautela ao longo da linha central da pluma e fora deste eixo também, em acordo com Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan *et al.* (2007) e CSMoS (2010).

Pode-se concluir que o modelo de Domenico (1987) superestima as concentrações fora do eixo central da pluma, dado que as maiores concentrações encontram-se nas proximidades do centro de massa e as menores na borda da pluma. O mesmo ocorre na linha central da pluma, entretanto o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações.

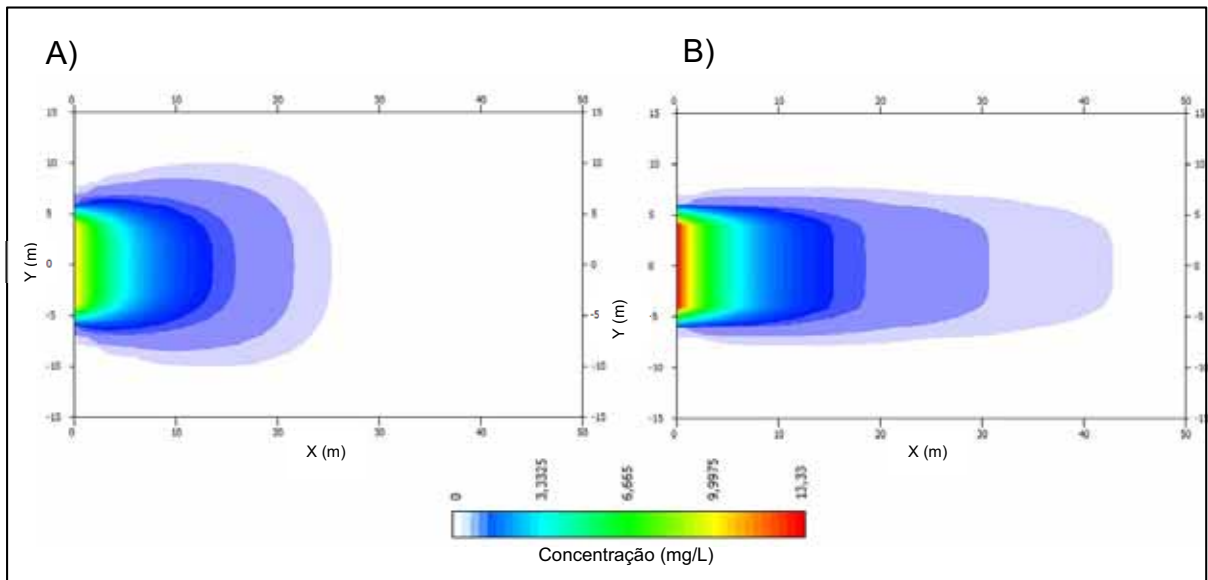


Figura 16 – Saída do ETS3D (Caso 4): Mapa com a distribuição das concentrações de xilenos. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

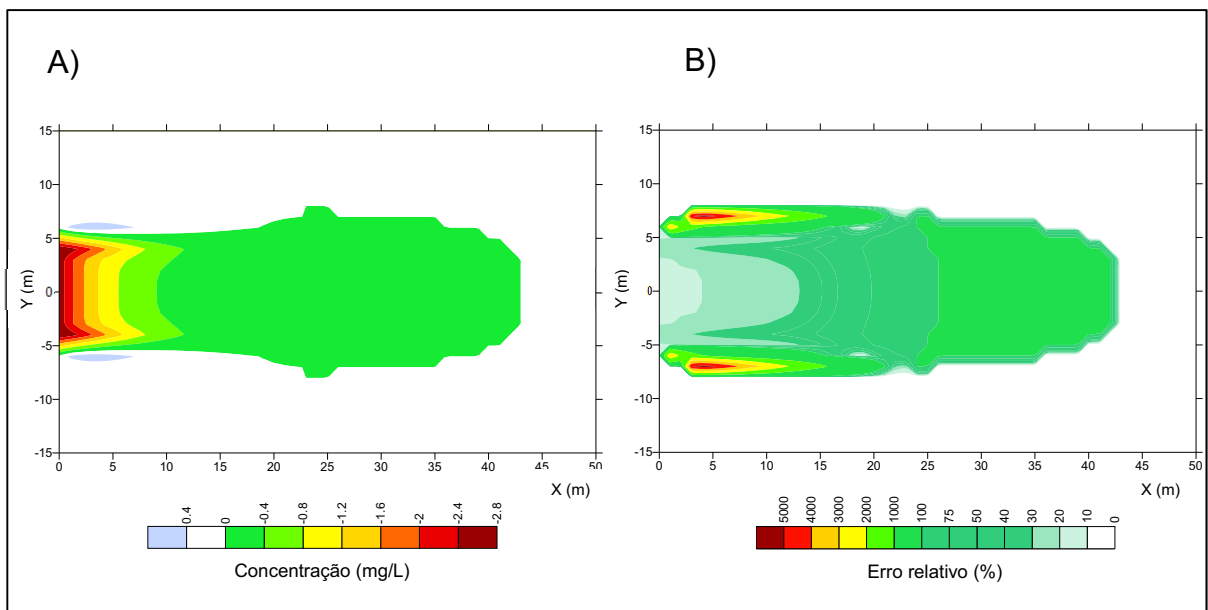


Figura 17 – Caso 4: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

CASO 5

Os mapas com a distribuição das concentrações de benzeno na água subterrânea com os dois modelos, indicam que essa distribuição é similar, conforme apresentado na Figura 18.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, sendo que a diferença do teor de benzeno pode chegar até 0,017 mg/L próximo ao centro de massa, o que corresponde a um erro relativo de 10%. O maior erro relativo é de 23% e corresponde a uma diferença de concentração de 0,0003 mg/L no ponto ($X = 0$ m; $Y = -/+ 37$ m), conforme indicado na Figura 19.

Salienta-se que o erro relativo de 100% na frente da pluma está associado à ausência de concentração no modelo Domenico (1987); desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,001 mg/L.

Este estudo de caso é similar ao Caso 1, pois retrata um exemplo de um aquífero de elevada condutividade hidráulica, dominado pelo processo de transporte de advecção, visto que a velocidade de fluxo é de 0,08 m/d e apresenta dispersividade longitudinal baixa. Dentro destas condições, a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e de Wexler (1992) é desprezível ao longo da linha central da pluma, este cenário está de acordo com Guyonnet e Neville (2004) e CSMoS (2010).

Por outro lado, de acordo com Guyonnet e Neville (2004) as discrepâncias entre os dois modelos podem aumentar significativamente fora do eixo central da pluma, principalmente quando se considera o decaimento e retardamento do contaminante.

Entretanto, esta diferença pode ser considerada pouco significativa neste caso, visto que o maior erro relativo fora da linha central da pluma verificado neste estudo de caso foi de 210% e corresponde a uma diferença de concentração de 0,0014 mg/L de benzeno na borda da pluma próximo ao centro de massa, onde os teores (0,006

mg/L no modelo de Wexler (1992)) já estão acima do valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para o benzeno na água subterrânea (0,005 mg/L). Neste caso, as concentrações de Domenico foram superestimadas fora da linha central da pluma.

