



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciência e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

LINICE DE VASCONCELOS CAVALCANTE BONAPARTE

**INVESTIGAÇÃO E REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS CONTAMINADOS
UM ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA QUÍMICA**

Campina Grande
Mai de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LINICE DE VASCONCELOS CAVALCANTE BONAPARTE

**INVESTIGAÇÃO E REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS CONTAMINADOS
UM ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA QUÍMICA**

**Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química na área de concentração em operações e
processos pelo Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Campina Grande.**

Orientadores:

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Prof. Dr. Manoel de Melo Maia Nobre

**Campina Grande
Maio de 2006**

***INVESTIGAÇÃO E REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
CONTAMINADOS
UM ESTUDO DE CASO NA INDÚSTRIA QUÍMICA***

LINICE DE VASCONCELOS CAVALCANTE BONAPARTE

DISSERTAÇÃO APROVADA EM : ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JOSÉ JAÍLSON NICÁCIO ALVES
ORIENTADOR

PROF. DR. MICHEL FRANÇOIS FOSSY
EXAMINADOR INTERNO

PROF. DR. EUDÉSIO DE OLIVEIRA VILAR
EXAMINADOR INTERNO

PROF. DR. JOSÉ TAVARES SOUZA
EXAMINADOR EXTERNO

Aos meus pais, Nicinha e Lincoln, por seu amor e exemplo de vida.

Ao meu esposo Lula e às filhas Luana, Luiza e Lais, pelo apoio e incentivo, apesar das minhas constantes ausências, justificáveis sempre em razão de viagens ao serviço da empresa, mas agravadas, ao longo do Mestrado, aos finais de semanas e nas noitadas de aulas e estudos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Jaílson Nicácio Alves, pelo permanente estímulo, orientação e “apertos”, sem o que eu não teria concluído este trabalho.

Aos amigos e orientadores, professores Manoel Maia Nobre e Rosane Maia Nobre, aos quais devo a escolha e a paixão pelo tema, junto aos seus ensinamentos e ao agradável convívio pessoal, quanto profissional, ao longo de mais de uma década.

Por igual, louvores e gratidão aos meus contemporâneos na Braskem, aos colegas de turma deste Mestrado, ensejando-me um sadio companheirismo e relações de amizade, numa feliz convivência tal fosse uma extensão da minha família, compensando-me, assim, pelos muitos anos, meses, dias e milhares de horas de ausência do meu lar.

Simbolizando a todos eles, permitam-me destacar o amigo Julio Inácio Holanda Tavares, companheiro desde a UFPe, uma espécie de anjo da guarda neste Mestrado.

E à Braskem, sem cujo apoio logístico e financeiro, não teria iniciado, muito menos felizmente terminado – como espero – esta jornada de melhoria em minha capacitação profissional.

RESUMO

Os problemas de contaminação de solo e águas subterrâneas têm assumido, nos últimos anos, uma grande importância para a indústria química e petroquímica, em face de seus impactos ambientais, legais e econômicos. Assim, cada vez mais, os engenheiros químicos, ocupando posições técnicas ou gerenciais, têm se envolvido na solução e prevenção de tais questões. Este trabalho aborda especificamente o problema de contaminação causada por *NAPL*'s (do inglês non-aqueous phase liquids), ou líquidos não aquosos pouco solúveis em água, apresentando como ocorre o processo de transporte desses poluentes em meios porosos, descrevendo-se, ainda, os processos de remediação usualmente empregados para tais questões. Em seguida, são apresentados os fenômenos de transporte de solutos em meios saturados e as equações associadas. Um estudo de caso de contaminação causada por um *NAPL* em uma planta química é apresentado, descrevendo-se sua origem, condições geológicas e hidrogeológicas locais. O processo de remediação adotado, para a fase inicial de controle de migração da pluma, consistiu num sistema misto formado por uma parede diafragma plástico associada a um conjunto de poços para extração de água, com o objetivo de se evitar impacto ambiental nos ecossistemas da região. O monitoramento tem demonstrado que a contenção implantada vem atendendo a esse objetivo. Medidas adicionais, que contribuam para acelerar a remediação, estão sendo adotadas, uma vez que a remediação de sítios com características similares àquelas apresentadas neste estudo de caso, se baseada exclusivamente no controle da fase dissolvida, deverá se prolongar por dezenas de anos, conforme reconhecido pela literatura especializada. As medidas de otimização consideradas incluem a implantação de um sistema de aeração *in situ* associado a um sistema de extração de vapor do solo (AS/SVE), além da avaliação do processo de atenuação natural que ocorre na área. O transporte da pluma de contaminantes foi simulado utilizando-se um modelo analítico. Os resultados da modelagem confirmaram a necessidade de remediação do problema. Uma análise de sensibilidade foi realizada, contemplando diversas combinações de incremento dos parâmetros que correspondem às taxas de decaimento da fonte e da pluma dissolvida, simulando o que poderá acontecer com a implantação do sistema AS/SVE. Concluiu-se que a otimização prevista para o sistema de remediação deverá contribuir significativamente para acelerar a remediação da área e diminuir os impactos do problema.

Palavras-chave

Contaminação, águas subterrâneas, solo, remediação, gestão ambiental, engenharia ambiental, fenômenos de transporte.

ABSTRACT

The problems associated with soil and groundwater contamination have been considered of great importance for chemical and petrochemical industry in the last years, due to its environmental, legal and economical impacts. Therefore, increasingly, chemical engineers, occupying technical or management functions, have been involved in the solution and prevention of such matters. This work, specifically, deals with contamination problems caused by *NAPL*'s (non-aqueous phase liquids), presenting the transport process of such contaminants in the porous media, also describing the remediation processes usually employed in such cases. Following, the transport phenomena of solutes in saturated media and associated equations are presented. A case study of *NAPL* contamination in a chemical plant is presented, describing its origin and local geological/hydrogeological conditions. The remediation process adopted for the initial phase of plume migration control, consisted of a low permeability cutoff wall associated with a pump-and treat system, aiming to avoid environmental impact in the local ecosystem. The monitoring program has demonstrated that the implanted containment has achieved this objective. As it is well recognized by specialized literature, the remediation of sites with similar characteristics, if exclusively based upon dissolved phase control, must take tenths of years, so additional remediation measures that can contribute to accelerate the remediation, are being adopted. The considered measures include an air sparging associated with a soil extraction system (AS/SVE), besides the evaluation of natural attenuation processes in the area. Plume transport was simulated using an analytical model. The modeling results confirmed that a remediation process was needed. A sensitive analysis was performed, using several combinations of increments in the parameters that correspond to source and dissolved phase decay rates, simulating what can happen using the AS/SVE system. The conclusion was that the envisioned remediation system optimization might contribute to accelerate the remediation and reduce the impacts of the problem.

Keywords

Contamination, groundwater, soil, remediation, environmental management, environmental engineering, transport phenomena.

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 1 - Atividades que podem causar a contaminação da água subterrânea.....	16
Figura 2 - Distribuição de <i>DNAPL</i> em meios porosos.....	23
Figura 3 - <i>DNAPL</i> residual em meio poroso: (a) insaturado (b) saturado.....	23
Figura 4 - Pool de <i>DNAPL</i> sobre uma barreira capilar.....	27
Figura 5 - Migração do <i>DNAPL</i> , dispersão e diluição da pluma.....	28
Figura 6 - Sistema <i>pump-and-treat</i> convencional.....	34
Figura 7 - Esquema de uma barreira reativa permeável.....	35
Figura 8 - Redução do fluxo de contaminantes pela remediação da fonte.....	38
Figura 9 - Resposta da remoção de massa.....	38
Figura 10 - Dispersão microscópica.....	44
Figura 11 - Unidade industrial.....	47
Figura 12 - Caracterização do problema.....	48
Figura 13 - Sistema de contenção misto.....	53
Figura 14 - Rede de poços de monitoramento.....	55
Figura 15 - Esquema conceitual de canais de ar e zonas de transferência de massa.....	61
Figura 16 - Ilustração do sistema piloto de air-sparging / soil vapor extraction.....	62
Figura 17 - Sistema piloto air sparging/soil vapor extraction.....	62
Figura 18 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 1 e 9 anos.....	77
Figura 19 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 25 e 49 anos.....	78
Figura 20 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 81 e 121 anos...	78
Figura 21 - Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 1 e 9 anos.....	80
Figura 22 - Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 25 e 49 anos.....	80
Figura 23 - Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 81 e 121 anos.	81

Figura 24 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 1 ano, K e K/2.....	82
Figura 25 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 9 anos, K e K/2.....	83
Figura 26 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 25 anos, K e K/2.....	83
Figura 27 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 49 anos, K e K/2.....	84
Figura 28 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 81 anos, K e K/2.....	84
Figura 29 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 121 anos, K e K/2.....	85
Figura 30 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l , tempos de 1 /9 anos, variando K_s e λ	87
Figura 31 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, tempos de 25 /49 anos, variando K_s e λ	88
Figura 32 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l , tempos de 81/121 anos, variando K_s e λ	89
Figura 33 - Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano no PM 18R.....	92
Figura 34 - Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano no PM 10R.....	93
Figura 35- Distância máxima alcançada no eixo da pluma para $C=0,05$ mg/l com diferentes configurações de K_s , λ e K.....	94

LISTA DE QUADROS

Página

Quadro 1. Tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas.....	36
Quadro 2. Tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas – Continuação.....	37
Quadro 3. Parâmetros utilizados na modelagem.....	76
Quadro 4. Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano na linha de eixo da pluma a 500 metros da fonte.....	79
Quadro 5. Distâncias da fonte até a concentração $c=0,05$ mg/l variando-se os parâmetros λ e k_s	90

SUMÁRIO

	Página
1. Objetivo e motivação.....	12
2. Introdução.....	13
3. Transporte de contaminantes em meios porosos.....	21
3.1. O processo de contaminação por <i>napl</i> 's.....	21
3.2. Outros processos que influenciam a persistência do <i>dnapl</i>	29
3.3. A pluma de contaminação.....	31
3.4. Tecnologias de remediação de <i>napl</i> 's.....	32
3.5. O transporte de contaminantes em solos saturados.....	39
3.5.1. O transporte difusivo.....	39
3.5.2. O transporte advectivo.....	42
3.5.2.1. Dispersão mecânica.....	43
3.5.2.2. Dispersão hidrodinâmica.....	45
3.5.3. Equação do transporte de massa.....	45
4. Estudo de caso.....	47
4.1. Geologia e hidrogeologia.....	49
4.2. Processo de contaminação – aspectos específicos.....	50
4.3. O projeto de remediação implantado.....	52
4.4. Otimização do processo de remediação.....	56
4.4.1 - Atenuação natural monitorada.....	56
4.4.2 – Air sparging / soil vapor extraction.....	58
5. Modelagem.....	63
5.1. Principais simplificações dos modelos.....	64
5.2. Estimativa dos coeficientes dos modelos.....	69
5.3. Modelos analíticos versus modelos numéricos.....	69
5.4. Modelo conceitual para o estudo de caso.....	70
5.5. Modelo analítico e parâmetros utilizados.....	73
5.6. Simulações.....	77
6. Análise de sensibilidade.....	82
7. Discussão de resultados.....	92
8. Conclusões e recomendações.....	96
9. Referências bibliográficas.....	97
ANEXO A - Rotina do programa Matlab.....	100

1. OBJETIVO E MOTIVAÇÃO

O diagnóstico e a resolução dos problemas de contaminação do solo e das águas subterrâneas é tarefa de natureza multidisciplinar, normalmente envolvendo profissionais tais como geólogos, hidrogeólogos, engenheiros civis, biólogos, químicos, etc. A autora desta dissertação tem estado envolvida nos últimos 15 anos na gestão de programas de investigação e remediação de solos e águas subterrâneas e, assim, tem observado o baixo nível de entendimento prevalecente nos profissionais da Engenharia Química com tais problemas. Cabe salientar que, particularmente no caso das indústrias químicas e petroquímicas, são geralmente os engenheiros químicos, quer atuando como engenheiros de processo, produção, coordenadores e gerentes de plantas, ou ainda em posições de direção, os responsáveis, em última instância, por essas ocorrências e conseqüentemente por sua resolução.

O principal objetivo do estudo é contribuir para incrementar o envolvimento dos profissionais da Engenharia Química no entendimento e resolução dos problemas de contaminação de solo e águas subterrâneas, através de um estudo de caso associado a uma planta química.

Especificamente, este trabalho pretende:

- Descrever os processos de contaminação de solo e águas subterrâneas similares aos que possivelmente estão ocorrendo na região objeto do estudo de caso;
- Descrever os processos de transporte de massa em meios porosos, apresentando suas equações;
- Descrever a natureza geológica do sítio em processo de remediação;
- Descrever o programa de remediação que vem sendo implantado na área, avaliando sua contribuição para solução da questão;
- Simular o transporte de contaminantes no solo e água subterrânea que possivelmente está ocorrendo na região, utilizando um modelo analítico, avaliando o impacto do uso da técnica de *air sparging* nesse processo.

2. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas somente passou a ser reconhecida como um problema ambiental há relativamente pouco tempo (cerca de duas décadas), tendo a preocupação do público e dos legisladores focado inicialmente em problemas mais evidentes tais como a poluição do ar e das águas superficiais. A água subterrânea foi durante muito tempo considerada protegida por camadas de solo que poderiam “filtrar” os contaminantes. Assim, o solo era considerado um receptor ilimitado de substâncias nocivas como aquelas contidas no lixo doméstico e nos resíduos industriais. Somente a partir da década de 70, com a divulgação de episódios de contaminação que evidenciaram o potencial de efeitos adversos à saúde, o mundo industrializado começou a se conscientizar dos problemas causados pelas áreas contaminadas. Destacam-se, entre estes casos tristemente notórios, "Love Canal", nos Estados Unidos, "Lekkerkerk", na Holanda, e "Ville la Salle", no Canadá.

No Brasil, as primeiras áreas contaminadas foram reconhecidas em meados da década de 1980 e a partir daí vários casos têm sido descobertos. Infelizmente, a expectativa é de que aí seja apenas “a ponta do iceberg”, devendo ser descobertos novos problemas nos próximos anos. Existem diversos projetos de remediação de problemas associados à contaminação do solo e das águas subterrâneas em andamento no país, mas experiências bem sucedidas de remediação no Brasil são pouco conhecidas.

As áreas contaminadas e os problemas por elas causados podem ter como origem diferentes tipos de fontes potenciais de contaminação, pois na maioria das atividades humanas são geradas substâncias, resíduos e/ou efluentes com potencial para contaminar o solo e as águas subterrâneas. Entre as várias fontes potenciais de contaminação do solo e das águas subterrâneas, destacam-se as atividades e processos utilizados em larga escala pela indústria em geral, particularmente pela indústria química e petroquímica.

O conceito de "áreas contaminadas", como sendo um local cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas, é relativamente recente na política ambiental dos países desenvolvidos, o mesmo ocorrendo no Brasil, segundo a Cetesb (2001).

Ainda de acordo com a Cetesb (2001), uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela

introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se na sub-superfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores.

De acordo com Fetter (1993), as fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas podem ser classificadas em seis categorias:

- A primeira categoria é constituída por fontes projetadas para descarga de substâncias no subsolo, incluindo tanques sépticos e fossas negras; poços de injeção de substâncias perigosas, águas salgadas da exploração de petróleo, etc; aplicação de efluentes municipais ou industriais no solo, lodos de tratamento de água utilizados como fertilizantes, resíduos oleosos de refinarias (*landfarming*);
- Na segunda categoria estão incluídas as fontes projetadas para armazenar, tratar e/ou dispor substâncias no solo, na qual estão incluídas as áreas de disposição de resíduos (aterros sanitários e industriais, lixões, botas-fora, etc.); lagoas de armazenamento e tratamento de vários tipos de efluentes industriais; depósitos ou pilhas de resíduos de mineração; tanques de armazenamento de substâncias, aéreos ou subterrâneos;
- Na terceira categoria estão enquadradas as fontes projetadas para reter substâncias durante o seu transporte, como oleodutos, tubulações para o transporte de esgoto e efluentes industriais; transporte de substâncias químicas tais como combustíveis, por meio de caminhões e trens;

- Na quarta categoria estão as fontes utilizadas para descarregar substâncias como consequência de atividades planejadas, na qual estão incluídas a irrigação ou fertirrigação de lavouras, aplicação de pesticidas e fertilizantes na lavoura; percolação de poluentes atmosféricos;
- A quinta categoria é constituída por fontes que funcionam como um caminho preferencial para que os contaminantes entrem em um aquífero, como, por exemplo, poços de produção de petróleo e poços de monitoramento com falhas de construção e projeto;
- Na sexta categoria estão posicionadas as fontes naturais ou fenômenos naturais associados às atividades humanas, das quais se pode citar a interação entre águas subterrâneas e superficiais contaminadas, a ocorrência natural de substâncias inorgânicas nas águas subterrâneas e a intrusão salina; a contaminação do solo e das águas subterrâneas ocasionada pelos gases de processos produtivos, ou outras fontes de poluição atmosférica (por exemplo, veículos automotivos), quando estes, contendo substâncias perigosas de alta toxicidade, podem ser lançados à atmosfera e se infiltrarem no solo, carregados pelas águas de chuva.

A figura 1 apresenta uma série de atividades que podem causar contaminação de água subterrânea.

Nos Estados Unidos, até setembro de 2003, mais de 439.000 liberações de tanques subterrâneos foram reportadas, tendo sido iniciados naquele país processos de limpeza (*cleanups*) em mais de 403.000 destas áreas contaminadas (sítios), e onde mais de 303.000 sítios contaminados já foram considerados remediados. Cerca de 136.000 locais ainda requerem processos de remediação, segundo a Environmental Protection Agency - EPA (2004a), agência federal de proteção ambiental dos Estados Unidos.