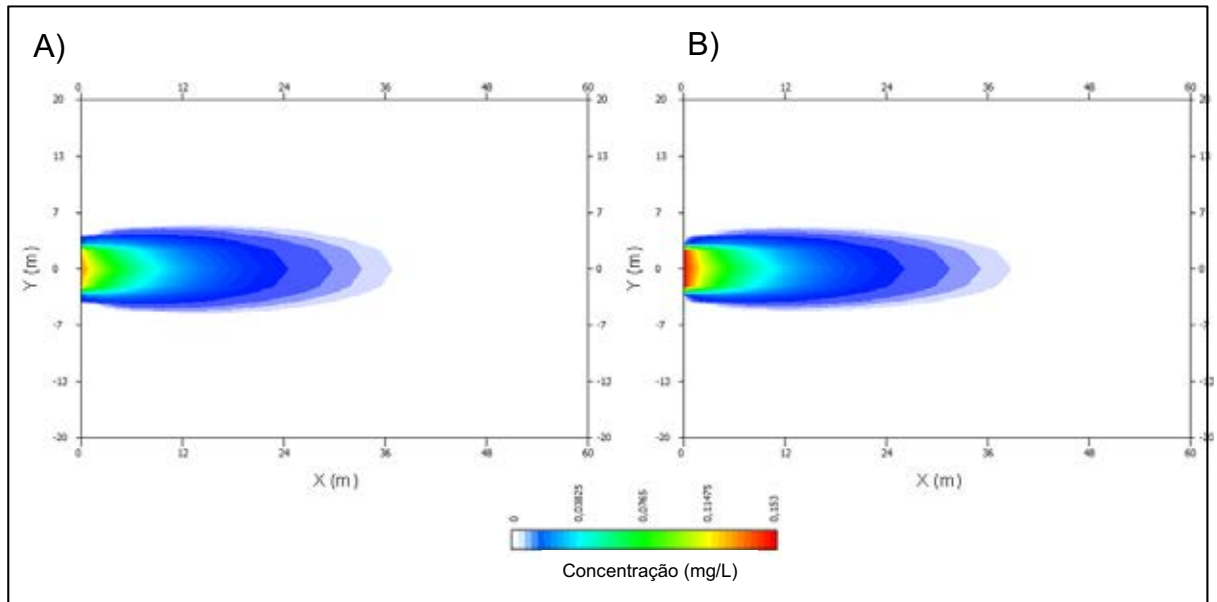


Figura 18 – Saída do ETS3D (Caso 5): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

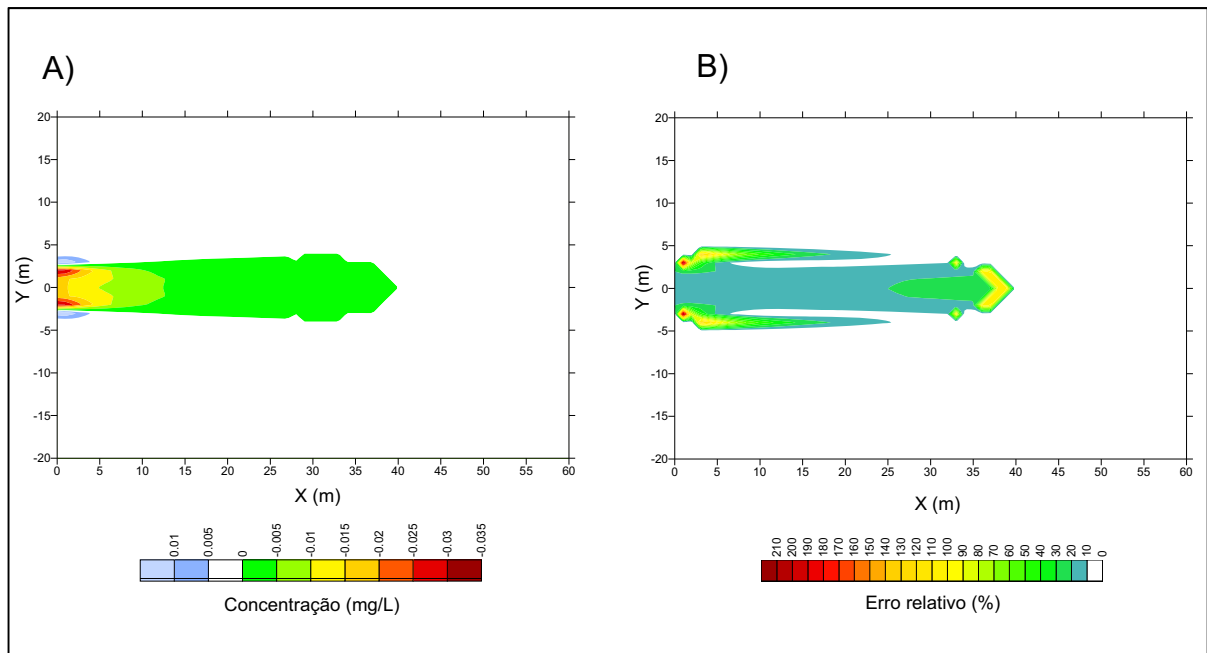


Figura 19 – Caso 5: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

CASO 6

Os mapas com a distribuição das concentrações de benzeno na água subterrânea com os dois modelos, indicam que a pluma do modelo de Domenico (1987) é menor no eixo longitudinal (X), e maior no eixo transversal (Y) em relação ao modelo de Wexler (1992). As plumas simuladas no modelo de Domenico (1987) e Wexler (1992) atingem as seguintes dimensões, respectivamente: extensão no eixo longitudinal de 99 m e de 111 m; e no eixo transversal 22 m e 20 m, conforme apresentado na Figura 20.

Os mapas com a distribuição da diferença das concentrações e do erro relativo indicam que o modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma, principalmente na porção central da pluma (ponto: $X=39$, $Y=0$), sendo que a diferença do teor de benzeno pode chegar até 1,28 mg/L, o que corresponde a um erro relativo de 30% (vide Figura 21).

O maior erro relativo na linha central da pluma é de 100% na frente da pluma e está associada à ausência de concentração no modelo Domenico (1987); desta forma, a diferença de concentração foi correspondente ao teor previsto no modelo de Wexler (1992) de 0,009 a 0,001 mg/L entre 100 a 111 m de distância da fonte, conforme indicado na Figura 21.

Esta concentração é superior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para o benzeno na água subterrânea (0,005 mg/L) até 104 m; enquanto que no modelo de Domenico a concentração atingiria valores superiores ao valor da CETESB (2014) até 92 m. Este fato indica que a depender dos bens a proteger (biológicos ou físicos), a diferença entre os dois modelos pode acarretar em tomadas de decisões distintas.

Por outro lado, fora da linha central da pluma as concentrações são superestimadas no modelo de Domenico (1987). O maior erro relativo é de 422%, na borda da pluma da porção central ($X = 61$ m; $Y = 10$ m) e corresponde a uma diferença de concentração de 0,005 mg/L.

Esta diferença de concentração é superior ao valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2014) para o benzeno na água subterrânea (0,005 mg/L); este fato indica que a depender dos bens a proteger (biológicos e/ou físicos) a diferença entre os dois modelos pode acarretar em tomadas de decisões distintas.