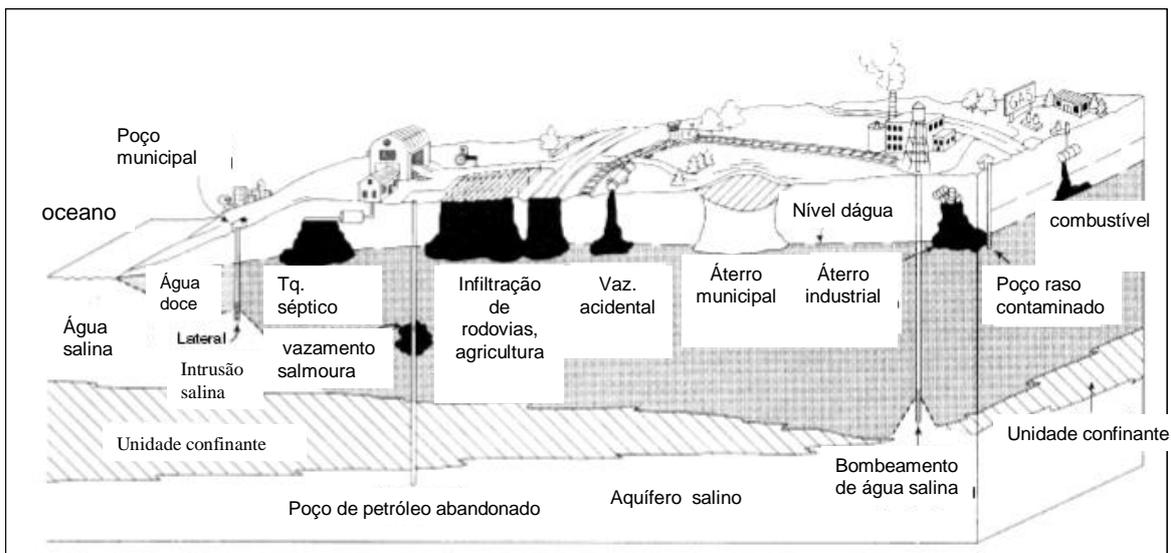


Figura 1- Atividades que podem causar a contaminação da água subterrânea. Adaptado de Fetter, 1993.

O encaminhamento de soluções para essas áreas contaminadas deve contemplar um conjunto de medidas que assegurem tanto o conhecimento de suas características e dos impactos por elas causados, quanto da criação e aplicação de instrumentos necessários à tomada de decisão e às formas e níveis de intervenção mais adequados, sempre com o objetivo de minimizar os riscos à população e ao meio ambiente decorrentes da existência das mesmas.

Segundo a EPA (1998), , basicamente, são três as abordagens utilizadas no planejamento da remediação de uma área contaminada:

- mudança do uso definido da área para minimizar o risco;
- remoção ou destruição dos contaminantes para a eliminação do risco;
- redução da concentração dos contaminantes ou contenção desses para eliminar ou minimizar o risco.

A estratégia de remediação proposta para uma determinada área pode combinar essas três abordagens e, em geral, a aplicabilidade de um método de remediação depende de vários

fatores, como, por exemplo, as características do meio contaminado, dos contaminantes, objetivos da remediação, localização da área, tempo e recursos disponíveis.

Segundo Sánchez (2004), as primeiras áreas contaminadas no Brasil foram reconhecidas em meados da década de 1980. Entre os casos de maior repercussão destacam-se: o caso da Rhodia na Baixada Santista, que adquiriu em 1976 a empresa Clorogil, fabricante de solventes organoclorados, sendo posteriormente descoberto que aquela empresa havia dispersado seus resíduos industriais em uma vasta área da Baixada Santista. Outros casos famosos: uma antiga fábrica de BHC do Ministério da Saúde, instalada no Rio de Janeiro; uma metalurgia de chumbo em Santo Amaro da Purificação, Bahia, onde a escória da fundição foi depositada diretamente sobre o solo da área da indústria e também utilizada para pavimentação de estradas e ruas; o condomínio residencial Barão de Mauá, em Mauá, São Paulo, construído sobre uma antiga área de disposição de areias de fundição; o recanto dos Pássaros, uma área de chácaras e sítios de lazer vizinha a uma indústria química desativada pertencente à Shell em Paulínea, São Paulo; Vila Carioca, onde um condomínio de apartamentos localizado em um terreno vizinho a uma base de armazenamento de combustíveis pertencente à Shell, teria utilizado água subterrânea contaminada.

Praticamente inexistente no Brasil legislação específica para as questões que envolvem áreas contaminadas, conforme citado pela Cetesb (2001). Outros dispositivos legais, no entanto, oferecem alguma base para a abordagem do tema, como aqueles que tratam da preservação e recuperação da qualidade ambiental, políticas nacionais e estaduais de meio ambiente, diretrizes e normas de controle de poluição e os instrumentos que regulam o parcelamento do solo. O Estado de São Paulo tem sido pioneiro no país, estabelecendo, por exemplo, um programa de capacitação de recursos humanos e desenvolvendo ferramentas de gestão, como a constituição de um cadastro de áreas contaminadas e a introdução de novos requisitos legais para, por exemplo, regulamentar a localização e licenciamento de atividades potencialmente poluidoras.

Por outro lado, diversos dispositivos contidos na legislação brasileira, ainda que não tratem diretamente das questões da contaminação de solos e águas subterrâneas, indicam, por exemplo, a obrigação de reparar os danos ambientais, conforme disposto no parágrafo 3º do Artigo 225 da Constituição Federal. Esse artigo estabelece que as condutas e as atividades

consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados. A Lei 6938/81 introduziu o conceito e o princípio do "poluidor - pagador", estabelecendo que ao poluidor fiquem atribuídos os custos sociais da poluição por ele causada, as despesas necessárias à reparação do dano. Já a Lei de crimes ambientais (Lei 9605/98) inclui entre seus dispositivos os crimes de poluição, onde causar poluição de qualquer tipo que possa afetar a saúde humana, ou provocar a morte de animais ou a destruição das plantas é punido com pena de detenção de um a quatro anos, além de multa.

O National Research Council - NRC (2004) afirma que mesmo nos Estados Unidos e em outros países desenvolvidos, persistem sérios problemas de contaminação de águas subterrâneas e os esforços para remediação ainda representam um grande desafio. Os processos de limpeza de solo e águas subterrâneas contaminadas naquele país tiveram início, em larga escala, nos anos 80, com o advento das leis conhecidas como *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act – CERCLA* e *Resource Conservation and Recovery Act*. De acordo com estudos feitos pela EPA (1989, 1992), agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, apontaram que os esforços de remediação iniciais raramente produziram a esperada redução nos níveis de contaminação e que as tecnologias mais comumente empregadas, como as do tipo *pump-and-treat*, dificilmente restauraram os sítios contaminados para suas condições originais. Segundo estudos posteriores do NRC (1994) confirmaram esses achados.

Métodos alternativos de remediação de solos e águas subterrâneas contaminados têm sido desenvolvidos e aplicados nos países desenvolvidos, visando tornar os processos de limpeza mais rápidos, efetivos e menos onerosos.

Os problemas de contaminação de solo e águas subterrâneas associados às indústrias químicas e petroquímicas podem ter como origem os dispositivos projetados para conter substâncias durante sua produção e transporte, como bacias, tanques (aéreos ou subterrâneos), dutos, tubulações e carros e vagões-tanque para transporte rodoviário e ferroviário. Outra possível origem para estes problemas é o tratamento e/ou disposição de substâncias no solo, na qual estão incluídas as áreas de disposição de resíduos, como aterros industriais, lagoas de

armazenamento e tratamento de vários tipos de efluentes industriais; depósitos ou pilhas de produtos e/ou resíduos; tanques de armazenamento de substâncias.

Uma parte significativa dos problemas conhecidos de contaminação de solos e águas subterrâneas está ligada às atividades da indústria química e petroquímica, seja dentro das fábricas ou nas atividades de transporte e distribuição de seus produtos, assim como no tratamento e descarte de efluentes e resíduos. Esses problemas têm merecido a atenção dos dirigentes industriais, seja em função da crescente conscientização da sociedade pela temática ambiental, seja devido às potenciais responsabilidades administrativas, civis e até criminais e os altos custos associados a tais problemas. Vale a pena ressaltar a importância de uma boa imagem ambiental de uma organização, pois estar vinculado a um problema ambiental pode representar também um sério impacto nos negócios, traduzindo-se, por exemplo, na perda de confiança dos investidores e em maiores dificuldades na captação de recursos financeiros.

Os processos de fusões e aquisições entre empresas do ramo químico e petroquímico não mais acontecem sem serem precedidos por auditorias visando avaliar os potenciais passivos ambientais. Normalmente, estes passivos ambientais estão associados a questões de contaminação do solo e/ou aquífero. É prática corrente, hoje, nas grandes empresas, não adquirir instalações, nem mesmo terrenos desocupados, sem antes avaliar o histórico da ocupação da área para investigar a possibilidade de existirem passivos ambientais.

Dessa forma, acredito, ter sido evidenciada a importância de um maior envolvimento dos engenheiros químicos com as questões de contaminação de solo e das águas subterrâneas, esperando que esta dissertação possa contribuir para aumentar o interesse dos engenheiros químicos nessa temática, despertando a atenção para a necessidade de que, primeiro, possam reconhecer o potencial destas ocorrências em suas instalações e assim ajudem a preveni-las, e que também se coloquem como uma categoria profissional competente para auxiliar na resolução, ao lado de outras especialidades da engenharia e ciências afins.

Esta dissertação aborda especificamente o problema de contaminação causada por *NAPL's* (do inglês *non-aqueous phase liquids*), ou líquidos não aquosos pouco solúveis em água, podendo ter como origem processos de produção, transporte ou armazenagem destes produtos. O terceiro capítulo são conceituados os *NAPL'S* e como ocorre o processo de

transporte destes poluentes em meios porosos, descrevendo-se ainda os processos de remediação usualmente empregados para tais questões. Em seguida, são descritos os fenômenos de transporte de solutos em meios saturados e as equações associadas. O capítulo seguinte descreve o estudo de caso, incluindo a origem do problema, as condições geológicas e hidrogeológicas locais, o processo de remediação adotado e seus resultados, o tratamento da água extraída, a identificação da necessidade de otimização do processo de remediação, incluindo a descrição das técnicas que estão sendo avaliadas para tal. No Capítulo 5 é abordada a modelagem, sendo apresentados o modelo conceitual e matemático do caso estudado, os parâmetros utilizados e realizadas as simulações. O sexto capítulo apresenta uma análise de sensibilidade onde são variados parâmetros para investigar a possibilidade de “engenheirar” a questão. Em seguida, no Capítulo 7 são discutidos os resultados para, finalmente, serem apresentadas as conclusões e recomendações no Capítulo 8.

3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS

3.1. O Processo de Contaminação por *NAPL*'s

Os poluentes orgânicos mais comumente encontrados na sub-superfície são geralmente pouco solúveis na água e tendem a permanecer como uma fase orgânica não aquosa líquida separada, conhecida como *NAPL* (do inglês *non-aqueous phase liquid*), também chamada fase livre ou “fase imiscível”. Durante o processo de infiltração esses produtos preenchem os vazios do solo e deslocam a água ou ar ao longo do seu deslocamento. Quando chegam a alcançar o aquífero, o fluxo das águas subterrâneas no meio pode promover a “dessorção” de contaminantes dos grãos de solo ou a dissolução contínua de parte da fase imiscível. O transporte dos contaminantes mais à jusante poderá novamente ser alterado por novos processos de adsorção, volatilização, bem como por reações químicas ou biológicas, incluindo a biodegradação. Segundo Nobre e Nobre (2002), a natureza do contaminante e as condições hidrogeológicas do sítio são fatores determinantes na transformação dos compostos no meio, afetando, por outro lado, o deslocamento da pluma através do aquífero.

Apesar desses líquidos serem pouco miscíveis com a água, são suficientemente solúveis para conferir à água subterrânea características que a tornam inadequada sob o ponto de vista ambiental, além de torná-la imprópria ao consumo humano.

NAPL's tem sido descobertos em muitos sítios contendo resíduos perigosos e estão muitas vezes associados com tanques subterrâneos. Entre os processos químicos e industriais que podem envolver *NAPL*'s destacam-se o processamento e o manuseio de tricloroetileno e outros compostos organoclorados assemelhados, e de produtos de petróleo.

Mercer e Cohen (1990) afirmam que ainda que as propriedades químicas e as condições dos sítios possam variar de sítio para sítio, os mesmos princípios básicos governam o transporte e destino dos *NAPL*'s. Esses princípios devem ser usados para entender o problema de contaminação e para avaliar as possibilidades de remediação.

Os *NAPL*'s podem ser divididos em duas categorias: 1) mais pesados que a água (*DNAPL* – dense, non-aqueous phase liquids) e, 2) mais leves que a água (*LNAPL* – light, non-aqueous phase liquids). Como exemplos de líquidos *NAPL* podemos citar os hidrocarbonetos conhecidos como BTX (benzeno, tolueno e xileno) são *LNAPL*'s, enquanto

que os solventes organoclorados (tricloroetileno, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano, etc) são *DNAPL*'s.

Ainda de acordo com Mercer e Cohen (1990), a migração do *NAPL* na sub-superfície é afetada por: (1) volume de *NAPL* liberado;(2) área da infiltração; (3) tempo de duração da liberação; (4) propriedades do *NAPL*; (5) propriedades do meio; e (6) condições de fluxo na sub-superfície. Uma vez introduzido no solo, a gravidade conduz a migração para camadas mais profundas através da zona vadosa (ou zona insaturada), como um líquido distinto. Esta migração vertical é acompanhada em certo grau por um espalhamento lateral devido às forças de capilaridade e também devido à variabilidade espacial do meio. À medida que o *NAPL* progride através da zona insaturada, deixa líquido residual (saturação residual) aprisionado nos espaços porosos devido a efeitos de tensão superficial.

Na região insaturada, dependendo de sua solubilidade e volatilidade, o *NAPL* pode dissolver-se na água contida na matriz porosa e/ou volatilizar-se para o ar contido nos poros, enquanto continua se movendo em direção à zona saturada onde a água preenche completamente o espaço poroso. Dependendo da quantidade de *NAPL* que foi infiltrada, assim como da profundidade da zona saturada, grande parte da massa pode atingir àquela região. A partir do contato com a água subterrânea, *DNAPL*'s e *LNAPL*'s passam a ter comportamentos diferentes: um *LNAPL* se espalha lateralmente ao longo da franja capilar e seus componentes solúveis podem dissolver-se formando uma pluma que se move devido aos gradientes hidráulicos; um *DNAPL*, em função de sua maior densidade, desloca a água e continua sua migração vertical, conforme explanado pelo NRC (2004). Pode ocorrer um espalhamento lateral do *DNAPL* quando esse encontra camadas relativamente permeáveis, fraturas ou outros caminhos preferenciais que apresentem menores resistências capilares à sua penetração. O NRC (1994) afirma que existindo massa suficiente de *DNAPL*, esse prosseguirá sua migração vertical até encontrar uma formação de permeabilidade muito baixa sobre a qual esse composto se depositará, constituindo um “pool” de *DNAPL*, também conhecida como fonte secundária.

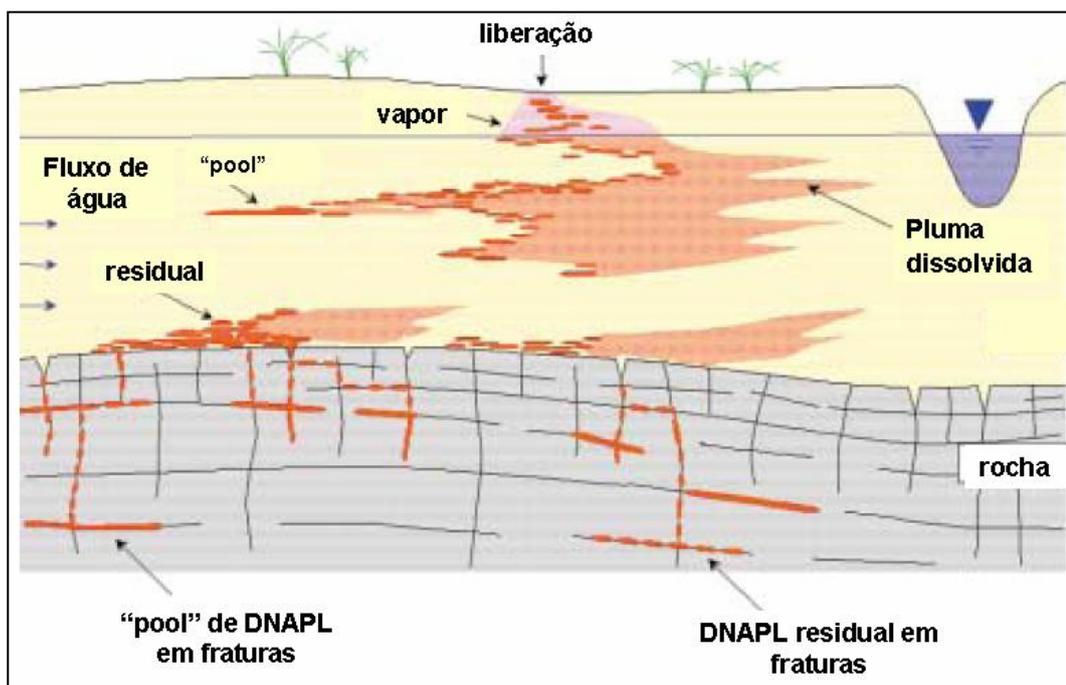


Figura 2 – Distribuição de *DNAPL* em meios porosos . Adaptado de Environment Agency, 2003 .

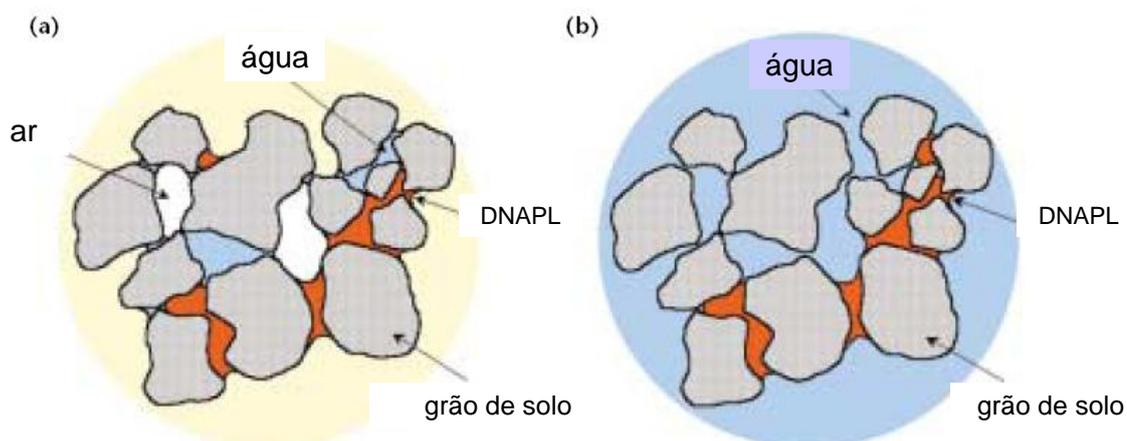


Figura 3 – *DNAPL* residual em meios poroso: (a) insaturado (b) saturado. Adaptado de Environment Agency 2003.

Essas diferenças no comportamento entre *LNAPL'S* e *DNAPL's*, além de outros aspectos que serão abordados ao longo deste capítulo, evidenciarão uma maior complexidade

envolvida no diagnóstico e remediação de áreas contaminados por *DNAPL*'s, comparativamente aos *LNAPL*'s.

Os vapores e o *NAPL* residual retido na zona insaturada poderão ser dissolvidos pela água de chuva infiltrada e transportados para a região saturada.

Conforme visto anteriormente, a densidade é uma propriedade muito importante para o entendimento do processo de contaminação e remediação de *NAPL*'s. A densidade representa a massa por unidade de volume de uma substância e é representada usualmente em termos de gravidade específica, relação entre a densidade de uma substância e a densidade de alguma substância padrão, normalmente água. A densidade varia em função de diferentes parâmetros, principalmente da temperatura.

Conforme exposto em Mercer e Cohen (1990), diferenças de densidade em torno de 1% influenciam o movimento do fluido na sub-superfície. As densidades dos *NAPL*'s diferenciam-se da água entre 10-50%. As gravidades específicas da gasolina e de outros produtos destilados de petróleo podem ser da ordem de 0,7, enquanto que hidrocarbonetos halogenados são normalmente mais densos que a água. Compostos alifáticos halogenados contendo um ou dois átomos de carbono têm gravidades específicas que variam entre 1,2 a 1,5.

Enquanto a densidade de um *NAPL* influencia sua propensão a migrar verticalmente dentro da região saturada, sua viscosidade influencia a rapidez com que esse migra. Geralmente, fluidos de menor viscosidade tendem a migrar mais rapidamente devido a menor resistência ao fluxo. Muitos fluidos classificados como *DNAPL*'s têm viscosidades menores que a da água e assim esses fluidos tenderão a fluir prontamente.

Segundo o NRC (2004), a capilaridade também influencia na migração de um *DNAPL*. Trata-se de uma manifestação física das forças interfaciais que ocorrem entre fases, tanto líquido/líquido como sólido/líquido. A natureza e a extensão das forças interfaciais exercerão um controle importante nos caminhos de migração, na extensão do espalhamento do *DNAPL* e no aprisionamento do *DNAPL* na formação saturada. A capilaridade é controlada pela morfologia dos poros e por duas propriedades interfaciais: tensão interfacial e o molhamento.

A tensão interfacial é a propriedade associada à interface *DNAPL*-água e é definida como sendo a energia por unidade de área interfacial requerida para criar uma nova superfície. Tensões interfaciais *DNAPL*-água estão tipicamente na faixa de 20-50 dinas/cm para fases puras de líquidos orgânicos, conforme apresentado em Mercer e Conhen (1990). Por outro lado, a tensão interfacial pode ser grandemente afetada pela presença de co-contaminantes no *DNAPL*, e ainda, por outros constituintes presentes no ambiente tais como substâncias húmicas naturais. Esses compostos podem atuar como agentes surfactantes, reduzindo substancialmente a tensão interfacial o que pode tender a levar a: (1) diminuição do espalhamento transversal, perpendicular à direção de migração primária; (2) decréscimo da força requerida para que o *DNAPL* desloque a água de um poro saturado, de acordo com o NRC (2004).

O molhamento é a tendência de um fluido se espalhar sobre ou aderir a uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. Essa propriedade controla a distribuição dos fluidos dentro dos poros. Em sistemas água/*NAPL*/sólido, o líquido que tiver uma maior afinidade com a superfície sólida recobrirá o sólido e será referido como fase molhante, enquanto o outro líquido será referido como fase não molhante. Para muitos minerais naturais, incluindo quartzo e carbonatos, a água é mais fortemente atraída para a superfície mineral que os constituintes dos *DNAPL*'s mais comuns. Assim, em tais meios, a água é geralmente a fase molhante, distribuindo-se sobre as superfícies sólidas e em micro regiões porosas e fraturas, enquanto o *DNAPL* tenderá a se concentrar no centro dos poros e em grandes fraturas e poros. A fase molhante é capaz de facilmente penetrar em novos espaços porosos, enquanto a fase não molhante terá de superar forças capilares para fazer o mesmo. A força de deslocamento necessária é função da morfologia do poro, da tensão interfacial e do ângulo de contato. Em um poro cilíndrico, o diferencial de pressão requerido para deslocar a fase de molhamento (ΔP) é dado pela equação de Laplace-Young:

$$\Delta P = 2 * \sigma * \cos \theta / r \quad (1)$$

Onde:

θ = ângulo de contato

σ = tensão interfacial

r = raio do poro

A pressão diferencial requerida pode ser fornecida por uma força aplicada na fase de não molhamento ou pela carga da massa da fase de não-molhamento acumulada sobre o poro. Para um *DNAPL* não molhante, a altura (h) que deve acumular para que aconteça a penetração no poro é relacionada com o diferencial de pressão pela seguinte equação:

$$\Delta P = P_{nw} - P_w = \Delta\rho * h * g \quad (2)$$

Onde:

$\Delta\rho$ - é a diferença entre as densidades do *DNAPL* e da água

g - é a constante gravitacional

P_{nw} - é a pressão do líquido não molhante

P_w - é a pressão do líquido molhante.

Uma vez que este diferencial de pressão é atingido, o poro será invadido pelo *DNAPL*.

A equação (1) sugere que a existência de forças capilares tende a criar uma barreira (capilar) ao movimento de um *DNAPL* não molhante penetrando em um meio saturado de água que tenha poros muito pequenos. Dessa forma, pode-se concluir que a migração vertical de um *DNAPL* não-molhante acontecerá até que uma camada composta por grãos mais finos seja encontrada, onde o *DNAPL* se espalhará horizontalmente até que: (1) se acumule uma espessura de *DNAPL*, que permita superar pressão de entrada necessária; (2) durante a migração horizontal, seja encontrado um caminho preferencial com uma menor pressão de entrada, possivelmente decorrente de variação da litologia. Súbitas variações naturais na textura da sub-superfície, capazes de criar diferenças na pressão de entrada suficientes para afetar o fluxo do *DNAPL*, podem ocorrer mesmo em unidades de solo aparentemente homogêneas. A migração de *DNAPL* em areias médias saturadas tem se apresentado sensível à variação de pequena escala nas características de permeabilidade e capilaridade. Tais variações de pequena escala podem causar uma penetração irregular do *DNAPL* em uma camada macroscopicamente considerada uniforme, levando à formação de estreitos caminhos

verticais de fluxo comumente conhecidos como “dedos” (fingers), que atuam como rápidos condutores para uma profunda migração do *DNAPL* na sub-superfície.

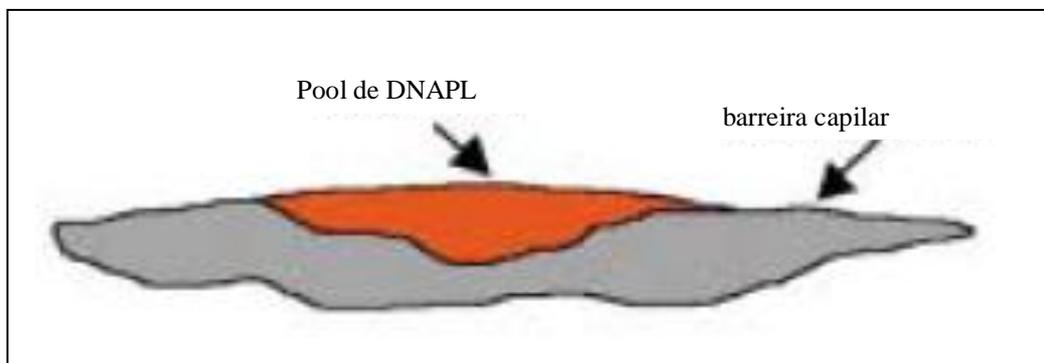


Figura 4 – Pool de *DNAPL* sobre uma barreira capilar.

Segundo o NRC (2004), as variações em pequena escala na textura do subsolo não são facilmente quantificáveis e, assim, a distribuição desses caminhos preferenciais parece ter um comportamento um tanto aleatório. Tudo isto contribui para tornar muito difícil a localização de um *DNAPL in-situ* devido, principalmente, às pequenas dimensões laterais dos “dedos”. Assim, um *DNAPL* muitas vezes segue um caminho altamente irregular, resultando em uma região “fonte” que contém caminhos verticais estreitos conectados com lentes horizontais lateralmente extensas e pouco espessas.

Na região saturada, o *NAPL* retido nos poros do meio poroso funciona como uma fonte de contaminação das águas subterrâneas, que estão em movimento no subsolo, dependendo da solubilidade do *NAPL* na água. Assim, o processo de dissolução torna-se o mecanismo de contaminação das águas subterrâneas a jusante da fonte residual. A remoção dessa fonte residual é praticamente impossível com o simples uso da sucção através de poços de extração, como é bem conhecido pela indústria do petróleo.

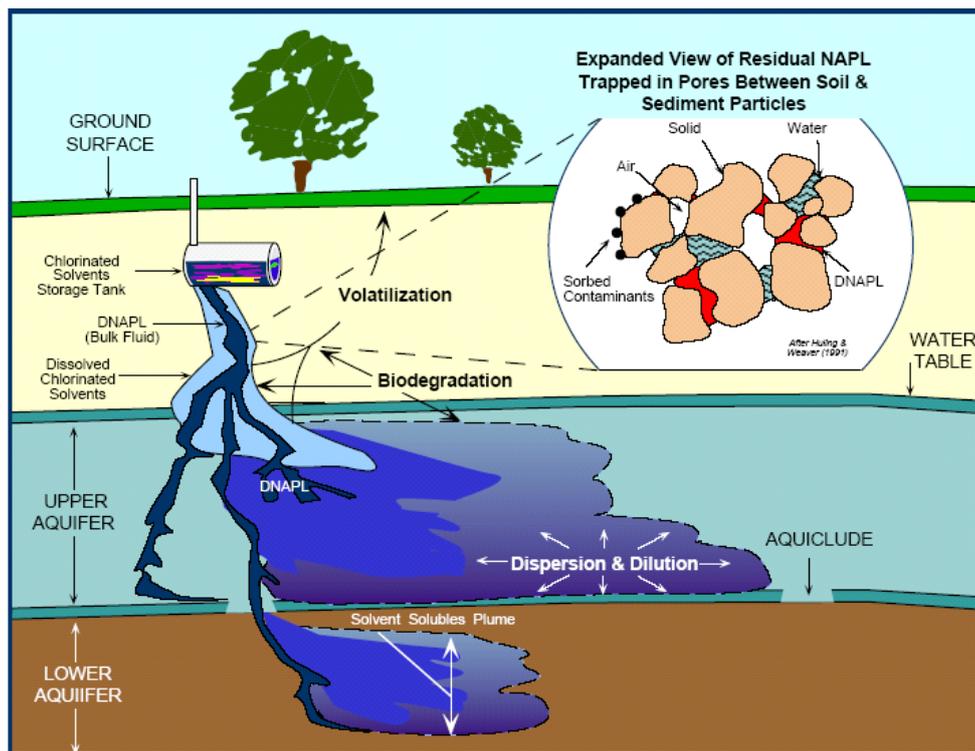


Figura 5 – Migração do *DNAPL*, dispersão e diluição da pluma. Fonte Environment Agency, 2003.

Conforme apresentado em Mercer e Cohen (1990), a saturação residual de um *NAPL* é dada pela relação entre o volume ocupado pelo *NAPL* (V_{NAPL}) sobre o volume de vazios (V_{vazios}) de um dado solo (i.e. V_{NAPL}/V_{vazios}). Trata-se da saturação em que o *NAPL* se torna descontínuo e é imobilizado pelas forças capilares sob as condições de fluxo da água subterrânea. Os processos de aprisionamento de óleo e o desenvolvimento de métodos para reduzir a saturação residual são de importância óbvia para a indústria de petróleo. Similarmente, a saturação residual do *NAPL* tem importantes consequências na remediação da sub-superfície contaminada, uma vez que *NAPL*'s residuais podem promover uma contaminação significativa da água subterrânea, importante fonte de suprimento de água potável, pois os padrões de potabilidade de água para alguns compostos classificados com o *NAPL*'s têm ordens de magnitude inferiores aos seus limites de solubilidade. Assim, considerando as limitações práticas da remoção do *NAPL* residual, os baixíssimos limites de potabilidade de água e a pequena solubilidade em água normalmente apresentada pelos *NAPL*'s, pode-se concluir que a remediação de um local contaminado por *NAPL*'s, se baseada exclusivamente na extração da água, poderá requerer, para muitos sítios, um processo de contenção hidráulica praticamente perpétuo.

Ainda de acordo com Mercer e Cohen (1990), valores típicos de um volume de *NAPL* na forma residual variam em torno de 2 a 18% do volume de vazios de areias estratificadas. Esses valores também são típicos de conteúdos residuais em reservatórios naturais de petróleo. A saturação residual, conforme já apresentado anteriormente, depende de vários fatores, entre os quais se destacam: 1) a distribuição granulométrica do solo; 2) capacidade de molhamento do *NAPL* (“fluid wettability”); 3) viscosidade e densidade do *NAPL*. 4) tensões de superfície; 5) forças de empuxo; e 6) gradientes hidráulicos.

3.2. Outros processos que influenciam a persistência do *dnapl*

NAPL's aprisionados como gânglios na saturação residual e *NAPL*'s contidos em “pools”, tanto no caso de *LNAPL*'s flutuando sobre o nível d'água como para um *DNAPL* retido na base de um aquífero, representam uma fonte de contaminação da água subterrânea de longo prazo. Os fatores que controlam a dissolução dos *NAPL*'s na água subterrânea incluem a solubilidade e a difusividade molecular na água das substâncias que o compõem, a velocidade da água subterrânea e a área de contato *NAPL*-água.

A área de contato de uma dada massa de *NAPL* residual retida em gânglios é bem maior do que aquela de uma massa equivalente contida em forma de *pool*. Consequentemente, a dissolução do *NAPL* residual produz maiores concentrações de substâncias contidas no *NAPL* e leva ao decaimento da fonte do *NAPL* mais rapidamente do que a dissolução de uma massa equivalente contida em um “pool”. Assim, após a dissolução preferencial dos “gânglios”, regiões saturadas de *DNAPL* começam a desempenhar papel relevante no processo de contaminação.

As taxas de dissolução são controladas por diversas variáveis, incluindo a solubilidade dos componentes do *DNAPL*, a velocidade da água subterrânea, a heterogeneidade textural do meio geológico, as características de molhamento do sólido e a saturação do *DNAPL*. Geralmente, as taxas de transferência de massa tendem a aumentar com a velocidade da água, com a uniformidade do tamanho dos grãos do solo e com a solubilidade do *DNAPL*. Sendo as solubilidades e as velocidades de fluxo geralmente muito pequenas, as taxas de dissolução tendem a ser muito pequenas sob condições naturais de fluxo.

Segundo Johnson e Pankow (1992), experimentos de laboratório determinaram que concentrações aproximadamente iguais à solubilidade em água de um composto são obtidas em água fluindo a taxas de 10-100 cm/dia através de areias contaminadas por *NAPL*'s. Por outro lado, compostos orgânicos são comumente encontrados na água subterrânea em concentrações inferiores a 10% do seu limite de solubilidade, mesmo em situações em que um *NAPL* é sabidamente conhecido ou suspeito de estar presente. Essa discrepância entre experimentos de laboratório e medições de campo é provavelmente causada por limitações difusionais da dissolução, condições heterogêneas de campo tais como um fluxo não uniforme de água subterrânea, distribuição irregular do *NAPL*, etc.

Os processos descritos no parágrafo anterior favorecem a criação de enormes plumas que, apesar de apresentarem baixas concentrações se comparadas ao limite de solubilidade do composto, excedem em muito os restritos limites ambientais. Outro fator a ser considerado é que muitas vezes o *NAPL* é composto por uma mistura de substâncias e nesse caso a solubilidade real em água de um determinado componente será proporcional à sua fração molar na mistura que compõe o *NAPL*.

Nas regiões de fluxo muito pequeno, a dissolução é ainda limitada pela difusão do soluto orgânico, uma vez que as difusividades de constituintes típicos de *DNAPL*'s em água são muito pequenas, sendo então o processo de difusão muito lento. Assim sendo, caso o *DNAPL* penetre em uma região estagnada ou caso o fluxo de água subterrânea se desvie da região do *DNAPL* (como acontece nas regiões de “pools” altamente saturados), a dissolução será muito lenta e o *DNAPL* poderá persistir por centenas de anos, em condições naturais.