Este estudo de caso retrata um exemplo de um aquífero de baixa a média condutividade hidráulica, onde possivelmente os processos de dispersão hidrodinâmica e advecção têm igual importância, visto que a velocidade de fluxo é de 0,01 m/d e apresenta um valor intermediário para dispersividade longitudinal. Dentro destas condições as diferenças entre os dois modelos devem ser avaliadas com cautela, este cenário está de acordo com Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan *et al.* (2007) e CSMoS (2010).

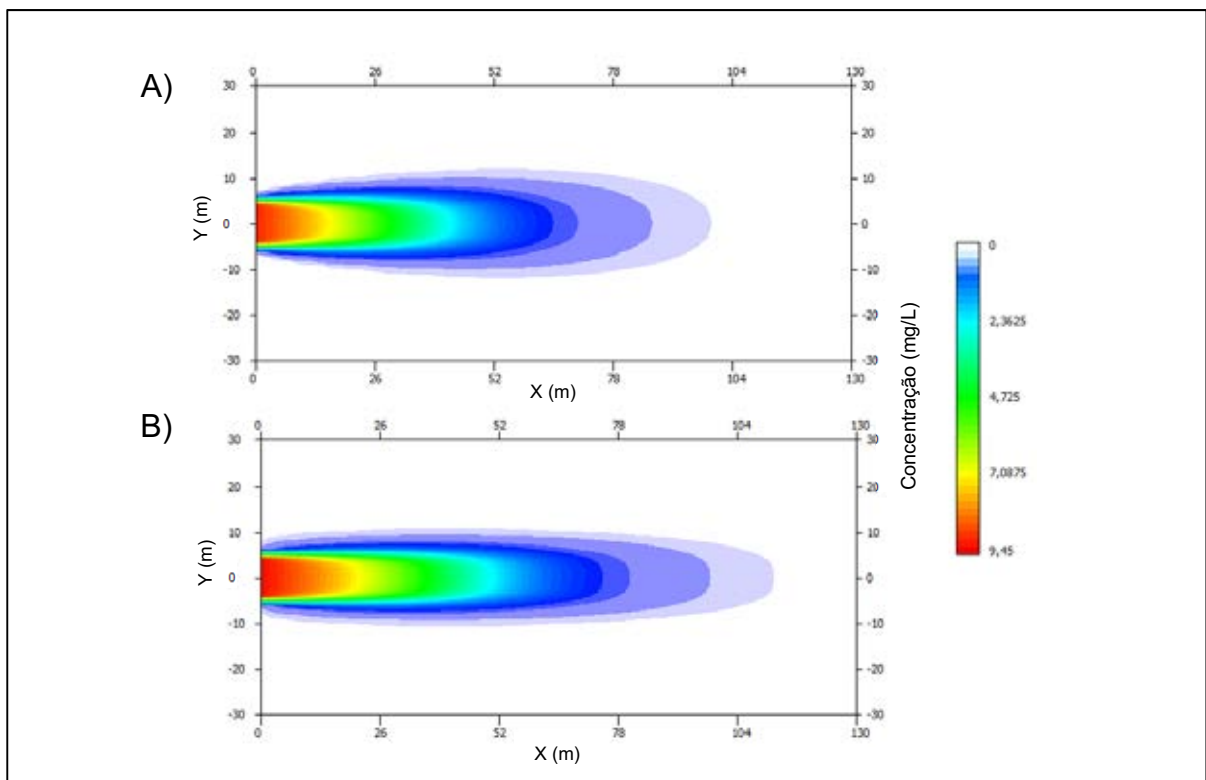


Figura 20 – Saída do ETS3D (Caso 6): Mapa com a distribuição das concentrações de benzeno. A) Modelo de Domenico (1987) e B) Modelo de Wexler (1992).

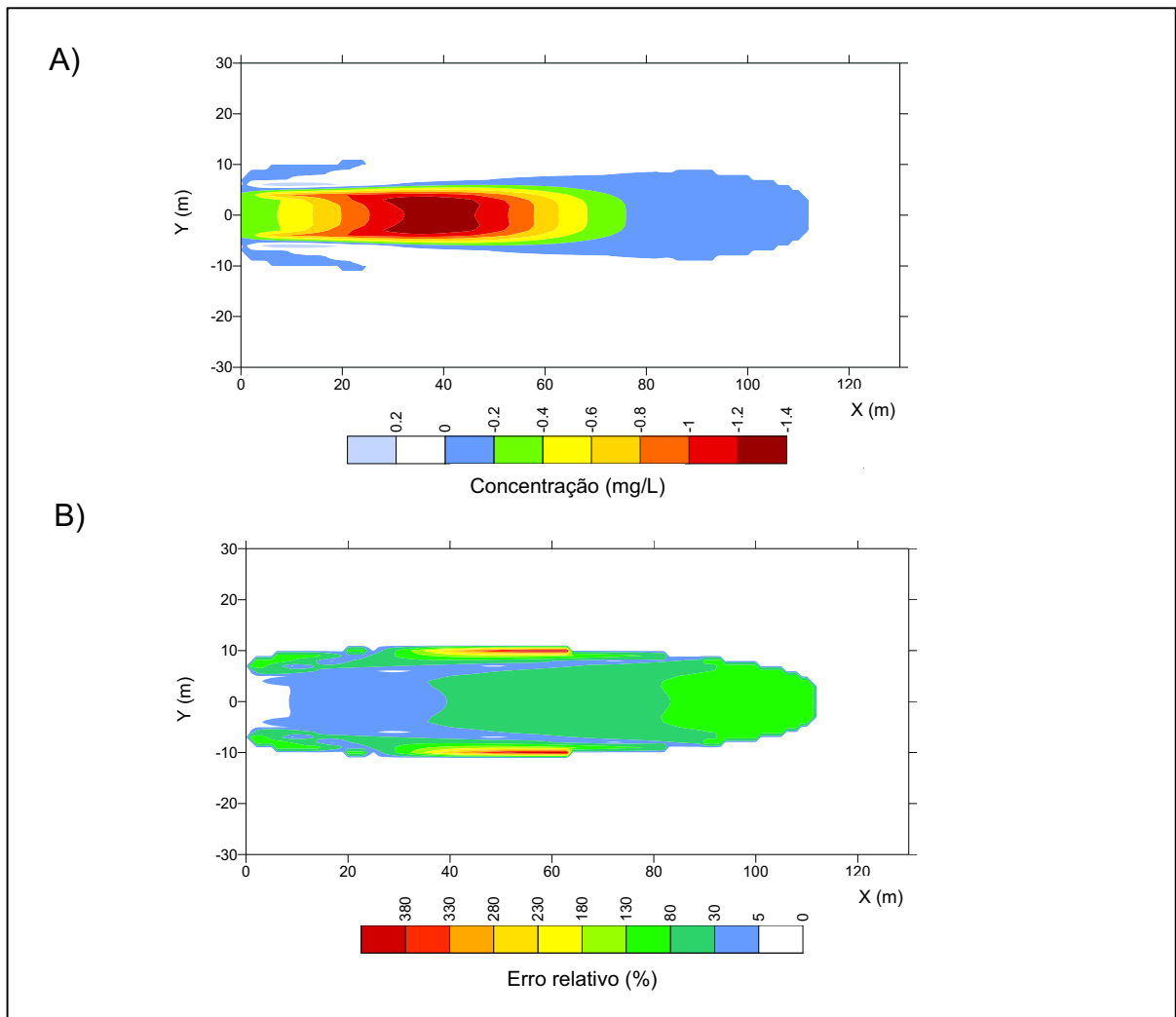


Figura 21 – Caso 6: A) Mapa com a distribuição da diferença das concentrações e B) Mapa com a distribuição do erro relativo.