O processo de difusão molecular também tenderá a espalhar a massa de contaminantes dissolvidos nas regiões estagnadas de uma formação. Assim, mesmo na presença de uma barreira capilar ou zona de baixa permeabilidade que tenha evitado a propagação vertical de um *DNAPL*, essa camada de baixa permeabilidade sob o *DNAPL* pode se tornar um reservatório para a massa de orgânicos dissolvida. Caso a região fonte (“pool”) venha a ser subsequentemente removida, a direção do gradiente de concentração será revertida e a massa orgânica dissolvida irá lentamente se difundir da zona de baixa permeabilidade (difusão

reversa), atuando como uma fonte persistente de contaminação da água subterrânea no estrato superior.

Esse potencial de armazenamento da massa de orgânicos para difusão reversa de regiões estagnadas de uma formação é fortemente influenciado pela capacidade de sorção dos sólidos para com os constituintes do *DNAPL*. Tal capacidade está associada com os materiais que compõem a matriz do solo, que para componentes orgânicos é relacionada com a fração de carbono orgânico do solo, com a área superficial dos sólidos e com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Em geral, maiores capacidades de sorção estão associadas a um maior conteúdo de carbono orgânico, a uma maior área superficial e a um maior coeficiente de partição água-octanol.

Nas vizinhanças de um *DNAPL*, a persistência de altas concentrações na água combinada com a difusão tenderá a promover a sorção e assim, mesmo com a remoção do *DNAPL*, a dessorção servirá como uma fonte contínua de contaminação, alimentando o processo de difusão reversa. Em formações heterogêneas, a difusão reversa de zonas estagnadas que contém fase aquosa ou massa adsorvida, pode manter uma pluma de contaminação mesmo após a remoção do *DNAPL* por processos naturais ou de remediação.

Um outro processo a ser considerado na avaliação da persistência de *DNAPL*'s é a biotransformação. Até recentemente acreditava-se que processos de biotransformação não poderiam ocorrer próximos a uma fonte constituída por solventes organoclorados (problema similar ao estudo de caso que será apresentado), devido à toxicidade das altas concentrações associadas com a presença do *NAPL*. Vários estudos recentes têm documentado a presença de atividade microbial em concentrações elevadas próximas até do limite de solubilidade de alguns solventes organoclorados. Esse assunto será tratado em capítulo específico a ser apresentado posteriormente.

3.3. A pluma de contaminação

As plumas de contaminação se desenvolvem a jusante da fonte, na direção de fluxo da água subterrânea nos casos em que o *DNAPL* é moderadamente solúvel na água e é resistente à biodegradação natural. Em geral, as plumas de contaminantes tendem a apresentar grandes

extensões espaciais e serem mais contínuas em sua natureza se comparadas com a distribuição de massa nas zonas fonte. Seu formato idealizado é de um elipsóide tridimensional, considerando-se condições de fluxo uniformes e unidirecionais, assumindo-se uma mistura ou dispersão gaussiana tridimensional.

O formato e a extensão de uma pluma podem variar com o tempo se as condições de fluxo forem alteradas. Sob condições de fluxo razoavelmente estacionárias e depois de decorrido algum tempo que permita o processo de sorção nos sólidos do aquífero, as plumas de contaminantes se apresentarão razoavelmente estacionárias. Sob tais condições, a pluma permanecerá sendo alimentada pela fonte, que está perdendo massa a uma taxa suficientemente pequena que possa ser considerada constante ao longo do tempo de observação. Na periferia da pluma, massa é perdida ou atenuada para níveis abaixo dos limites de detecção através de processos de diluição ou transformações tais como a biodegradação.

É importante lembrar que processos de difusão ou sorção de contaminantes da pluma para a matriz sólida do aquífero (e conseqüentemente a difusão reversa) são muito comuns em várias situações hidrogeológicas. Esse processo pode manter por um longo tempo a contaminação da água subterrânea.

3.4. Tecnologias de remediação de *napl's*

Segundo o NRC (1994), diversos estudos divulgados no início da década de 1990 levantaram uma série de questões quanto à capacidade das tecnologias disponíveis na época para resolver adequadamente o problema de remediação de aquíferos contaminados. Esses estudos focaram nos sistemas *pump-and-treat*, tecnologia mais comum e que consiste na instalação de poços em locais estratégicos de modo a extrair a água subterrânea contaminada, que seria então tratada na superfície. Os estudos indicaram que essa tecnologia poderia ser incapaz de remover suficientemente os contaminantes de modo a restaurar a água subterrânea para padrões de potabilidade, ou que, no mínimo, essa remoção iria requerer um longo tempo.

Como resultado desses estudos, chegou-se a um consenso entre os diversos grupos de interesse nas questões de água subterrânea – desde agências governamentais até indústrias

responsáveis por processos de remediação, grupos ambientalistas e pesquisadores – que aquele país poderia estar desperdiçando somas vultosas em esforços de remediação pouco efetivos. Ao mesmo tempo, alguns desses grupos apresentaram suas preocupações quanto ao risco à saúde das atuais e futuras gerações, caso a água subterrânea não pudesse ser limpa de modo a torná-la segura para o abastecimento humano.

O NRC (1994) afirma que teoricamente, a restauração da água subterrânea para padrões de potabilidade é possível. Entretanto, esse processo é inerentemente complexo e demanda altos custos e longos períodos, em alguns casos, centenas de anos. As principais razões técnicas para essa dificuldade de “limpeza” da água subterrânea incluem as seguintes:

- Heterogeneidades físicas, pois o ambiente do subsolo é altamente variável em sua composição, dificultando a previsão dos caminhos da migração de contaminantes;
- Presença de fases de líquidos não-aquosos (*NAPL* 's), especialmente de *DNAPL* 's;
- Migração de contaminantes para regiões inacessíveis;
- Sorção de contaminantes aos materiais do subsolo;
- Dificuldades para caracterizar o subsolo.

Independentemente da tecnologia de remediação escolhida, essas complexidades representam grandes obstáculos para a remediação das águas subterrâneas.

A presença de *DNAPL* 's representa um grande desafio às tecnologias de remediação. Algumas dessas tecnologias têm demonstrado capacidade para tratar a fase dissolvida, enquanto outras apresentam habilidade para remover, de forma relativamente rápida, a zona da fonte secundária. Assim, uma combinação de tecnologias muitas vezes é necessária, para se assegurar um efetivo controle e remediação de um determinado sítio.

Entre as tecnologias para tratar a fase dissolvida, destaca-se o controle hidráulico (*pump-and-treat*). Ainda que essa tecnologia muitas vezes não se mostre, isoladamente, adequada para resolver definitivamente um problema de contaminação, sua utilização ainda é muito indicada, pois ainda que não seja muito eficaz na remoção da fonte secundária, proporciona, se adequadamente projetada e operada, o controle da migração da pluma de contaminantes, prevenindo ou minimizando o impacto sobre os bens a proteger. Conforme

apresentado pelo NRC (1994), o controle hidráulico é baseado em um conceito muito simples: a água contaminada é extraída da sub-superfície e reposta por água limpa que vem tanto de áreas imediatamente adjacentes à região contaminada ou de água injetada. A água extraída usualmente requer um tratamento antes de ser disposta em algum corpo receptor, utilizada ou ainda reinjetada. A reinjeção pode melhorar a eficiência do sistema e reduzir o tempo de remediação por acelerar o fluxo de água e contaminantes para os poços de extração.

O sistemas *pump-and-treat* podem ser projetados para dois objetivos bem distintos: contenção, prevenindo o espalhamento da contaminação; remediação, removendo a contaminação. Os sistemas projetados apenas para contenção operam a uma taxa mínima de extração que evite o espalhamento da contaminação. Por outro lado, os sistemas projetados para remediação operam a maiores taxas de extração, mas, ainda assim, contaminantes não dissolvidos tendem a permanecer dissolvendo-se lentamente, tornando a restauração completa do aquífero praticamente impossível, até que todos os contaminantes sejam removidos, o que na prática tem se mostrado pouco viável.

A figura 6 apresenta esquematicamente um sistema *pump-and-treat* convencional..

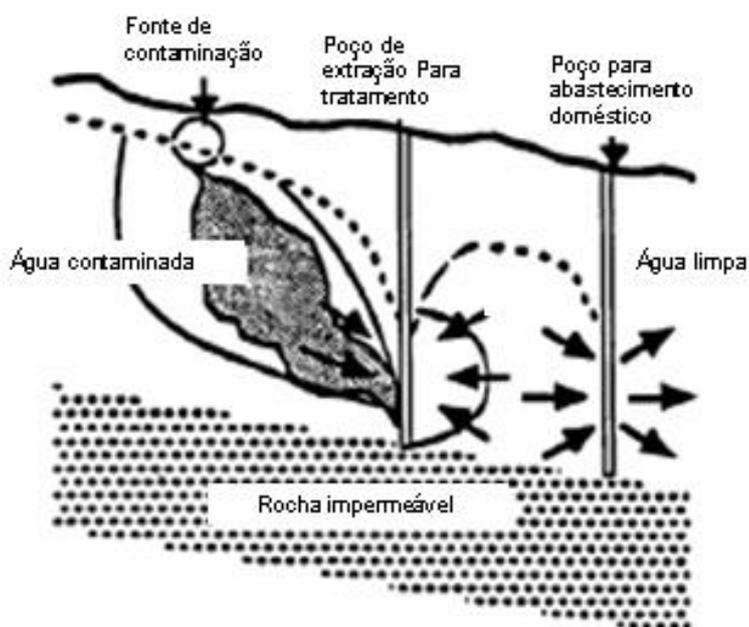


Figura 6 - Sistema *pump-and-treat* convencional. Adaptado de EPA, 1991.

Barreiras físicas de baixa permeabilidade também podem ser usadas para isolar as zonas onde estão contidas as fontes secundárias. Apesar de não tratarem da remoção do *DNAPL* em si, podem oferecer uma redução do risco ambiental por isolar a fonte da pluma dissolvida e assim permitir o tratamento desta última. As barreiras também atuam como coadjuvantes, permitindo que técnicas mais agressivas de remediação da fonte secundária venham a ser utilizadas.

As barreiras físicas também podem ser reativas, onde a fase dissolvida (pluma) flui através de um meio poroso reativo, ocorrendo a redução ou eliminação dos contaminantes, conforme ilustrado na figura 7.

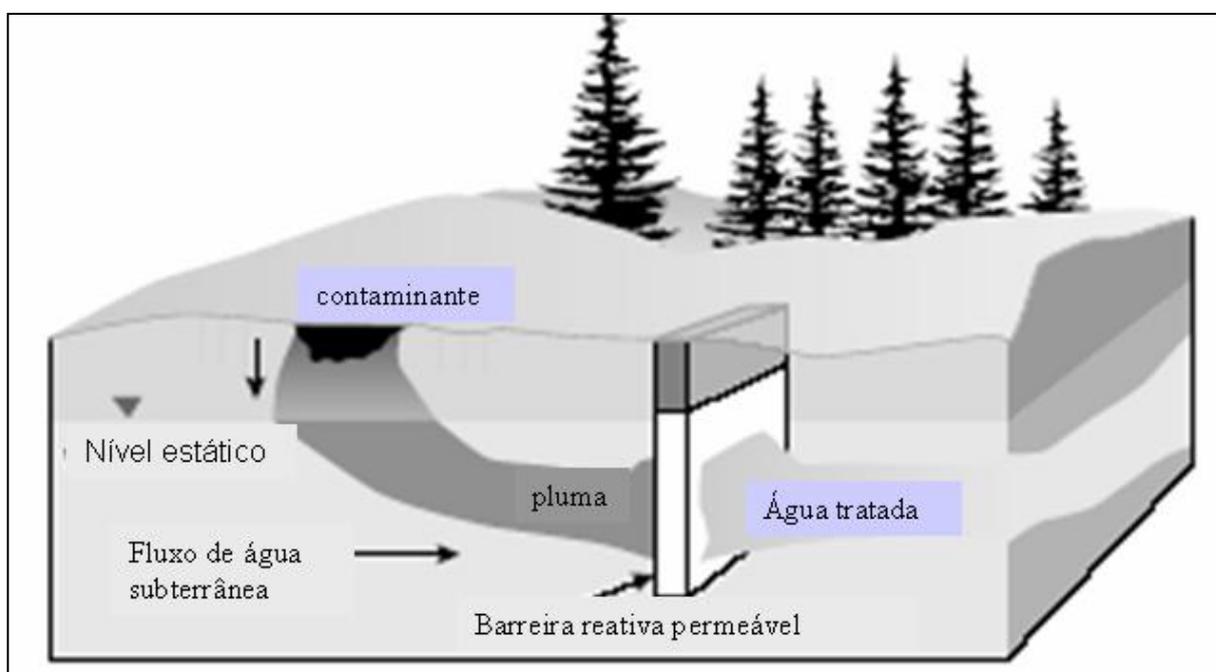


Figura 7 – Esquema de uma barreira reativa permeável. Adaptado de NRC, 1999.

As tecnologias de remediação das fontes de *DNAPL*'s incluem processos de remoção por dissolução, deslocamento ou volatilização e ainda aqueles que destroem os contaminantes por reação química ou biodegradação. Técnicas para redução e risco incluem aquelas que Aplicações para *DNAPLs* não estão bem estabelecidas. Deve ser acoplada com tecnologia para destruição ou remoção de contaminantes.

Os quadros a seguir, apresentados por Lima (2005), mostram as várias tecnologias usadas na remediação de solos e águas subterrâneas.

Quadro 1. Tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas. Adaptado de Lima, 2005.				
Tecnologia	Mecanismo	Objetivo	Aplicações potenciais	Limitações
Vapor	Volatilização Mobilização	Remoção	Qualquer unidade com permeabilidade adequada	O fluxo de vapor deve ser controlado e as unidades aquecidas a temperaturas adequadas. Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Devem ser consideradas as implicações da mobilização dos DNAPLs.
Surfactantes ou Solventes	Dissolução Mobilização	Remoção	Qualquer unidade com permeabilidade adequada	Deve ser estabelecido o controle hidráulico. Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Devem ser consideradas as implicações da mobilização dos DNAPLs.
Oxidação <i>in-situ</i>	Reação química	Destruição	Qualquer unidade com permeabilidade adequada, que não reaja excessivamente com o reagente.	Deve ser determinado o reagente adequado à zona Heterogeneidades podem aumentar o tempo de tratamento. Reações com outros compostos em meio aquoso podem reduzir a efetividade.
Vitrificação <i>in-situ</i>	Decomposição térmica	Destruição	Qualquer sítio com apropriada profundidade e condições de águas subterrâneas	O solo deve produzir dissolução apropriada. O volume de água subterrânea não deve ser excessivo. Emissões de vapor devem ser controladas.
Extração de vapor do solo (<i>soil vapour extraction</i>)	Volatilização	Remoção	Unidades com baixo conteúdo de água no solo, contaminantes voláteis e permeabilidade adequada.	Deve ser capaz de induzir um fluxo de ar adequado através da zona-fonte inteira. Heterogeneidades e alto conteúdo de água limitam a efetividade.

Quadro 2. Tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas - continuação. Adaptado de Lima, 2005.

Tecnologia	Mecanismo	Objetivo	Aplicações potenciais	Limitações
Aspersão de ar (<i>air-sparging</i>)	Volatilização	Remoção	Unidades saturadas com contaminantes voláteis e adequada permeabilidade	Deve ser capaz de induzir um fluxo de ar adequado através da zona-fonte inteira. Heterogeneidades podem limitar a efetividade. Contaminantes devem ser voláteis à temperatura da água subterrânea.
Aquecimento elétrico	Volatilização	Remoção	Tipicamente, unidades com baixa permeabilidade, com adequada umidade para promover a condutividade.	Contaminantes volatilizados devem ser removidos por outra tecnologia (tipicamente, extração do vapor do solo ou vapor d'água). Permeabilidade deve ser suficiente para fluxo de vapor.
Biorremediação	Reação química mediada biologicamente	Destruição	Receptor/doador de elétrons e nutrientes requeridos. Condições específicas dependem do patamar de biodegradação	Somente a fase aquosa pode ser tratada..
Barreiras reativas	Reação química	Decloração	A fase dissolvida deve ser tratável, e a água deve ser quimicamente compatível com a barreira.	Trata somente a fase aquosa. A parede deve interceptar inteiramente a pluma. Limitações específicas dependem do tipo de barreira.
Sistemas Eletrocinéticos	Mobilização elétrica induzida	Mobilização, acoplada a outra tecnologia para destruição ou remoção	Unidades com baixa permeabilidade.	Aplicações para DNAPLs não estão bem estabelecidas. Deve ser acoplada com tecnologia para destruição ou remoção de contaminantes.

A figura 8 apresenta um resultado esperado em qualquer processo de remoção de fonte, a redução do fluxo de contaminantes.

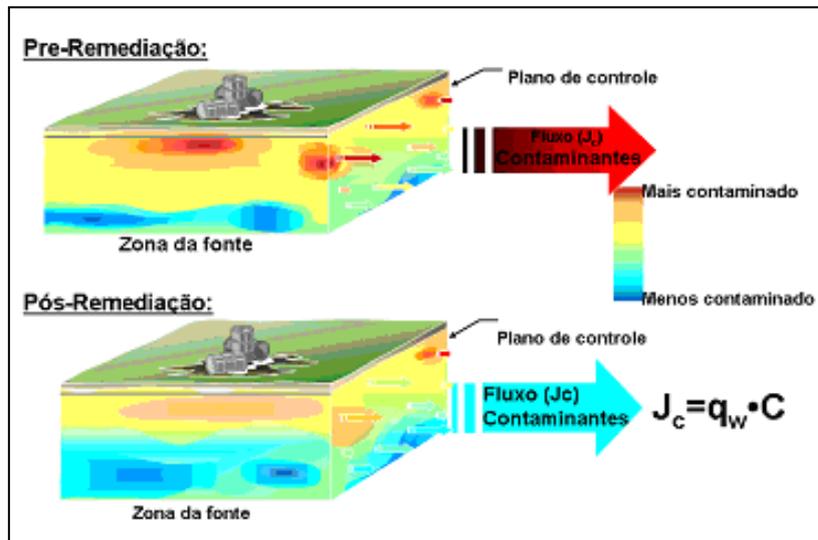


Figura 8 - Redução do fluxo de contaminantes pela remediação da Fonte

Reduzindo-se o fluxo de contaminantes que deixa a área da fonte, diminui-se o tamanho e concentração da pluma dissolvida, sendo possível alcançar um nível de concentração abaixo do valor máximo requerido em um determinado ponto ou região (plano de atendimento), conforme mostrado na figura 9.

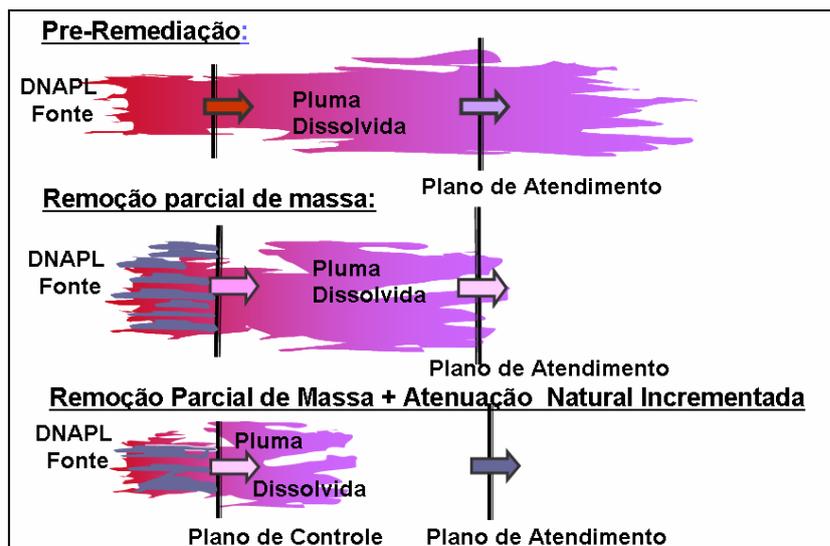


Figura 9 - Resposta da remoção de massa

Vale salientar que, na maioria das situações, é o processo de dissolução dos contaminantes e seu transporte na água subterrânea, formando as plumas, que pode representar um risco para possíveis receptores localizados à jusante da região da fonte secundária, na direção de fluxo. Entre esses receptores incluem-se a população que, inadvertidamente pode estar consumindo água ou alimentos contaminados ou ainda ecossistemas sensíveis e importantes. Por outro lado, o simples controle e remediação da pluma de contaminantes, desconsiderando-se a remoção da fonte, poderá levar a um processo de remediação muito longo, oneroso e ineficaz, especialmente quando a presença de *DNAPL's* é conhecida ou suspeita. Assim, tanto a zona da fonte secundária como a pluma de contaminantes devem ser conhecidas e abordagens diferentes, ou mesmo complementares, poderão ser necessárias para o entendimento e remediação da questão.

3.5. O Transporte de contaminantes em solos saturados

3.5.1. O transporte difusivo

Um soluto na água se moverá de uma área de maior concentração para outra menos concentrada, em um processo conhecido como difusão molecular. A difusão ocorrerá enquanto existir um gradiente de concentração, mesmo se o fluido não estiver se movendo. A massa do fluido difundindo-se é proporcional ao gradiente de concentração, o que pode ser expresso pela 1ª Lei de Fick, que em uma dimensão é da seguinte forma:

$$F = -D_m \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Onde:

F = fluxo de massa do soluto por unidade de área / unidade de tempo;

D_m = coeficiente de difusão (D^2 / T);

C = concentração do soluto (M / D^3);

$\partial C / \partial x$ = gradiente de concentração ($M / D^3 / D$)

Para sistemas onde a concentração muda com o tempo, temos a 2ª Lei de Fick, que para uma dimensão é expressa conforme a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Onde:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{taxa de variação da concentração com o tempo (M / D}^3 \text{ / T)}$$

Em um meio poroso, a difusão não procede tão rapidamente quanto na água, pois os íons seguem caminhos mais longos na medida em que viajam ao redor dos grãos minerais. Para levar esse fato em consideração, um coeficiente de difusão efetiva D^* deve ser usado:

$$D^* = \tau \times D_m \quad (5)$$

Onde:

τ = tortuosidade.

A tortuosidade é uma medida do efeito do formato do caminho seguido pelas moléculas de água em um meio poroso. Se L for a distância em linha reta entre os dois extremos de um caminho tortuoso de comprimento L_e , temos:

$$\tau = \text{tortuosidade} = \frac{L_e}{L} \quad (6)$$

Em um meio poroso, a tortuosidade é sempre maior que 1, já que o caminho que as moléculas de água seguem deve divergir ao redor das partículas sólidas.

A difusão irá espalhar um soluto além do ponto em que foi introduzido em um meio poroso, mesmo na ausência de um fluxo de água subterrânea. A concentração de um soluto

segue uma distribuição normal ou gaussiana e pode ser descrita por 2 propriedades estatísticas, a média e a variância σ_C^2 .

O coeficiente de difusão efetiva, D^* pode ser definido como:

$$D^* = \frac{\sigma_c^2}{2t} \quad (7)$$

Essa é uma definição alternativa do coeficiente de difusão efetiva apresentado na equação (5).

Considerando como condições iniciais e de contorno:

$$C(x, 0) = 0 \text{ (concentração inicial = 0 para } x > 0\text{);}$$

$$C(0, 0) = C_0 \text{ (concentração na fonte = } C_0\text{).}$$

Temos que a solução de (4) é:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D^*t)^{0,5}} \right) \quad (8)$$

Onde:

$C(x,t)$ = concentração a uma distância x da fonte;

t = tempo decorrido;

C_0 = concentração inicial (constante);

erfc = função erro complementar.

A função erro complementar, erfc , é uma função matemática relacionada à distribuição normal. Isso significa que a solução descrita pela equação 8 é distribuída normalmente, conforme esperado para um processo difusional.

A difusão não é um meio particularmente rápido de transportar solutos dissolvidos, sendo o mecanismo predominante de transporte somente em regimes de baixa permeabilidade

hidrogeológica. Por outro lado, a difusão torna possível o transporte de solutos através de um meio poroso ou fraturado, mesmo que a água subterrânea não esteja em movimento.

3.5.2. O transporte advectivo

Sólidos e líquidos dissolvidos são carreados pela água subterrânea. Esse processo é chamado transporte advectivo, ou convecção. A quantidade de soluto transportada é uma função da sua concentração na água subterrânea e da quantidade de água subterrânea que está fluindo. Para um fluxo unidimensional normal a uma seção transversal unitária do meio poroso, a quantidade de água fluindo é igual à *velocidade linear média* multiplicada pela *porosidade efetiva*. A **velocidade linear média** v_x , é a taxa na qual o fluxo de água ocorre através da seção transversal unitária do espaço poroso. Segundo Fetter (1993), é importante salientar que a velocidade linear média não é a taxa média na qual as moléculas de água estão se movendo através de caminhos individuais, a qual é maior que essa, devido à tortuosidade. A **porosidade efetiva**, θ_e é a porosidade através da qual o fluxo pode ocorrer. Poros não interconectados e poros em caminhos sem saída não estão incluídos na porosidade efetiva.

$$v_x = \frac{K}{\theta_e} \times \frac{\partial h}{\partial l} \quad (9)$$

Onde:

v_x = velocidade linear média (D/T)

K = condutividade hidráulica (D/T)

θ_e = porosidade efetiva

$\partial h/\partial l$ = gradiente hidráulico (D/D)

O fluxo de massa unidimensional F_x devido à advecção é igual à velocidade média de escoamento multiplicada pela concentração da substância dissolvida e é dada pela equação abaixo:

$$F_x = v_x \theta_e C \quad (10)$$

A equação unidimensional do transporte advectivo é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

Onde:

v = velocidade linear média (D/T)

x = distância percorrida ao longo da direção de escoamento [D]

3.5.2.1. Dispersão mecânica

A água subterrânea pode mover-se a taxas que são maiores e menores que à velocidade linear média. Em escala macroscópica, existem três causas básicas para este fenômeno:

- na medida em que um fluido se move através dos poros, irá mover-se mais rapidamente no centro dos poros do que ao longo das bordas;
- parte das partículas do fluido viajará através de caminhos mais longos no meio poroso que outras partículas, para percorrer a mesma distância linear;
- alguns poros são maiores que outros, permitindo que o fluido flua mais rapidamente nesses poros.

Segundo Fetter (1993), se toda a água subterrânea contendo um soluto viajasse exatamente à mesma taxa, deslocaria água que não contém o soluto e assim criaria uma interface abrupta entre as duas águas (contaminada e não contaminada). Entretanto, como a água invasora contendo o soluto não viaja toda a uma mesma velocidade, ocorre mistura ao longo do percurso. Essa mistura é chamada dispersão mecânica e resulta na diluição do soluto na borda frontal do fluxo. A mistura que ocorre ao longo da direção do fluxo é denominada dispersão longitudinal.

Uma frente de soluto avançando também tenderá a se espalhar em direções normais à direção do fluxo, pois na escala dos poros, os caminhos de fluxo podem divergir. O resultado, dessa mistura em direções normais ao caminho de fluxo é denominado dispersão transversal.

A figura 10 ilustra o processo de dispersão, a nível microscópico.

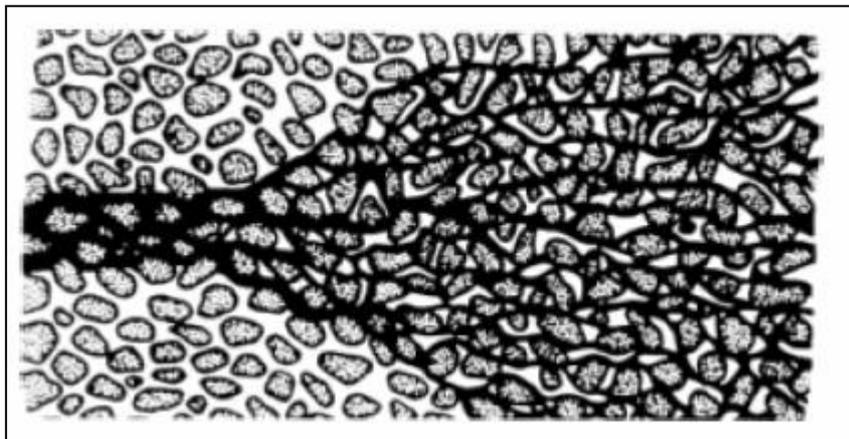


Figura 10 – Dispersão microscópica. Fonte: NRC, 1984

Assumindo que a dispersão mecânica possa ser descrita pela Lei de Fick para difusão e que a quantidade de dispersão mecânica seja função da velocidade linear média, podemos introduzir um coeficiente de dispersão mecânica. Esse coeficiente é igual a uma propriedade do meio denominada dispersividade mecânica, ou simplesmente dispersividade, α , multiplicado pela velocidade linear média. Se i for a principal direção de fluxo, as seguintes definições podem ser aplicadas:

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal} = \alpha_i v_i \quad (12)$$

Onde:

v_i = velocidade linear média na direção i [D/T]

α_i = dispersividade dinâmica na direção i [D]

E:

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica transversal} = \alpha_j v_j \quad (13)$$

Onde:

v_j = velocidade linear média na direção j [D/ T]

α_j = dispersividade dinâmica na direção j [D]

3.5.2.2. Dispersão hidrodinâmica

Fetter (1993) explica que durante o fluxo da água subterrânea, o processo de difusão molecular não pode ser separado da dispersão mecânica. Esses dois são combinados de forma a definir um parâmetro denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D , que é representado pelas seguintes equações:

$$D_L = \alpha_L v_i + D^* \quad (14)$$

$$D_T = \alpha_T v_j + D^* \quad (15)$$

Onde:

D_L = coeficiente de dispersão hidrodinâmica paralelo à principal direção de fluxo (longitudinal) [D]

D_T = coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal à principal direção de fluxo [D]

α_L = dispersividade dinâmica longitudinal [D]

α_T = dispersividade dinâmica transversal [D]

3.5.3. Equação do transporte de massa

Modelos matemáticos que prevêem o transporte e o comportamento de contaminantes, sejam numéricos ou analíticos, são desenvolvidos a partir da equação de advecção-dispersão,

apresentada a seguir e que tem como origem os princípios de balanço de massa (Leij *et al.*, 1991).

Equação de advecção-dispersão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v_x \frac{\partial C}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (16)$$

Onde:

C = concentração do soluto [M/D^3]

t = tempo [T^{-1}]

$D_{x,y,z}$ = dispersão hidrodinâmica [D^2/T]

x = distância ao longo do caminho de fluxo [D]

v_x = velocidade na direção x [D/T]

No Capítulo 5 está apresentado o modelo analítico utilizado para a solução da equação (16). Os modelos analíticos, por serem mais simples, são utilizados para avaliação preliminar do transporte de contaminantes ou em situações onde as incertezas relacionadas com os parâmetros de transporte desaconselham o uso de simulações numéricas, conforme descrito por Bastos (2005). Diversos modelos analíticos foram desenvolvidos para a solução das equações de transporte de contaminantes dissolvidos em meios porosos.

4. ESTUDO DE CASO

Esta dissertação abordará um problema de contaminação de um aquífero freático, naturalmente não potável. O caso apresenta uma fonte secundária (*DNAPL*), dando origem a uma pluma dissolvida que migra em direção a um ecossistema importante. Será avaliado o transporte dessa pluma no meio poroso.

A unidade industrial onde ocorreu o problema fica situada numa restinga lagunar entre o Oceano Atlântico e um canal lagunar. A região onde está localizada a planta industrial funciona como área de recarga local do aquífero superior livre subjacente à fábrica, onde o fluxo das águas subterrâneas tem sentido predominante em direção ao oceano Atlântico e também com contribuições ao canal da lagoa, pois a região atua como um divisor de águas.

Em maio de 1995, um acidente ocorreu nessa planta industrial, quando centenas de toneladas de 1,2-dicloroetano (EDC) vazaram e se infiltraram no solo. O acidente foi causado pela quebra de alguns parafusos que seguravam o flange da boca de visita de um dos tanques de estocagem final de EDC. A Figura 11 apresenta uma fotografia da área, onde se visualiza o tanque sinistrado.



Figura 11 - Unidade industrial

Como decorrência do acidente, o solo e o aquífero subjacente à unidade industrial ficaram contaminados. Investigações anteriores ao incidente ocorrido em 1995 já haviam

definido processos de contaminação mais antigos, de menores proporções de massa, e permitiram conhecer as condições hidrogeológicas locais. Assim sendo, foi descartada, desde o início, a possibilidade de impacto ambiental imediato ao sistema lagunar como decorrência desse vazamento, pelo conhecimento das condições hidrogeológicas da área assim como do comportamento do 1,2-dicloroetano em meios porosos. O aquífero freático apresenta características físico-químicas e organolépticas que o tornam naturalmente impróprio para o consumo humano (cloreto, cor, odor, etc).

De acordo com Nobre e Nobre (1997), um programa de remediação de águas subterrâneas foi adotado, tendo como objetivo prevenir que um fluxo de massa de organoclorados provenientes da descarga hidráulica do lençol freático afetado na área industrial possa comprometer, tanto em níveis agudos como crônicos, a qualidade do ecossistema nas áreas de influência do problema.

A alternativa adotada para a fase inicial (i.e. controle da migração da pluma) consistiu num sistema misto formado por uma barreira física (diafragma plástico de cimento-bentonita) associada a uma barreira hidráulica formada por 10 poços de extração (sistema *pump-and-treat*). A percolação vertical da fase livre do contaminante (fase imiscível) ficou limitada por uma camada rica em matéria orgânica, de reduzida permeabilidade, que ocorre a cerca de 11m de profundidade. A figura 12 apresenta esquematicamente a caracterização do problema.

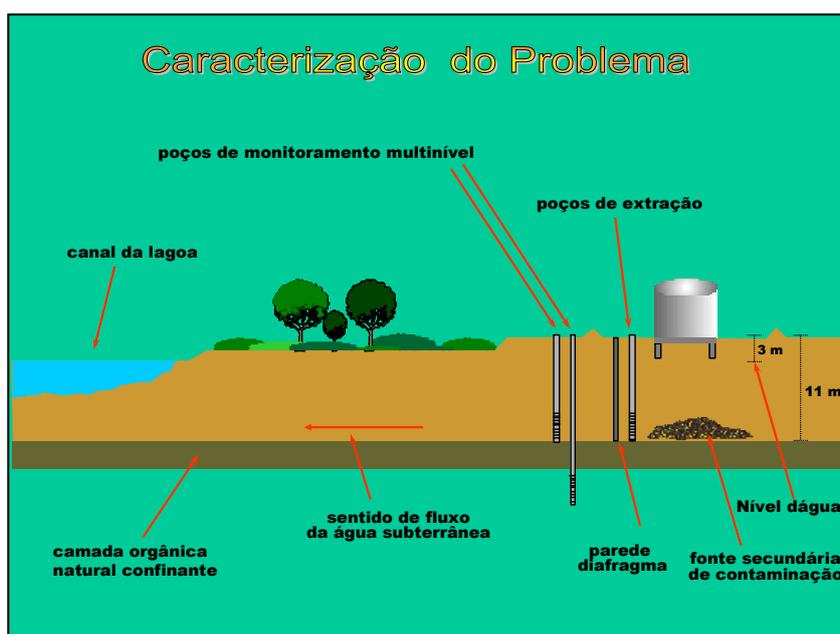


Figura 12: Caracterização do problema.

O sistema de remediação implantado tem apresentado bons resultados quanto aos objetivos de conter e remediar o problema. Um contínuo programa de melhorias tem sido implantado para assegurar a continuidade operacional do sistema assim como para acelerar o processo de remediação. Esse programa inclui o uso de tecnologias adicionais para remoção da fonte secundária existente no subsolo da região.

4.1. Geologia e Hidrogeologia

A planta industrial está situada no domínio dos Sedimentos de Praia e Aluvião, de idade quaternária, sendo enquadrada nos “terraços marinhos holocênicos”. Esta unidade é constituída por areias litorâneas bem selecionadas. A unidade pré-terciária que ocorre no subsolo da planta industrial é o membro Maceió da formação “muribeca”, segundo Nobre e Nobre (1997).