6.1.1. Considerações

A simulação dos transportes de contaminantes pelos modelos de Domenico (1987) e Wexler (1992), juntamente com a análise das diferenças de concentração e o erro relativo associado, permitiram as seguintes considerações:

- I) Em relação às concentrações, em todos os estudos de caso as maiores diferenças estão próximas ao centro de massa e as menores em direção à borda da pluma, com exceção do Caso 6, devido aos processos de transporte dominantes, onde possivelmente os processos de dispersão hidrodinâmica e advecção têm igual importância.
- II) Diferentemente da concentração, o menor erro relativo está no centro de massa, enquanto o maior erro relativo está nas bordas de pluma, visto que as concentrações são maiores próximas da fonte e menores nas bordas.
- III) O modelo de Domenico (1987) subestima as concentrações em todos os casos na linha central da pluma, sendo que:
 - a. Para aquíferos de condutividade hidráulica elevada ($v > 0,08$ m/d) as diferenças entre as concentrações são muito baixas, portanto, pouco significativa.
 - b. Para aquíferos de condutividade hidráulica baixa a intermediária ($0,01 < v < 0,08$ m/d), a diferença entre as concentrações pode ser considerada significativa.
 - c. Para aquíferos de condutividade hidráulica extremamente baixa ($v < 0,008$ m/dia) o espalhamento da pluma está relacionado ao processo de difusão molecular. Desta forma, ela não atinge dimensões significativas e consequentemente as diferenças entre os dois modelos são desprezíveis na avaliação de um passivo ambiental.
- I) O modelo de Domenico (1987) superestima as concentrações fora do eixo central da pluma, sendo que a diferença das concentrações pode ser significativa dependendo dos bens a proteger (biológicos e/ou físicos).

6.2. AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE RELATIVA DOS PARÂMETROS DE ENTRADA (HIDROGEOLÓGICOS E DO TRANSPORTE)

A avaliação da sensibilidade relativa (S_r) tem por objetivo verificar o efeito dos parâmetros de entrada sobre os resultados obtidos pelos modelos de transporte de soluto de Domenico (1997) e de Wexler (1992), e foi realizada de acordo com a equação de McCuen e Snyder (1986), conforme metodologia descrita no Capítulo 5.

Desta forma, a S_r foi calculada para os seguintes parâmetros de entrada: dispersividade no eixo longitudinal (α_x), transversal (α_y) e vertical (α_z), condutividade hidráulica (K_x), taxa de decaimento, concentração na fonte, dimensão da fonte na transversal (Y) e vertical (Z). Os resultados encontram-se no Quadro 5.

Estudo de Caso		1	2	3	4	5	6
Velocidade (m/dia)		0,6	0,005	0,0008	0,008	0,08	0,01
Parâmetro de Entrada	Variação do Parâmetro de Entrada	Sensibilidade Relativa (S_r)					
α_x	10%	0,3	0,9	2,7	1,0	0,5	0,7
	-10%	0,6	0,9	0,0	1,0	0,4	0,8
α_y	10%	0,2	-0,5	0,0	-0,5	-0,4	-0,1
	-10%	0,7	-0,7	0,0	-0,5	0,3	0,4
α_z	10%	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,2	0,0
	-10%	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K_x	10%	0,4	-0,1	2,5	-0,4	0,1	0,1
	-10%	0,5	-0,2	-0,1	-1,2	0,3	0,6
Decaimento	10%	-0,3	0,0	0,1	1,2	-0,3	0,0
	-10%	-0,5	0,0	-2,7	0,6	-0,1	0,0
Dimensão da fonte Y	10%	0,7	-2,7	0,0	0,1	-0,9	-0,4
	-10%	0,6	-4,4	2,2	4,0	-0,5	1,2
Dimensão da fonte Z	10%	-0,3	0,0	0,0	0,1	-0,1	0,0
	-10%	-0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0
Concentração	10%	0,2	0,3	0,0	0,6	-0,1	0,2
	-10%	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	0,2

Legenda:

 $|S_r| > 1,5$: elevada

 $0,5 < |S_r| < 1,5$: intermediária

 $|S_r| < 0,5$: baixa

Quadro 5 – Resultado da análise de sensibilidade relativa (S_r).

A análise de sensibilidade relativa indicou que os parâmetros de entrada que apresentaram sensibilidade intermediária a elevada foram: dimensão da fonte em y, αx , K_x e decaimento, com destaque para a dimensão da fonte em y e αx . Secundariamente, a S_r foi intermediária para αy e concentração. Para αz e dimensão da fonte em z a sensibilidade relativa foi baixa ou insensível, assim como para a maioria dos estudos de caso para αy e concentração.

A dimensão da fonte em y foi o parâmetro que apresentou S_r elevada quando reduzido em 10%; este fato ocorreu uma vez que estes casos têm as menores dimensões e tratam-se de aquíferos de condutividade hidráulica baixa, sendo que, o único caso que apresentou S_r elevada quando o parâmetro foi aumentado em 10% foi o Caso 2, porém o valor de S_r igual a 2,7 indica que o erro do modelo de Domenico reduziria com essa variação.

Os aquíferos de condutividade hidráulica elevada (Caso 1 e 5), bem como o aquífero de condutividade hidráulica intermediária a baixa (Caso 6) apresentaram S_r intermediária para dimensão da fonte em y, sendo que no Caso 5 a dimensão da fonte (5 m) é menor em relação ao Caso 1 (20 m). Isto pode ter acarretado no aumento do erro do modelo de Domenico (1987) no Caso 1 e diminuição do erro no Caso 5 com o aumento do parâmetro.

O αx apresentou S_r elevada quando aumentado para o aquífero de condutividade hidráulica extremamente baixa; este fato indica que o valor de αx adotado pode não estar condizente com os demais parâmetros.

Nos demais casos o parâmetro indicou S_r intermediária, sendo que o aumento do αx acarreta no aumento do erro do modelo de Domenico (1987) e quando αx diminui o erro do modelo também reduz. Este cenário está de acordo com Srinivasan et al. (2007) e CSMoS (2010).

Os resultados da S_r para o parâmetro αx indicaram que para aquíferos mais condutivos essa variável é menos expressiva do que para aquíferos menos condutivos.

O K_x e o decaimento apresentaram S_r elevada somente para o caso representativo de um aquífero de condutividade hidráulica extremamente baixa (Caso 3) e S_r intermediária para o aquífero com condutividade hidráulica baixa (Caso 4).

A S_r intermediária em aquíferos de baixa condutividade hidráulica pode estar associada à concentração, pois o Caso 2 também tem baixa condutividade, mas a S_r para o decaimento e concentração foram baixos e insensíveis, provavelmente devido ao fato da concentração do contaminante no Caso 2 ser mais baixa que no Caso 4. Desta forma, o decaimento é um parâmetro de sensibilidade relativa intermediária em aquíferos de baixa condutividade hidráulica com concentrações elevadas.