Uma espessura média de 30 metros foi verificada para os “sedimentos de praia e aluvião” de idade quaternária, onde podem ser distinguidos três horizontes. O horizonte superior, constituído por areia fina a média de coloração creme, se enquadra nos “terraços marinhos holocênicos”, tem em torno de 11 metros de profundidade, com valores de condutividade hidráulica mais elevada que os outros dois horizontes (10^{-2} a 10^{-3} cm/s). A camada intermediária, de espessura de 4 a 6 metros, constituída por areia média, contendo fração relevante de matéria orgânica, fragmentos de conchas e ocasionalmente argila subordinada, vem atuando como barreira natural ao processo de contaminação e apresenta valores de condutividade hidráulica três ordens de grandeza inferiores aos da camada superior (10^{-6} cm/s). A camada inferior do aquífero, constituída por areia média a muito grossa, também apresenta matéria orgânica, fragmentos de conchas e ocasionalmente argila subordinada, possuindo valores de permeabilidade entre àqueles da primeira e àqueles da segunda camada. As características desses sedimentos sugerem uma origem para os mesmos, através de um “paleo-relêvo” de restinga, ou seja, a formação de faixas paralelas de depósitos sucessivos de areias, lagoas resultantes do represamento de antigas baías, pequeninas lagoas formadas entre as diferentes flexas de areia. Isso explica a presença de matéria orgânica, fragmentos de conchas e a própria forma de depósito dos horizontes, verificada nos perfis dos poços perfurados na área.

Sotoposta a esta unidade, a partir dos 30 metros de profundidade, encontramos uma seqüência uniforme que tem início com argila cinza esverdeada alternada com uma camada de areia e seguidas por um pacote relativamente espesso de calcáreo, argila, areia e conglomerado, todos típicos da “formação muribeca” datadas do “cretáceo superior”, segundo Schaller (1969).

A área em estudo se constitui em zona de recarga local do freático. A zona insaturada tem espessura reduzida (máximo de 5,5 metros em área aterrada). O gradiente hidráulico se torna três vezes mais elevado na época mais chuvosa, assim, a velocidade de fluxo também apresenta flutuações nessa mesma ordem de grandeza.

Os horizontes geológicos mais relevantes na questão de investigação e remediação de águas subterrâneas na área são os sedimentos arenosos mais superficiais da idade quaternária. Isto ocorre tendo em vista que o contato geológico entre a “formação muribeca” e aqueles sedimentos se dá através de uma camada argilosa de baixa permeabilidade. Qualquer processo de contaminação no sentido vertical tem como primeira barreira natural essa camada aparentemente contínua em todo o sítio da unidade industrial.

4.2. Processo de contaminação – aspectos específicos

No caso específico de contaminação ora estudado, existem duas regiões com processos de contaminação relevantes, sendo que, em ambas, o principal composto infiltrado é o 1,2-dicloroetano classificado como *DNAPL*.

O primeiro problema de contaminação detectado na planta industrial foi originado por uma antiga bacia de decantação de efluentes construída em concreto (desativada em 1994), que recebia efluentes aquosos contendo substâncias organocloradas, principalmente o 1,2-dicloroetano (EDC). Não se pode precisar quando iniciou o processo de contaminação do solo, tampouco a massa infiltrada. Investigações iniciadas em 1993 estavam em curso quando em 1995 aconteceu um acidente envolvendo o vazamento através do flange de uma boca de visita de um tanque de estocagem final de EDC, ocasião em que centenas de toneladas do produto vazaram, infiltrando-se no solo.

Relativamente à contaminação localizada na região da antiga bacia de decantação, o cenário mais provável é que a maior parte da fase imiscível de EDC encontra-se depositada sobre uma camada de areia rica em matéria orgânica existente entre 10 e 11 metros de profundidade. Aquela massa se dissolve a uma taxa reduzida em função das baixas velocidades de fluxo e forma uma pluma que se desloca preferencialmente no sentido do canal da lagoa.

Quanto ao acidente no tanque de estocagem, são dois os cenários mais prováveis que podem corresponder à situação do vazamento de 1,2-dicloroetano ocorrido em maio de 1995. No primeiro, praticamente toda a massa desse composto teria se depositado sobre a camada de areia rica em matéria orgânica entre 10 e 11 metros de profundidade. No segundo, parte da massa, além de saturar o meio poroso acima daquela camada geológica, ultrapassou os 11 metros de profundidade e, provavelmente, teria se depositado sobre a camada de argila cinza plástica que ocorre a cerca de 36 metros de profundidade.

Poços de monitoramento multiníveis instalados após o acidente de 1995, continuam confirmando que a contaminação não ultrapassou a camada de areia com matéria orgânica. Assim, o primeiro cenário descrito no parágrafo anterior é considerado o mais provável.

As principais propriedades do EDC (@ 20°C) para o entendimento e remediação da questão são as seguintes :

- Limite de solubilidade = $8,52 \times 10^3$ mg/l;
- Pressão de vapor = 64 mm Hg;
- Constante de Henry = $9,78 \times 10^{-4}$ atm.m³/mol;
- K_{OC} = 140 ml/g
- K_{OW} = 30,2
- Densidade específica = 1,24 g/cm³;
- Viscosidade absoluta = 0,887 cP;
- Tensão interfacial = 30 dinas/cm;
- Tensão superficial = 31,86 dinas/cm;
- Coeficiente de difusão molecular em água = $9,5 \times 10^{-6}$ cm²/s.

A taxa de dissolução da fase residual (zona saturada de *DNAPL*) se constitui no processo principal de contaminação do aquífero superior livre. Resultados experimentais, em colunas de areia, demonstram que as concentrações de compostos orgânicos, tais como os envolvidos na questão, se aproximam dos limites de solubilidade para velocidades de fluxo inferiores a 0,1 metro/dia. As baixas velocidades de fluxo, com valores médios de 0,02 metro/dia no sítio, contribuem para as concentrações elevadas em áreas à jusante das regiões onde ocorreram as infiltrações. Apesar das elevadas concentrações, o fluxo de massa na área é relativamente reduzido tendo em vista as baixas velocidades das águas subterrâneas.

4.3. O projeto de remediação implantado

A definição de um projeto de remediação do solo/aquífero deve considerar a adequação das tecnologias empregadas ao problema em si, assim como outros fatores utilizados em qualquer projeto de engenharia, tais como facilidades de implantação, operação e manutenção, peças de reposição, viabilidade econômica, etc. Por outro lado, estando o projeto implantado dentro de uma planta industrial e sendo operado pelo pessoal da planta, tratar-se-á de um processo diferente daqueles que o pessoal da planta conduz, uma vez que as respostas às ações operacionais serão interpretadas a médio e longo prazo, diferentemente do que normalmente ocorre em uma planta química/petroquímica. Além do mais, muitas vezes, a interpretação dos resultados (respostas) deverá contar com o expertise de outros profissionais além daqueles envolvidos diretamente com a planta. Assim, é muito importante que, desde sua concepção e ao longo de sua operação, o projeto de remediação considere as interfaces com a planta industrial, envolvendo essas interfaces pessoas e facilidades/instalações. Esses cuidados foram e têm sido tomados ao longo da vida do projeto ora estudado.

O sistema de contenção implantado (1995/96) para a fase inicial da remediação (controle da migração da pluma) consistiu num sistema misto formado por uma barreira física (diafragma plástico de cimento-bentonita) em formato U, instalada no entorno do tanque sinistrado, associada a uma barreira hidráulica (*pump-and-treat*) formada por 10 poços de extração, situados dentro e fora da área interna à parede diafragma. Posteriormente (1999/00), a parede diafragma foi estendida contornando também os outros 2 tanques de estocagem final de EDC.

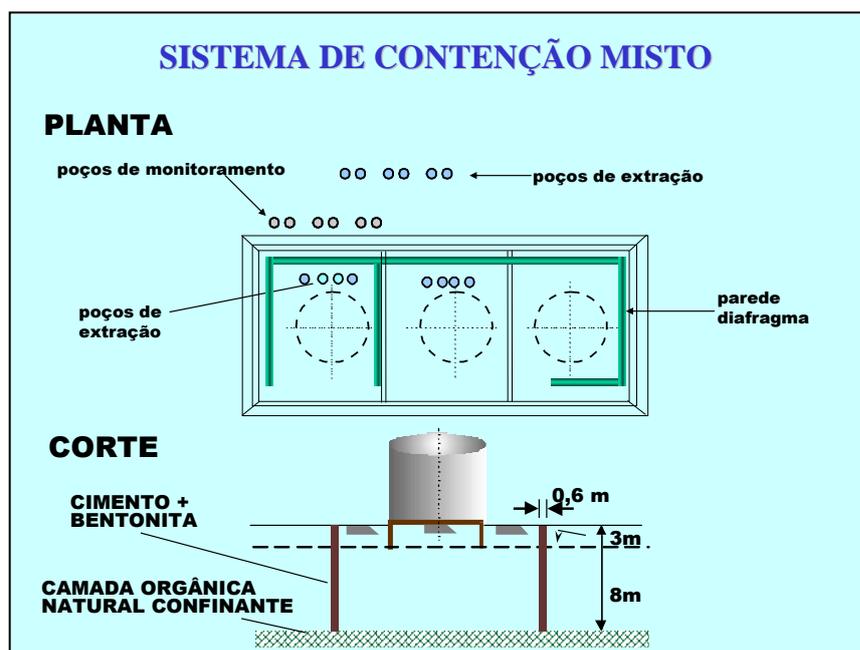


Figura 13- Sistema de contenção misto.

Conforme apresentado por Nobre e Nobre (1997), grande parte da fase livre ou imiscível de organoclorados (*DNAPL* – fonte secundária) ficou retida sobre uma camada arenosa pouco permeável e rica em matéria orgânica, à cerca de 11 metros de profundidade. A dissolução dessa fonte tornou-se o principal processo de contaminação do aquífero livre superior (freático). Apesar das elevadas concentrações, aquela massa se dissolve com uma taxa reduzida em função das baixas velocidades de fluxo face aos reduzidos gradientes hidráulicos da região. Por outro lado, a camada rica em matéria orgânica propicia uma maior adsorção de organoclorados no meio poroso. Isto significa que a dessorção desses compostos, em regiões à jusante da unidade industrial, manterá níveis razoáveis de organoclorados, mesmo após a total captura da massa que continua a se dissolver naquela região.

Segundo apresentado pelo NRC (1994), os sistemas de barreira hidráulica, ou *pump-and-treat*, são baseados em um conceito teoricamente bem simples: água contaminada é extraída do subsolo, sendo substituída por água limpa, que vem tanto de áreas imediatamente adjacentes à região contaminada, ou injetada no solo, como parte do processo.

O processo *pump-and-treat* faz parte, tradicionalmente, de um programa de remediação de águas subterrâneas na maioria dos sítios contaminados por *DNAPL*'s, tendo em

vista ser indispensável o controle da migração das plumas de contaminação. Esse procedimento, no entanto, pode envolver dezenas de anos de operação até atingir níveis de concentração aceitáveis dentro de padrões estabelecidos por critérios de proteção à saúde humana e/ou ao meio ambiente. As taxas de bombeamento devem ser suficientemente elevadas para garantir a desejada captura das plumas de contaminação. Assim, de acordo com Nobre e Nobre (1997), a adoção no caso ora abordado, de uma solução mista com a implantação de uma barreira física envolvendo a fonte secundária de contaminação (fase livre) e desta forma permitindo reduzir o volume de água a ser extraída, mantendo, ao mesmo tempo, sob controle a migração destas plumas.

O tratamento das águas contaminadas provenientes dos poços de extração se resume na seguinte seqüência de processos:

1. dosagem dos efluentes com soda cáustica;
2. decantação no tanque de alimentação do sistema de tratamento;
3. filtração em paralelo em dois filtros de areia:
 - 3.1 encaminhamento do efluente de contra-lavagem dos filtros para tanque de decantação e separação (operação intermitente);
 - 3.2 encaminhamento da lama decantada para sistema de disposição/tratamento de resíduos sólidos (operação intermitente);
 - 3.3 encaminhamento da água do tanque de decantação de lama tratamento na coluna de estripagem (operação intermitente);
4. tratamento com dispersante;
5. alimentação na coluna de estripagem a vapor;
6. encaminhamento do 1,2 DCE recuperado para reprocessamento;
7. encaminhamento das águas tratadas para o sistema de efluentes /descarte oceânico através do emissário submarino próprio.

Uma rede de poços de monitoramento de água, mostrada na figura 14, foi implantada visando apoiar no entendimento da questão.

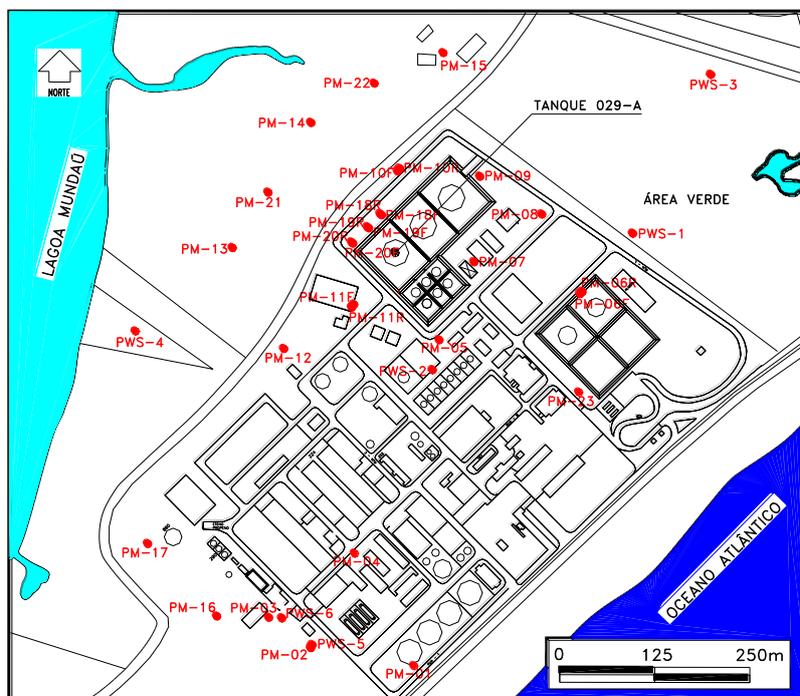


Figura 14 – Rede de poços de monitoramento.

Assim, a contenção implantada vem atendendo ao objetivo principal estabelecido para o programa de remediação, o de prevenir, tanto em níveis agudos como crônicos, impactos ambientais nas áreas de influência do problema (canal lagunar), proporcionando o controle da migração da pluma de contaminantes e a remoção de quantidade significativa da massa de organoclorados infiltrada.

Por outro, conforme já exposto em capítulos anteriores, a remediação de um sítio com características similares às aquelas apresentadas neste estudo de caso, se baseada exclusivamente no controle da fase dissolvida, possivelmente se prolongará por, no mínimo, dezenas de anos. Isto se deve, principalmente, pela pequena taxa de dissolução natural dos compostos na água, ainda que esta dissolução seja suficiente para conferir à água teores que excedem os padrões ambientais aceitáveis.

Assim, medidas adicionais que contribuam para acelerar a remediação da fase dissolvida e também eliminar a fonte secundária deverão ser adotadas.

4.4. Otimização do processo de remediação

Estudos adicionais têm sido conduzidos, objetivando a adoção de técnicas otimizadas para a aceleração da remoção de massa nas fases dissolvida e na região da fonte secundária.

4.4.1. Atenuação natural monitorada

Conforme visto nos capítulos anteriores, durante o processo de infiltração no subsolo, compostos orgânicos podem apresentar-se em três fases distintas: dissolvida; gasosa; ou adsorvida no meio poroso. Podem ainda permanecer como fase livre (fonte secundária) também conhecida como *NAPL*-non-aqueous phase liquids, onde preenche os vazios do solo e desloca a água ou ar durante sua migração. O fluxo das águas subterrâneas no meio pode promover a “dessorção” de contaminantes dos grãos de solo ou a dissolução contínua de parte da fonte secundária. O transporte dos contaminantes mais à jusante poderá novamente ser alterado por novos processos de adsorção/dessorção, volatilização ou ainda por reações químicas ou biológicas. A partição dos contaminantes para a fase dissolvida poderá atingir um equilíbrio com o processo de biodegradação a uma determinada distância da fonte e instante de tempo. De acordo com Nobre e Nobre (2002), a natureza do contaminante e as condições hidrogeológicas do sítio são fatores determinantes na transformação composto no meio, afetando, por outro lado, o deslocamento da pluma através do aquífero.

Os hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como o 1,2-dicloroetano, poderão ser biodegradados no meio através de três formas diferentes: i) como receptores de elétrons (bactérias halo-respiradoras); ii) como doadores de elétrons; ou iii) através do co-metabolismo, quando a degradação do organo-clorado acontece fortuitamente, através de enzimas específicas produzidas por microorganismos para outros fins. Em condições aeróbicas, por exemplo, é de conhecimento que os etenos clorados, com exceção do PCE, são susceptíveis à degradação co-metabólica. Embora esses processos possam ocorrer simultaneamente, os compostos organo-clorados geralmente se degradam (total ou

parcialmente) na condição de “receptores de elétrons”. Isto ocorre de forma ainda mais acentuada no caso de compostos mais clorados.

Nobre e Nobre (1999) afirmam que o 1,2-dicloroetano pode ser degradado em ambientes aeróbios e anaeróbios, sendo que as transformações aeróbias são normalmente bióticas e ocorrem através de processos de oxidação. Os processos anaeróbios bióticos, por outro lado, são processos de redução que envolvem tanto a hidrogenólise – ou decloração redutiva, que é a substituição de um átomo de cloro da molécula por um de hidrogênio – quanto a dihalo-eliminação – que ocorre quando dois átomos de cloro adjacentes são removidos simultaneamente, dando origem a uma ligação dupla entre os respectivos átomos de carbono. O dicloroetano pode também ser degradado anaerobicamente pelo processo abiótico de hidrólise.

Um programa de monitoramento vem sendo aplicado no sítio objeto deste estudo de caso. Os resultados evidenciam que a massa dissolvida do 1,2 dicloroetano encontra-se parcialmente em processo de degradação natural nas águas subterrâneas. Os subprodutos resultantes incluem compostos tais como eteno, etano e, em menor escala, cloreto de vinila que é, por sua vez, mais facilmente degradado aerobicamente. Os subprodutos de degradação do 1,2 dicloroetano foram provavelmente gerados em condições sulfato-redutoras e metanogênicas, com elevada produção de metano nas porções mais contaminadas do sítio.

Conforme disposto em Nobre e Nobre (2004), o processo de degradação do 1,2-dicloroetano no sítio pode ser expresso através de uma reação de primeira ordem, governada pela equação:

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \quad (17)$$

Onde:

C = concentração do contaminante no tempo t

C_0 = concentração inicial

λ = coeficiente de decaimento de primeira ordem

Segundo a EPA (1991), o coeficiente de decaimento de primeira ordem pode ser estimado com base na relação:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (18)$$

Onde:

$t_{1/2}$ - meia vida do contaminante (T).

Segundo o que foi apresentado por Nobre e Nobre (2004), métodos de regressão foram aplicados para a obtenção das taxas de degradação de primeira ordem ajustadas aos dados de campo, obtendo-se um valor para a meia-vida média igual a 225 dias (~7,5 meses) para o processo de atenuação natural do 1,2-dicloroetano no sítio, correspondendo a um coeficiente de decaimento médio λ igual a $0,003 \text{ dia}^{-1}$.

Verifica-se, entretanto, que as taxas de degradação natural do 1,2-dicloroetano são insuficientes para a total eliminação da contaminação para níveis que atendam aos critérios ambientais adotados. Dessa forma, processos de remediação adicionais estão sendo implantados para diminuição da massa de 1,2-dicloroetano e cloreto de vinila, próximo à fonte secundária, através de mecanismos aeróbios tais como o processo de aeração *in-situ* (“Air Sparging/Biosparging”) tendo em vista as características hidrogeológicas específicas do sítio e profundidades máximas atingidas pela contaminação. Esses processos, além de permitirem incrementar a biodegradação aeróbia dos compostos chaves na fase dissolvida (pluma de contaminantes), também promovem a volatilização *in-situ* dos contaminantes considerando suas elevadas pressões de vapor, contribuindo assim para o decaimento da fonte secundária, conforme apresentado por Nobre, Nobre e Bonaparte (2003).

4.4.2. Air sparging / soil vapor extraction

A EPA (2004a) apresenta o “Air sparging” (AS), também conhecida como “aeração *in situ*” ou “volatilização *in situ*”, como uma tecnologia de remediação *in situ* que reduz as concentrações de compostos voláteis que estão adsorvidos em solos ou dissolvidos em água

subterrânea através da injeção de ar sob pressão na região saturada do aquífero contaminado (porção do solo saturada de água) e assim possibilitando a transferência de fase dos contaminantes do estado dissolvido para a fase vapor.

A injeção do ar sob pressão provoca o deslocamento parcial das águas subterrâneas contidas na matriz porosa através de uma frente transiente de ar. A pressão mínima necessária para mobilizar a água no sistema deverá superar a resistência do meio saturado ao fluxo de ar, que é função da coluna d'água existente acima do ponto de injeção bem como da permeabilidade do meio poroso. Após atingir a pressão mínima requerida, o ar penetra na matriz do solo e passa a deslocar a água em várias direções, dentro do raio de influência do sistema. Em seguida, a frente de ar, contendo uma massa significativa de contaminantes volatilizados, é removida através da zona insaturada do solo.

Ainda de acordo com a EPA (2004a), o sistema AS é mais usualmente usado em conjunto com a tecnologia denominada “soil vapor extraction” (SVE) - extração de vapor do solo. Quando o AS é combinado com o SVE, o sistema SVE cria uma pressão negativa na zona insaturada através de uma série de poços de extração para controlar a migração e remover os gases do solo.

O SVE é conhecido como uma forma eficiente de remoção de compostos voláteis, entretanto esse processo se limita ao tratamento de solos parcialmente saturados. Em casos em que a contaminação se estende até regiões abaixo do nível d'água subterrâneo, o SVE, quando aplicado, envolve custos operacionais bastante elevados decorrentes da prática de rebaixamento do lençol. O AS, por outro lado, pode ser aplicado em casos de contaminação de solos por compostos orgânicos voláteis e mais pesados que a água, que dão origem a fontes imiscíveis em regiões saturadas do aquífero. Assim sendo, a tecnologia de “air sparging” conjugada com o “soil vapor extraction” é, em princípio, indicada para auxiliar na remediação do problema de contaminação do solo/água subterrânea por 1,2-dicloroetano (EDC) ocorrido na área estudada.

No caso específico abordado nesta dissertação, a introdução do ar sob pressão no meio poroso pode promover dois importantes mecanismos que irão auxiliar na eliminação da fonte de organoclorados em sua fase imiscível e contribuir para a remediação da fase dissolvida: (1)

o aumento da disponibilidade de oxigênio no meio poroso promoverá o processo de biodegradação, por processos metabólicos aeróbicos; (2) o processo de volatilização dos contaminantes que possuem pressões de vapor mais elevadas. O resultado imediato desses processos é o aumento na transferência de massa para fase dissolvida ou gasosa com a conseqüente aceleração no processo de eliminação das fontes imiscíveis residuais. Essas últimas, inclusive, são dificilmente removidas pelas tecnologias convencionais de remediação de solos e águas subterrâneas. Ambos os mecanismos de bioremediação e volatilização dependem do deslocamento efetivo de massa de ar através do subsolo

Lundegard e Labrecque (1995) explicam que para que o “air sparging” possa ser implantado efetivamente é necessário entender como se dará o fluxo de ar na sub-superfície de modo a se determinar a disposição ótima dos poços de injeção de ar assim como suas condições de operação (pressão e vazão de injeção). Seja a remediação alcançada pela volatilização dos contaminantes dissolvidos ou através da biodegradação bacteriana, o volume e forma da região de fluxo de ar são fatores determinantes para a eficácia e eficiência do sistema de “air sparging”.

Apesar de ser o “air sparging” uma tecnologia bem sucedida na remediação de muitos sítios contaminados, a exata natureza de como se dá o fluxo de ar no meio poroso saturado e as interações dos vários processos físico-químicos que ocorrem durante as operações do “air sparging” ainda não são bem compreendidos. Um poço de injeção vertical tende a formar uma rede de canais que pode ser visualizada como as raízes de uma árvore. Baseados nesse modelo de redes de canais de ar, muitos engenheiros de remediação e cientistas têm usado o conceito do raio de influência (ROI) do poço de injeção no desenho de sistemas de “air sparging”. Basicamente o ROI fornece uma estimativa macroscópica do volume do aquífero impactado pelo poço. Sabe-se, no entanto, que a água contaminada impactada pelos canais de ar é aquela situada próxima à interface ar-água. A volatilização dos compostos orgânicos voláteis na interface ar-água resultará num gradiente de concentração na fase aquosa levando esses compostos na água a se difundirem para a interface. Assim sendo, existiria uma zona de transferência de massa no entorno desses canais de ar, onde as condições em que o “air sparging” é realizado, bem como as propriedades físico-químicas dos contaminantes e do meio poroso influenciariam no tamanho dessa zona de transferência de massa, e

conseqüentemente na velocidade e abrangência do processo de remediação, afirmam Braida e Ong (2001).

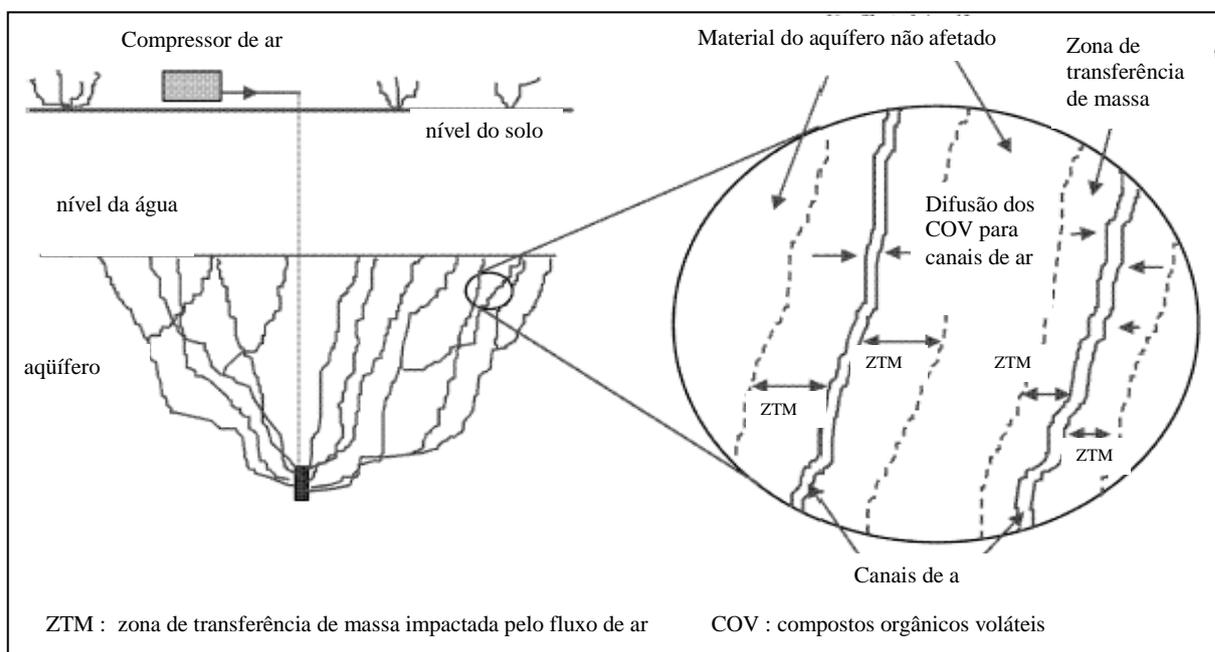


Figura 15: Esquema conceitual de canais de ar e zonas de transferência de massa. Fonte: Braida e Ong (2001).

Um sistema piloto de *air sparging* foi construído e testes estão sendo realizados tendo como objetivo a avaliação da eficiência do processo de *air sparging/biosparging* nas condições específicas da área do tanque onde ocorreu o vazamento. Os testes iniciam-se pela extração do gás acumulado e uma vez estabelecido um relativo equilíbrio entre a volatilização e a extração, passa-se à fase de injeção de ar associada à extração de gás. As figuras 16 e 17 apresentam o sistema piloto implantado.

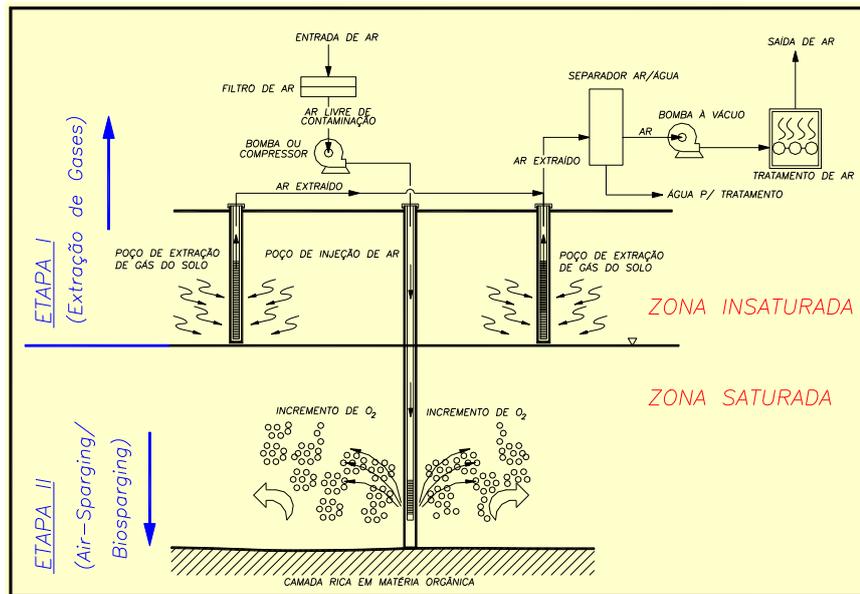


Figura 16 - Ilustração do sistema piloto de air-sparging / soil vapor extraction



Figura 17 - Sistema piloto air sparging/soil vapor extraction

Outro processo que ocorrerá simultaneamente é o incremento de oxigênio dissolvido nas águas contaminadas nas proximidades da injeção de ar. Com isso, maiores taxas de degradação (via aeróbia) poderão ser obtidas. No caso específico do 1,2-dicloroetano, isto é esperado.

Segundo a EPA (1992b), a modelagem do fluxo de águas subterrâneas e do transporte de contaminantes tem sido utilizada em muitas áreas contaminadas, com graus de sucesso variáveis. Modelos têm sido utilizados em várias etapas da investigação e remediação. A habilidade de prever, com um certo grau de confiança, a taxa e direção de fluxo da água subterrânea e o transporte de contaminantes, é crítica no planejamento e na implementação do processo de remediação.

O sucesso da remediação de um problema de contaminação de águas subterrâneas usualmente depende, tanto da habilidade de se projetar processos eficientes de remediação, como da resposta do sistema aquífero à implementação dessas decisões, considerando as restrições impostas. Essas restrições podem ser expressas em termos de objetivos de remediação (*clean-up levels*), tais como a concentração máxima de um determinado contaminante na água em um determinado local ou região. Somente pela comparação dos valores previstos com determinadas restrições é que os tomadores de decisão (responsável pela contaminação ou agências reguladoras governamentais) podem concluir se uma restrição específica foi violada.

Assim, uma parte essencial de um bom processo de tomada de decisão é que a resposta de um sistema a uma dada intervenção possa ser conhecida antes de ser efetivamente implementada, sendo necessária uma ferramenta que forneça informações sobre a futura resposta do sistema. Esta ferramenta é um modelo.

Exemplos de aplicações de modelos nesses casos incluem:

- Projeto e/ou avaliação de sistemas *pump-and-treat*;
- Avaliação de sistemas de contenção física (barreiras físicas, por exemplo);
- Avaliação de alternativas de “nenhuma ação”;
- Avaliação do processo de migração de contaminantes no passado;
- Avaliação de processos de atenuação/transformação;

- Avaliação do impacto da presença de *NAPL*'s no site, influenciando as atividades de remediação (estudos de dissolução).

5.1. Principais simplificações dos modelos

Um modelo é uma versão simplificada do sistema real que é capaz de simular as relações excitação-resposta. Considerando que os sistemas reais são normalmente complexos, é necessário adotar-se simplificações que neste caso serão relacionadas, entre outros fatores, com a geometria do domínio investigado, a natureza do meio poroso (homogeneidade, anisotropia), as propriedades do fluido envolvido, entre outras.

Assim, o primeiro passo no processo de modelagem é a construção do modelo conceitual consistindo de um conjunto de assunções descritivas da composição do sistema, dos processos de transporte e dos mecanismos que os governam e das propriedades relevantes do meio.

Essas premissas assumidas incluem itens tais como a geometria das vizinhanças do domínio investigado, o tipo de matriz do solo incluindo sua homogeneidade, isotropia, o modo de fluxo no aquífero (unidimensional, bidimensional ou tridimensional), o regime de fluxo (laminar ou turbulento), as propriedades da água e dos fluidos envolvidos, etc.

O próximo passo no processo de modelagem é expressar o modelo conceitual em termos de um modelo matemático. Assim, a solução desse modelo deverá oferecer previsões do comportamento do sistema real.

O modelo matemático contém a mesma informação do modelo conceitual, expressas como um conjunto de equações que podem ser resolvidas analítica ou numericamente.

Três considerações fundamentais são sempre feitas na modelagem de fluxos de água subterrâneas, transporte e destino de contaminantes, segundo a EPA (1992b).

A primeira delas diz respeito a considerar o meio poroso como um *continuum* que substitui o complexo sistema real de sólidos e espaços porosos cheios com um ou mais fluidos que compreendem o aquífero. A incapacidade de modelar e resolver problemas de fluxo de água e de transporte de contaminantes dentro dos espaços porosos é decorrente da falta de informações detalhadas de sua configuração. Ainda que problemas pudessem ser descritos e resolvidos a nível microscópico, medições não podem ser feitas naquele nível (em um ponto dentro do espaço poroso), de modo a validar o modelo. Para contornar esta dificuldade, o domínio do meio poroso é visualizado como um *continuum* com as variáveis do fluido ou da matriz sólida definidas em cada ponto. Não somente o domínio do meio poroso é visualizado como um *continuum*, mas cada uma das fases e componentes também visualizadas como um *continuum*, cada um sobrepondo-se ao outro, dentro do domínio.

A passagem da descrição microscópica do fenômeno de transporte para uma macroscópica, é obtida pela introdução do conceito de volume representativo elementar (VRE) do domínio no meio poroso. A principal característica de um VRE é que as médias das propriedades do fluido e do sólido são independentes de seu tamanho. Assim, para se adequar a essa definição, o VRE deve ser bem maior que a escala microscópica da heterogeneidade associada com a presença de sólidos e espaços porosos, e ao mesmo tempo muito menor que o tamanho do domínio considerado. Com este conceito de um VRE em mente, um domínio do meio poroso pode ser definido como uma porção do espaço ocupado por um número de fases: uma fase sólida (matriz sólida), e uma ou mais fases fluidas, para os quais um VRE pode ser encontrado.

Assim, um valor macroscópico em um ponto dentro do domínio do meio poroso é interpretado como a média daquela variável tomada no VRE, centrada naquele ponto. Ao tomar a média de uma variável em todos os pontos de um domínio em um meio poroso, um campo contínuo daquela variável é obtido.