Para a concentração todos os casos apresentaram S_r baixa, com exceção do Caso 4, cuja S_r intermediária está relacionada com o aumento do teor em 10%. Este fato ocasionou o aumento do erro relativo do modelo de Domenico, uma vez que o Caso 4 é o que tem a maior concentração dentre os aquíferos de baixa condutividade hidráulica.

6.2.1. Considerações

A análise de sensibilidade relativa indicou que:

- I) O parâmetro dimensão da fonte em y apresentou S_r elevada para todos os casos representativos de aquíferos de baixa condutividade hidráulica e intermediária para os aquíferos de condutividade hidráulica elevada. Salienta-se que o erro pode ser minimizado por se tratar de um parâmetro levantado durante os trabalhos de campo.
- II) O parâmetro *alfa* x apresentou S_r elevada para aquíferos de condutividade hidráulica extremamente baixa e S_r intermediária para aquíferos de condutividade hidráulica baixa e elevada, sendo que a relação deste parâmetro com o erro do modelo de Domenico (1987) é diretamente proporcional.

- III) O K_x e o decaimento têm S_r elevada para aquíferos de condutividade hidráulica extremamente baixa, porém esse resultado pode ser considerado irrelevante, uma vez que o espalhamento da pluma é pouco significativo.
- IV) O decaimento é um parâmetro de sensibilidade relativa intermediária em aquíferos de baixa condutividade hidráulica com concentrações elevadas.
- V) A sensibilidade relativa para *alfa* z e a dimensão da fonte em z foi baixa ou inexistente, assim como na maioria dos estudos de caso para *alfa* y e a concentração.

6.3. ANÁLISE DA TOMADA DE DECISÃO FRENTE AOS NABRS DA CETESB

Com o objetivo de avaliar se os resultados obtidos pelos dois modelos acarretariam em uma tomada de decisão diferente no gerenciamento do passivo ambiental foram avaliadas as concentrações ao longo da linha central da pluma ($Y=0$) frente ao NABR do composto de interesse, no caso benzeno e xilenos, de acordo com o estudo de caso.

Foram adotados os NABRs referentes à via de exposição relacionada à inalação de vapores em ambientes fechados por receptores residenciais por se tratar da via de exposição mais restritiva, com exceção da ingestão de água subterrânea.

Desta forma, abaixo são apresentados os gráficos dos 6 estudos de caso em ordem numérica (Gráficos 1 a 6).

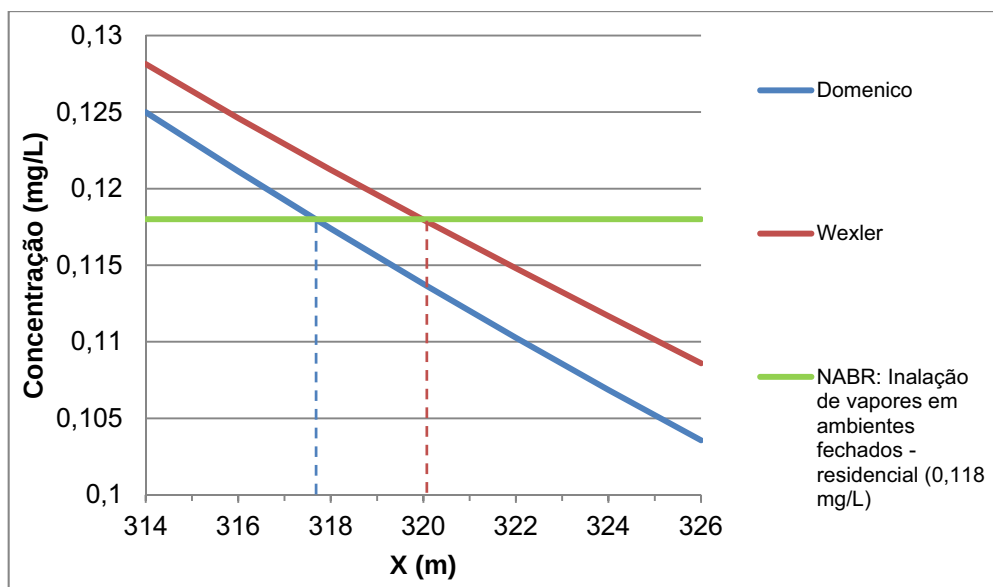


Gráfico 1 – Caso 1: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

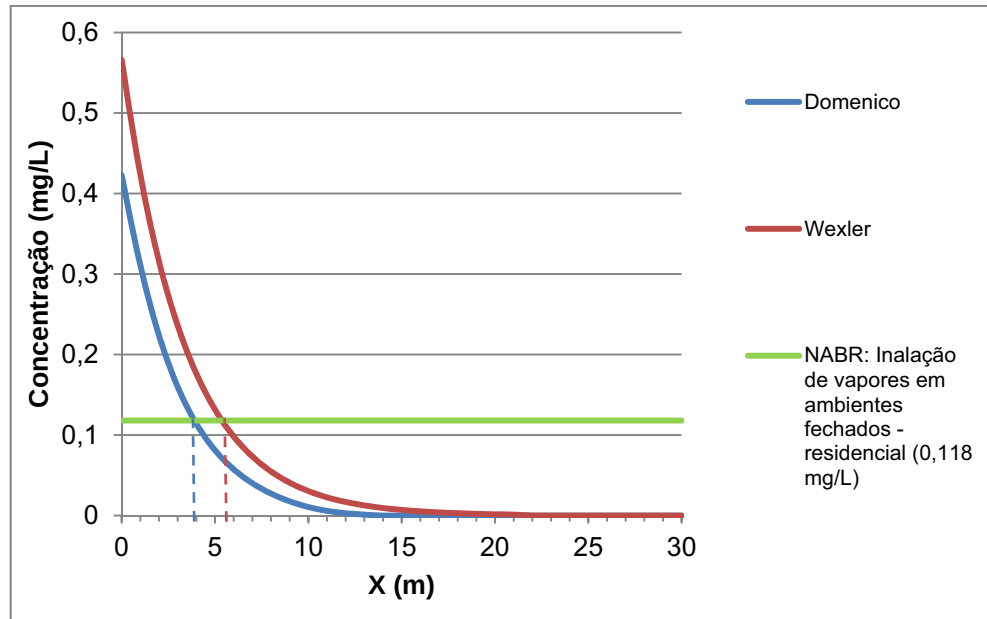


Gráfico 2 – Caso 2: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

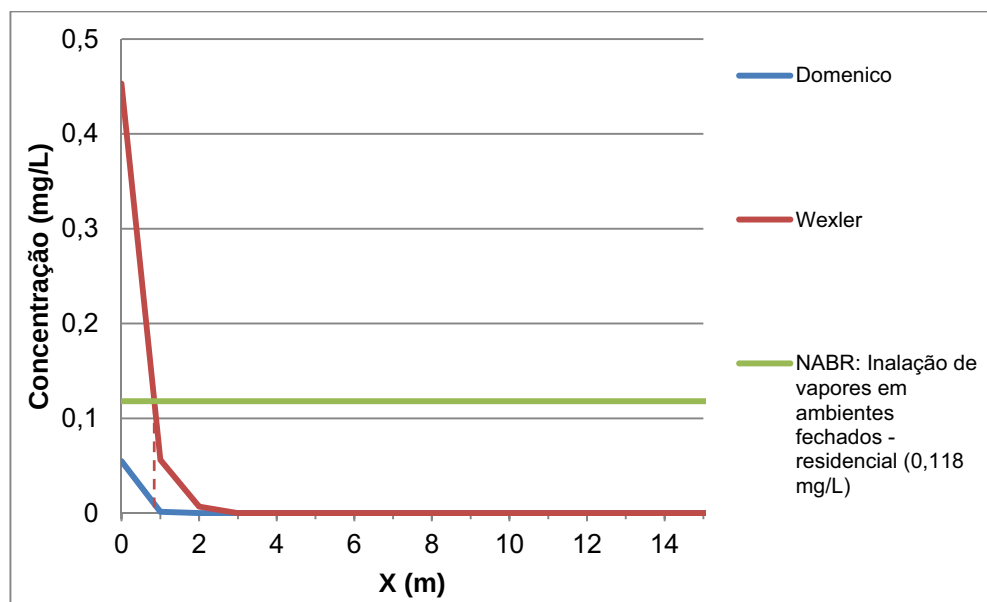


Gráfico 3 – Caso 3: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

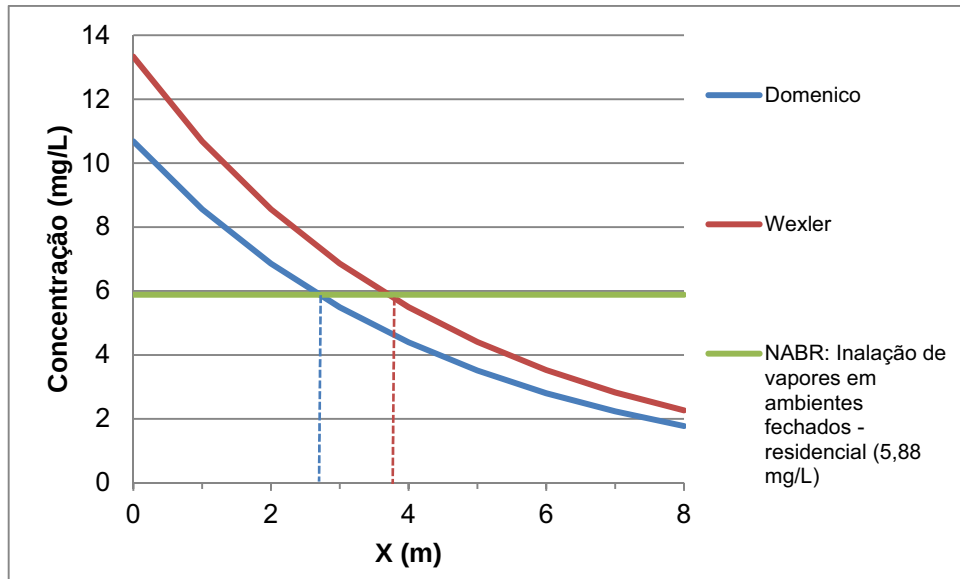


Gráfico 4 – Caso 4: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

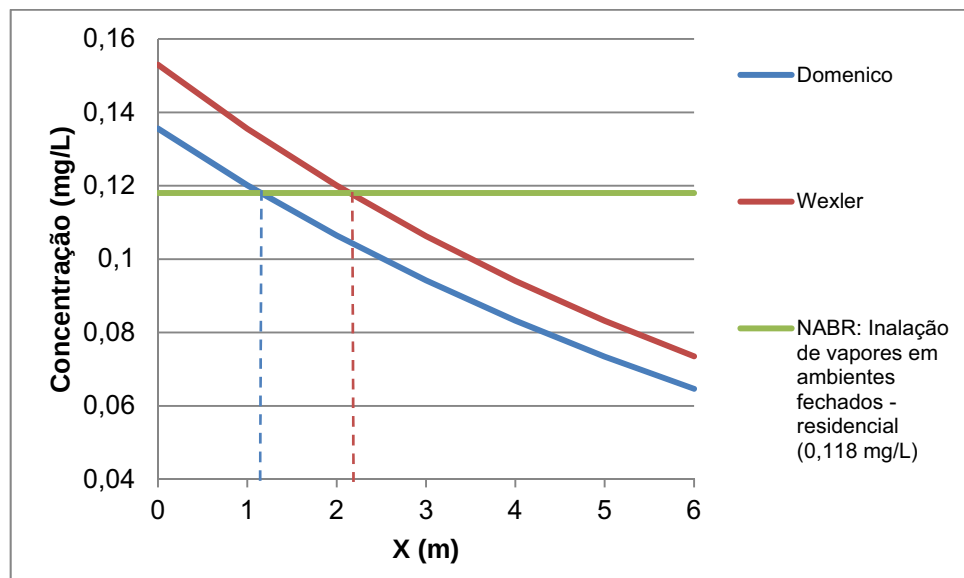


Gráfico 5 – Caso 5: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

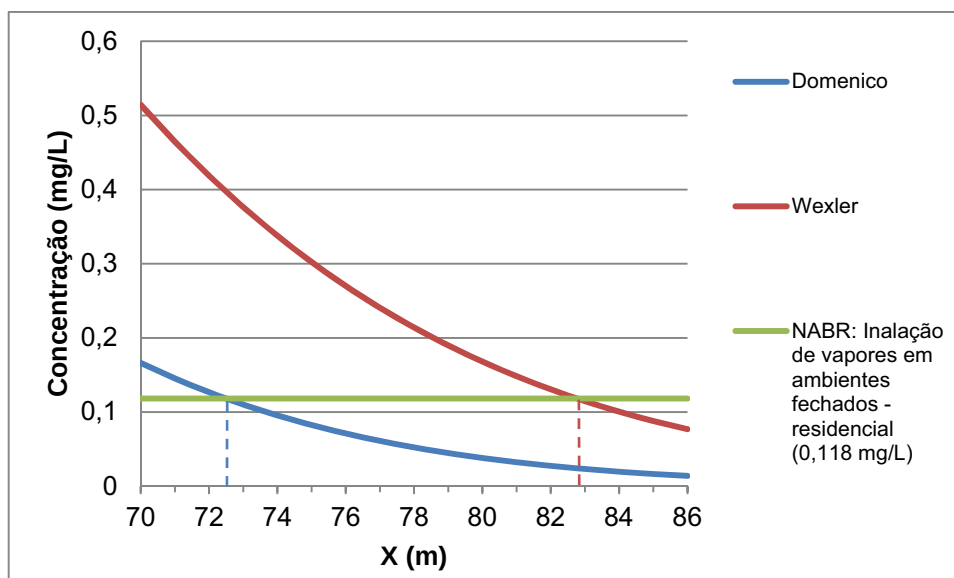


Gráfico6 – Caso 6: Distribuição das concentrações de benzeno ao longo da linha central da pluma ($Y = 0$) frente ao NABR do composto.

Os Gráficos 1 a 5 indicam que a diferença entre o modelo de Domenico (1987) e o de Wexler (1992) é de no máximo 2,0 m de distância, sendo que o Domenico (1987) é sempre menos conservador, ou seja, indica que a concentração do NABR é atingida em uma distância menor que a de Wexler (1992), pois subestima as concentrações, conforme já descrito no Capítulo 7.

A situação acima ocorreu nos estudos de caso de 1 a 5, uma vez que as maiores diferenças entre as concentrações ocorreram próximo ao centro de massa da pluma, em aquíferos de elevada condutividade hidráulica, como os Casos 1 e 5, onde a advecção é o processo de transporte dominante, aquíferos de condutividade hidráulica extremamente baixa, como o Caso 3, cujo processo de transporte dominante é a difusão, e aquíferos de condutividade hidráulica baixa, como nos Casos 2 e 4, onde a dispersão é o processo dominante.

A diferença entre os dois modelos, nestes casos, pode ser considerada pouco significativa, pois na prática, por uma questão de conservadorismo, como convém a um estudo de análise de risco à saúde humana, o receptor estaria exposto ou muito próximo a um potencial risco de inalação de vapores orgânico proveniente da água subterrânea, de forma que um plano de ação com vistas à proteção destes

receptores ou refinamento dos dados seria proposto. Desta forma, a escolha do modelo acarretaria em uma mesma decisão no gerenciamento do passivo ambiental diferente.

Por outro lado, o Grafico 6, que representa o estudo de caso 6, indicou uma diferença de aproximadamente 10 m de distância, uma vez que as maiores diferenças de concentração entre os dois modelos estão no meio da pluma, porção que corresponde ao valor do NABR adotado.

O estudo de caso 6 corresponde a um aquífero de condutividade hidráulica intermediária, onde possivelmente os processos de dispersão hidrodinâmica e advecção têm igual importância.

A diferença entre os dois modelos pode ser considerada significativa nos casos de áreas contaminadas nas condições do Caso 6 e a depender da localização do receptor em relação à fonte, uma vez que o resultado pode acarretar em uma situação de potencial risco à saúde humana com o modelo de Wexler (1992) e um cenário contrário com o modelo de Domenico (1987), e conseqüentemente em uma tomada de decisão totalmente diferente na condução do passivo ambiental.

6.3.1. Considerações

A análise da tomada de decisão frente aos NABRs (2006) da CETESB indicou que:

- I) Para aquíferos de elevada e extremamente baixa condutividade hidráulica, onde os processos de transporte dominantes são de advecção e dispersão hidrodinâmica, respectivamente, a diferença entre os resultados obtidos pelos modelos de Domenico (1987) e de Wexler (1992) acarretariam na mesma tomada de decisão no gerenciamento do passivo ambiental.

- II) Para aquíferos de condutividade hidráulica intermediária, onde possivelmente os processos de dispersão hidrodinâmica e advecção têm igual importância, e a depender da distância do receptor em relação à fonte de contaminação, o resultado obtido entre os dois modelos pode acarretar em uma situação de potencial risco à saúde humana com o modelo de Wexler (1992) e de não risco potencial com o modelo de Domenico (1987), consequentemente em uma tomada de decisão diferente no gerenciamento do passivo ambiental.

7. CONCLUSÕES

O presente estudo foi desenvolvido com base na simulação dos transportes de contaminantes pelos modelos de Domenico (1987) e de Wexler (1992), juntamente com a análise das diferenças de concentração e o erro relativo associado, bem como foi realizada a avaliação da sensibilidade relativa (S_r) dos parâmetros de entrada, e por fim, se a diferença entre os resultados destes modelos acarretaria em uma tomada de decisão diferente no gerenciamento do passivo ambiental frente aos NABRs (CETESB, 2006).

Com base nos resultados e discussões apresentados nos capítulos anteriores pode-se concluir que:

- I) Os parâmetros de entrada dimensão da fonte em y , Kx e αx são parâmetros que apresentaram sensibilidade relativa intermediária à elevada, e as duas primeiras variáveis podem ser obtidas com maior precisão durante os trabalhos de investigação ambiental. Enquanto o parâmetro αx , é um parâmetro definido na calibração dos modelos e depende do profissional, sendo mais sensível para aquíferos de condutividade hidráulica baixa a intermediária ($v = 0,01$ a $0,08$ m/d).
- II) A sensibilidade relativa para os parâmetros αz e a dimensão da fonte em z foi baixa ou desprezível, assim como na maioria dos estudos de caso para αy e a concentração.
- III) Os modelos de Domenico (1987) ou de Wexler (1992) na avaliação de uma área contaminada em que os aquíferos são de condutividade hidráulica elevada ou extremamente baixa, onde os processos de transporte dominantes são de advecção e dispersão hidrodinâmica, respectivamente, podem ser igualmente adotados, pois as diferenças não acarretariam em tomadas de decisões diferentes no gerenciamento do passivo ambiental.

- IV) A adoção do modelo de Domenico (1987) deve ser aplicada com cautela para aquíferos de condutividade hidráulica baixa a intermediária, onde possivelmente os processos de advecção e de dispersão hidrodinâmica têm igual importância, e a depender da distância do receptor em relação à fonte de contaminação, pois este modelo subestima as concentrações ao longo da linha central da pluma ($Y=0$) em relação ao modelo de Wexler (1992) o que pode acarretar em uma tomada de decisão diferente no gerenciamento do passivo ambiental a depender do modelo aplicado.

Desta forma, o uso do modelo de Domenico (1987) como uma ferramenta preliminar no estudo de uma área contaminada deve ser substituído por modelos com soluções analíticas mais exatas (e.g. Wexler (1992)), principalmente para aquíferos de condutividade hidráulica baixa a intermediária (0,01 a 0,08 m/d), onde possivelmente os processos de advecção e de dispersão hidrodinâmica têm igual importância.

No caso da Planilha de Avaliação de Risco da CETESB (2014), onde o modelo de Domenico (1987) já está embutido, recomenda-se que seja adotada a concentração calculada por um modelo matemático com solução analítica mais exata. Para tanto, é necessário calcular o fator de atenuação natural (FAN)⁽¹⁾ e inseri-lo na Planilha de Avaliação de Risco da CETESB (2014), na aba intitulada “PDE”, coluna denominada “FAN Sugerido pelo Usuário”.

(1) Fator de Atenuação Natural (FAN): é a razão entre a concentração no ponto de exposição (POE) fora da fonte de contaminação e a concentração inicial na fonte.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, M.P. Using Models to Simulate the Movement of Contaminants through Groundwater Flow Systems. In: **Critical Reviews in Environmental Control**. v.9, n.2, p.97-156.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS– ASTM. **ASTM E1739**: Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. Philadelphia. 1995.53 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. **ABNT NBR ISO/IEC 17.025**. 2005.

BATU, V. Discussion of Papers. In: **Ground Water**. Chicago. v.46, n.5, p.664-666, 2008.

CHAVES, H. M. L. Sensibilidade do Modelo Hydrus aos Parâmetros Hidráulicos do Solo em Diferentes Texturas. In: **Revista Brasileira de Recursos Hídricos - RBRH**. Brasília, v14, n.2, p.33-37, abr-jun. 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2014**. Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I. São Paulo: CETESB, 2014.

_____. **Anexo VII: Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimentos**. São Paulo: CETESB, 2006. (Decisão de Diretoria 010/2006/C).

_____. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo: Projeto CETESB-GTZ, 2001, cap. I - XII.

_____. Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação. 2013. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%E7%E3o-de-risco/8-planilhas>. Acesso em 31 ago. 2014.

CLEARY, R; UNGS, M. J. **Analytical Models for Groundwater Pollution and Hydrology**. Report 78-WR-15. Princeton, New Jersey: Water Resources Program, Princeton University, 1978.

CENTER FOR SUBSURFACE MODELING SUPORT – CSMoS. **Potential Limitations of Four Domenico-Based Fate and Transport Models**. 2010. Disponível em: <http://www.epa.gov/ada/csmos/domenico.html>. Acesso em 31 ago. 2014.

DESAULNIERS, D. E.; CHERRY, J. A.; FRITZ, P. Origin, Age and Movement of Pore Water in Argillaceous Quaternary Deposits at Dour Sites in Southwestern Ontario. In: **Journal of Hydrology**. v.50, p.231-257. 1981.

DOMENICO, P.A. An Analytical Model for Multidimensional Transport of Decaying Contaminant Species. In: **Journal of Hydrology**, v.91, p.45-58. 1987.

DOMENICO, P.A.; ROBBINS, G.A. A New Method of Contaminant Plume Analysis. In: **Ground Water**. v.23, n.4, p. 476-485, jul-aug. 1985.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. 2nded. New Jersey: Prentice Hall Inc., 1999. 500 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. Hemel Hempstead: Prentice Hall Inc., 1979. 604 p.

GELHAR, L. W.; WELTY, C.; REHFELDT, K. A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. In: **Water Resources Research**. v.28, n.7, p.1955-1974. 1992.

GILHAM, R. W; CHERRY, J. A. Recent Trends in Hydrogeology. In: **The Geological Society of America**, Special Paper 189. Boulder, Colorado, p.31-62. 1982.

GUYONNET, D.; NEVILLE, C. Dimensionless Analysis of Two Analytical Solutions for 3-D Solute Transport in Ground Water. In: **Journal of Contaminant Hydrology**. v.75, p.142-153. 2004.

HOWARD, P.H.; BOETHLING, R.S.; JARVIS, W.F.; MEYLAN, W.M.; MICHALENKO, E.M. **Handbook of Environmental Degradation Rates**. Lewis Publishers, 1991.

KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. In: **Water Research**. Grã-Bretanha. v.13, p.241-248. 1979.

KLOTZ, D; SEILER K. P.; MOSER, H.; NEUMAIER F. Dispersivity and Velocity Relationship from Laboratory and Field Experiments. In: **Journal of Hydrology**. v.45, n.3, p.169-184. 1980.

LALLEMAND-BARRES, A.; PEAUDECERF, P. Recherche des Relations entre la Valeur de la Dispersivité Macroscopique d'un milieu Aquifère, ses Autres Caractéristiques et les Conditions de Mesure. In: **Bulletin**, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Sec 3/4, p.277-284. 1978.

LEBLANC, Y. Prédiction de l'effet du décapage d'une mine à ciel ouvert sur l'hydrogéologie locale à l'aide de la modélisation numérique. In: **Systèmes Geost. International**. Laval. Quebec: 23. 1999.

LENDI, A.; ZUBER, A. Tracer Dispersion in Groundwater Experiments. In: **Isotope Hydrology 1970; Proceeding of a Symposium on the Use of Isotopes in Hydrology**, 1970, Vienna, IAEA, 1970.p.619-641.

MARTIN-HAYDEN, J.; ROBBINS G. Plume Distortion and Apparent Attenuation Due to Concentration Averaging in Monitoring Wells. In: **Ground Water**. v.32, n.2, p.339-346. 1997.

MCCUEN, R. H.; SNYDER, W. M. **Hydrologic modeling: statistical methods and applications**. EnglewoodCliffs: Prentice Hall Inc., NY, 1986.600 p.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em Laboratório de Características de Colapso e Transporte de Solutos Associadas à Infiltração de Licor Cáustico em um Solo Laterítico**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. PUCRJ, Rio de Janeiro, 190p. 2004.

NEUMAN, S. P. Universal Scaling of Hydraulic Conductivities, and Dispersivities in Geologic Media. In: **Water Resources Research**. v.28, n.8, p.1749-1758. 1990.

NIELSEN, P. H.; CHRISTENSEN, T. H. Variability of Biological Degradation of Aromatic Hydrocarbons in an Aerobic Aquifer Determined by Laboratory Batch Experiments. In: **Journal of Contaminant Hydrology**.v.15, n.4, p.305-320. 1994.

PERKINS, T.K.; JOHNSTON, O.C. A Review of Difusion and Dispersion in Porous Media. In: **Society of Petroleum Engineering Journal**, v. 3., n.1, p.70-84. 1963.

OLIVA, A., KIANG, C.H, CHANG, M. Determinação da Condutividade Hidráulica da Formação Rio Claro: Análise Comparativa Através de Análise Granulométrica e Ensaio Com Permeâmetro *Guelph* e Testes de *Slug*. In: **Águas Subterrâneas**. v.19, n.2, p.1-18. 2005.

SAGAR, B. Dispersion in Three Dimensions: Approximate Analytical Solutions. In: **Journal of Hydraulics Division, American Society of Civil Engineers**. v.108, n.HY1, p.47-62. 1982.

SRINIVASAN, V.; CLEMENT, T.P.; LEE, K.K. Domenico Solution – Is it Valid? In: **GroundWater**. v.45, n.2, p. 136-146, mar-apr. 2007.

TAKEUCHI, E. **Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos**. 2008. 157 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – IGEO/UFRGS, Porto Alegre, 2008.

VASCONCELOS, A. **Transporte de Contaminantes em Meios Saturados e Não Saturados. Estudo de Caso: Vazamento de Gasolina**. 2008. 169 p. Dissertação (Mestrado)– Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, 2008.

WEST, M.R.; KUEPER, B.H.; UNGS, M.J. On the Use and Error osAproximation in the Domenico (1987) Solution. In: **Ground Water**. v.45, n.2, p.126-135, mar-apr.2007.

Wexler, E. J. Analytical Solutions for One-, Two-, and Three-Dimensional Solute Transport in Ground Water Systems With Uniform Flow. In: **Techniques of Water Resources Investigations of the United States Geological Survey**. Chapter B-7 in Book 3, Applications of Hydraulics, p. 79. 1992.

XU, M.; ECKSTEIN, Y. Use of Weighted Least-squares Method in Evaluation of the Relationship Between Dispersivity and Field Scale. In: **GroundWater**. v.33, n.6, p.905-908.1995.

9. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action for Chemical Releases.** EUA, ASTM Designation PS 104 – 98.1998.

HUYAKORN, P.; UNGS, M.; MULKEY, L.; SUDICKY, E. A Three-dimensional Analytical Method for Predicting Leachate Migration. In: **Ground Water**. v.25, n.5, p. 588-598, set-out. 1987.

JOHNSON, P.C; ETTINGER. R.A. Heuristic Model for Prediction the Intrusion Rate of Contaminant Vapors into Buildings. In: **Environ Sci. Technol.** v.25, n.8, p.1445-1452. 1991.

U.S. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Risk Assesment Guidance for Superfund (RAGS).** Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1-89/003. Washington, D.C.1989.10-31p.