Ao representar o meio poroso real como um *continuum*, a necessidade de conhecer detalhadamente a configuração microscópica é contornada. Entretanto, a nível macroscópico, a complexa geometria da interface sólido-vazio é representada por vários coeficientes da matriz sólida tais como porosidade, dispersividade e permeabilidade. Assim, um coeficiente

que aparece em um modelo macroscópico representa o efeito relevante da configuração microscópica dos vazios porosos.

Uma segunda simplificação fundamental geralmente empregada quando se lida com problemas regionais de fluxo e transporte de contaminantes é considerar que o fluxo da água subterrânea é essencialmente horizontal. O termo “regional” é usado aqui para indicar um domínio de um aquífero relativamente grande. Tipicamente a dimensão horizontal varia de dezenas a centenas de quilômetros com uma espessura de dezenas a centenas de metros.

O fluxo de água subterrânea e o transporte de contaminantes em um domínio no meio poroso é, em princípio, tridimensional. Entretanto, quando se considera problemas regionais, em função da relação entre a espessura do aquífero e seu comprimento horizontal, o fluxo pode ser considerado praticamente horizontal. Essa observação também permanece válida quando pequenas mudanças ocorrem na espessura de um aquífero confinado, ou na espessura saturada de um aquífero não confinado. Com base nessa observação, os modelos conceituais geralmente assumem o fluxo de água subterrânea como essencialmente horizontal, o que leva a um modelo de fluxo do aquífero escrito em duas dimensões horizontais. Formalmente, o modelo de fluxo bidimensional horizontal é obtido integrando-se a correspondente variável tridimensional ao longo da espessura do aquífero. O modelo de fluxo horizontal bidimensional é escrito em termos de variáveis que são tomadas como médias na espessura vertical do aquífero e assim são função apenas das coordenadas horizontais.

Um terceiro conceito adotado é relativo ao balanço do *momentum* do fluido. Na abordagem do *continuum*, sujeita a certas premissas simplificadoras incluídas no modelo conceitual, a equação de balanço do momentum se reduz a equação de movimento linear conhecida como lei de Darcy. Essa equação é usada como equação de fluxo no domínio de um meio poroso, conforme será apresentado a seguir. Com certas modificações, a equação é também aplicável a fluxos multifásicos tais como o fluxo ar-água na zona insaturada.

O balanço de massa para um fluxo tridimensional no domínio de um meio poroso saturado é:

$$S_0 \frac{\varphi}{t} = \nabla \cdot (K \cdot \varphi) \quad (19)$$

Onde:

S_0 = armazenamento específico do meio poroso

φ = altura piezométrica

K = tensor condutividade hidráulica

O armazenamento específico S_0 , é definido como o volume de água adicionada ao estoque em uma unidade volumétrica do meio poroso, por unidade de elevação da altura piezométrica. Assim, o lado esquerdo da equação (19) expressa o volume de água adicionada ao estoque no domínio do meio poroso por unidade volumétrica do meio poroso, por unidade de tempo. O divergente do vetor fluxo, \mathbf{q} , escrito matematicamente como $\nabla \cdot \mathbf{q}$, expressa o excesso de fluxo de saída sobre o fluxo de entrada por unidade volumétrica do meio poroso, por unidade de tempo. O fluxo \mathbf{q} é expresso pela lei de Darcy:

$$\mathbf{q} = -K \bullet \nabla \varphi \quad (20)$$

Note que na equação (19), os operadores ∇ (escalar) (a ser lido como gradiente do escalar) e $\nabla \cdot$ (vetor) (a ser lido como divergente do vetor), estão no espaço tridimensional. A variável a ser resolvida é $\varphi(x, y, z, t)$.

Então, a equação (19) estabelece que o excesso do fluxo de entrada sobre o fluxo de saída em um volume unitário do meio poroso, por unidade de tempo, em um ponto, é igual à taxa na qual volume de água está sendo armazenado, aonde o armazenamento é devido às compressibilidades do fluido e da matriz sólida.

O balanço de massa para um fluxo bidimensional em um aquífero confinado é:

$$S \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \cdot (T \bullet \nabla \varphi) - P(x, y, t) + R(x, y, t) \quad (21)$$

Onde:

S = armazenamento do aquífero

φ = altura piezométrica

\mathbf{T} = tensor transmissividade do aquífero

$P(x,y,z,t)$ = taxa de bombeamento (por unidade de área do aquífero)

$R(x,y,t)$ = taxa de recarga (por unidade de área do aquífero)

O armazenamento é definido como o volume de água adicionado ao estoque em uma área unitária do aquífero, por unidade de elevação da altura piezométrica. Assim, o lado esquerdo da equação (21) expressa o volume de água adicionado ao estoque no aquífero, por unidade de área, por unidade de tempo. O divergente do vetor de fluxo, ($= -\mathbf{T} \cdot \nabla \varphi$), expressa o excesso de fluxo de saída sobre o fluxo de entrada por unidade de área, por unidade de tempo.

Então, a equação (21) estabelece que o excesso do fluxo de entrada sobre o fluxo de saída de água em uma unidade de área de um aquífero, por unidade de tempo, em um ponto, é igual à taxa na qual volume de água é armazenado. Onde o armazenamento é devido às compressibilidades do fluido e da matriz sólida

O balanço de massa de um soluto em um fluxo saturado tridimensional é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (cq + \theta \mathbf{J}^* + \phi \mathbf{J}) + \Gamma \quad (22)$$

Onde:

c = concentração do soluto

θ = porosidade do meio poroso

q = descarga específica de água (=volume de água passando através de uma área unitária do meio poroso por unidade de tempo)

\mathbf{J}^* = fluxo dispersivo do soluto (por unidade de área do fluido)

\mathbf{J} = fluxo difusivo do soluto (por unidade de área do fluido)

Γ = capacidade da fonte de soluto (quantidade adicionada por unidade volumétrica do meio poroso por unidade de tempo)

O lado esquerdo da equação (22) expressa a massa do soluto conservativo adicionado ao estoque por unidade volumétrica do meio poroso por unidade de tempo. Um soluto conservativo é aquele que não é adsorvido, nem decai ou reage com a matriz sólida.

O primeiro termo do lado direito da equação (22) (lido como “menos o divergente do fluxo total do soluto”), expressa o excesso do fluxo de entrada do soluto sobre o fluxo de saída, por unidade de volume do meio poroso, por unidade de tempo. Este fluxo total é composto de um fluxo advectivo, um fluxo dispersivo e um fluxo difusivo. O segundo termo no lado direito da equação (22) expressa a massa adicionada por várias fontes.

Os fluxos dispersivo e difusivo que aparecem na equação (22) devem ser expressos em termos da concentração c , a qual serve como a variável a ser resolvida por esta equação.

5.2. Estimativa dos coeficientes dos modelos

Ao se passar do nível microscópico de descrição do transporte para o nível macroscópico, vários coeficientes de transporte e armazenamento são introduzidos. A permeabilidade do meio poroso, a transmissividade e armazenamento do aquífero e a dispersividade do meio poroso, são exemplos de tais coeficientes. Permeabilidade e dispersividade são coeficientes que expressam os efeitos macroscópicos da configuração microscópica da interface sólido-fluido no meio poroso. Os coeficientes de armazenamento e transmissividade são introduzidos ao se tomar médias do modelo macroscópico tridimensional na espessura do aquífero, de modo a obter um modelo bidimensional.

Assim, por exemplo, para se obter a capacidade de extração de um poço em sua vizinhança, é assumido um modelo conceitual que toma um fluxo radialmente convergente para um poço infinitesimalmente pequeno em um aquífero homogêneo, isotrópico, de espessura constante e de área com extensão infinita. O mesmo modelo é usado para obter o armazenamento e transmissividade do aquífero, através da condução de testes de bombeamento e resolvendo a equação do modelo para estes coeficientes.

5.3. Modelos analíticos versus modelos numéricos

Durante a fase inicial de um estudo de contaminação, os modelos analíticos oferecem uma alternativa barata para avaliar as características de um sistema de água subterrânea. Várias simplificações são necessárias para se obter uma solução analítica. Ainda que essas premissas simplificadoras não impliquem necessariamente que os modelos analíticos não possam vir a ser usados em situações reais, essas premissas requerem algum julgamento e experiência em sua aplicação a situações de campo. Também é verdade que mesmo os complexos modelos numéricos têm, algumas vezes, uso limitado. Quando informações suficientes tiverem sido coletadas, os modelos numéricos poderão ser usados, de acordo com a EPA (1992b). Os modelos numéricos são constituídos por uma série de equações algébricas geradas por aproximação da equação diferencial.

Segundo a ASTM (1998), existem muitas incertezas associadas à modelagem de um problema, que incluem: os mecanismos de transporte; vários fenômenos de fontes/sumidouros para a quantidade extensiva considerada; os valores dos coeficientes e sua variação espacial e temporal; condições iniciais; localização das fronteiras do domínio e as condições prevalentes nestas; a interpretação dos dados medidos empregados na calibração do modelo; e a habilidade do modelo em lidar com uma grande heterogeneidade da matriz sólida.

Muitas vezes, considerando estas muitas incertezas, questiona-se se os modelos devem ser considerados ferramentas confiáveis para se fazer previsões do comportamento real. A resposta usual é que não se tem alternativa e assim, ferramentas para se lidar com estas incertezas têm sido desenvolvidas.

5.4. Modelo conceitual para o estudo de caso

O objetivo principal de um processo de investigação e remediação de um problema de contaminação do solo/águas subterrâneas é evitar ou minimizar o impacto da contaminação sobre o ser humano uma vez que a saúde humana e a segurança da população devem ser priorizadas, dentre os bens a proteger expostos. Dependendo da situação, outros bens devem ser considerados, tais como os ecossistemas, a produção agrícola, as edificações e instalações de infra-estrutura urbana, afirma a Cetesb (2001).

Inicialmente, a fixação de objetivos de descontaminação a serem alcançados na água subterrânea (*clean-up levels*), baseados em níveis de potabilidade de água, prevalecia nas decisões judiciais e/ou nos critérios definidos pelas agências ambientais dos países desenvolvidos. Nos últimos anos, a experiência adquirida vem demonstrando a impraticabilidade da obtenção destes níveis em muitos casos, especialmente aqueles envolvendo *DNAPL's*.

Assim, metodologias de avaliação de riscos têm sido utilizadas para identificar e quantificar os riscos em uma determinada área contaminada e, assim, subsidiar a definição dos objetivos a serem atingidos na remediação e das medidas corretivas a serem adotadas.

As metodologias de avaliação de riscos são baseadas em princípios de toxicologia humana e no conhecimento das propriedades físico-químicas e comportamento ambiental dos contaminantes. A avaliação de riscos que leva em consideração outros bens a proteger, como ecossistemas aquáticos, fauna e flora, segue os mesmos princípios utilizados para a avaliação dos riscos à saúde humana.

A identificação dos contaminantes presentes, sua distribuição espacial, concentrações e dinâmica no meio físico serão indicadores tanto para um processo de avaliação de riscos como para o caso onde são fixados limites de descontaminação baseados em padrões de potabilidade de água, ou ainda quando se considera o descarga da água subterrânea em um corpo receptor como se fosse o descarte de um efluente, devendo assim atender os limites de emissão de efluentes estabelecidos na legislação.

O objetivo do programa de remediação ora estudado assume como premissa a proteção do ecossistema lagunar, região de descarga do aquífero subjacente à unidade industrial. Esta premissa considera que o aquífero contaminado neste caso é naturalmente impróprio ao consumo humano (água naturalmente salobra e com alto teor de matéria orgânica). O padrão estabelecido pela legislação federal brasileira para descarte de efluentes contendo 1,2-dicloroetano em corpos d'água é de 0,05 mg/l, conforme estabelecido na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (2005). Desta forma, foi adotado o valor de 0,05 mg/l de 1,2-dicloroetano como limite a ser perseguido para a concentração no ponto

de descarga do aquífero contaminado no corpo receptor (situado a cerca de 500 metros da origem da contaminação)

Assim, torna-se necessária a previsão da evolução do comportamento da pluma de contaminantes, formada a partir da dissolução do produto depositado na região da fonte secundária e direcionada para o ecossistema lagunar.

A modelagem se restringirá à evolução da pluma formada pelo vazamento ocorrido em maio de 1995, já descrito no capítulo 4.

O modelo conceitual é o seguinte:

- houve a infiltração de centenas de toneladas de 1,2-dicloroetano na região do tanque sinistrado, constituindo um *DNAPL*;
- a percolação vertical da fase livre do contaminante foi limitada por uma camada rica em matéria orgânica, de reduzida permeabilidade, a cerca de 11m de profundidade;
- a massa infiltrada se dissolve a uma taxa reduzida em função das baixas velocidades de fluxo e forma uma pluma que se desloca preferencialmente no sentido do canal lagunar;
- as baixas velocidades de fluxo contribuem para as concentrações elevadas em áreas à jusante das regiões onde ocorreram as infiltrações;
- apesar das elevadas concentrações, o fluxo de massa na área é relativamente reduzido tendo em vista as baixas velocidades das águas subterrâneas;
- a área em estudo se constitui em zona de recarga local do freático;
- a zona insaturada tem espessura reduzida (máximo de 5,5 metros em área aterrada);

- a camada rica em matéria orgânica propicia uma maior adsorção de organoclorados no meio poroso;
- a massa dissolvida de 1,2 dicloroetano encontra-se parcialmente em processo de degradação natural nas águas subterrâneas;
- O processo de degradação do 1,2-dicloroetano no sítio pode ser expresso através de uma reação de primeira ordem;
- as taxas de degradação natural do 1,2-dicloroetano são insuficientes para a total eliminação da contaminação para níveis que atendam os critérios ambientais adotados;
- processos de remediação adicionais (air sparging/soil vapor extraction) estão sendo estudados visando o decaimento da fonte secundária através da volatilização in-situ dos contaminantes;
- estes processos também podem incrementar a biodegradação aeróbica dos compostos-chaves na fase dissolvida (pluma de contaminantes);
- o objetivo do programa de remediação é assegurar uma concentração máxima de 0,05 mg/l de 1,2-dicloroetano no ponto de descarga do aquífero contaminado no corpo receptor, situado a cerca de 500 m da origem da contaminação.

5.5. Modelo analítico e parâmetros utilizados

Para avaliação do estudo de caso será resolvida a equação (16), que representa o transporte de massa na zona saturada, objetivando avaliar a evolução da pluma de contaminação, utilizando-se as propriedades do meio obtidas através de estimativas e/ou estudos de campo e da literatura especializada.

Segundo Bastos (2005), a solução da equação (16) apresentada a seguir foi obtida a partir da solução para uma fonte prismática apresentada por Hunt (1978), reescrita por Domenico (1985) considerando a fonte plana, modificada por Domenico (1987) para incluir o

termo de decaimento do contaminante λ e finalmente modificada pela EPA (1996) para a implementação do termo de decaimento da fonte através da constante Ks .

$$C_{(x,y,z,t)} = C_0 \exp[-ks(t - x/\nu)] \frac{1}{8} \exp\left[\frac{x}{\alpha_x} \left(1 - \left(1 + 4\lambda \frac{\alpha_x}{\nu}\right)^{1/2}\right)\right] \\ \operatorname{erfc}\left[\frac{(x - \nu(1 + 4\lambda \frac{\alpha_x}{\nu})^{1/2})}{2(\alpha_x \nu)^{1/2}}\right] \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right] \right\} \\ \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{(Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{(-Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}}\right] \right\} \quad (23)$$

Onde:

$$\nu = \frac{Ki}{\theta_e R} \quad (24)$$

Onde:

$C_{(x,y,z,t)}$ = Concentração na distância x a jusante da fonte e distante y do centro da pluma no tempo t [M/D³]

C_0 = Concentração na fonte em $t=0$ [M/D³]

R = fator de retardamento

ks = Termo de decaimento de 1ª ordem da fonte [T⁻¹]

t = tempo [T⁻¹]

x = distância a jusante da fonte [D]

y = distância até a linha de centro da fonte [D]

z = distância vertical da superfície da água subterrânea até o ponto de medição (assumida como sendo 0; a concentração é sempre considerada no topo da zona saturada) [D]

ν = velocidade do contaminante na água [D/T]

λ = Termo de decaimento de 1ª ordem da fase dissolvida [T⁻¹]

α_x = dispersividade longitudinal [D]

α_y = dispersividade transversal [D]

α_z = dispersividade vertical [D]

Y = largura da fonte [D]

Z = profundidade da fonte [D]

K = condutividade hidráulica [D/T]

i = gradiente hidráulico [D/D]

θ_e = porosidade efetiva do solo [adimensional]

O fator de retardamento é representado pela seguinte equação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (25)$$

Onde:

ρ_b = densidade do aquífero [M/D³]

K_d = coeficiente de partição [D³/M]

θ = porosidade (D³/D³)

O coeficiente de partição pode ser obtido através de experimentos de laboratório, de experimentos de campo ou através da seguinte relação empírica:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (26)$$

Onde:

K_{oc} = coeficiente de partição de carbono orgânico [D³/M]

f_{oc} = fração de carbono orgânico da matriz sólida [M/M]

Segundo a Cetesb (2001), os valores das constantes de decaimento de primeira ordem das fases dissolvida e adsorvida são distintos, mas na prática considera-se que estas constantes são iguais, ou que a constante de decaimento de primeira ordem da fase adsorvida é uma fração da constante de decaimento da fase dissolvida.

Os valores dos parâmetros utilizados no modelo estão apresentados no quadro seguir.

Quadro 3. Parâmetros utilizados na modelagem.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte	Observação
C_0	3000	mg/l	Dados de monitoramento	
R	1	-	NOBRE; NOBRE; BONAPARTE,2006	Conservativamente assumido como 1
k_s	0,01	-	Dados de monitoramento	Utilizando dados de monitoramento foi obtido um valor médio de $K_s = 0,051 \text{ ano}^{-1}$. Considerando que existe extração de água na região, o que mascara os resultados, foi assumido o valor de $k_s = 0,01 \text{ ano}^{-1}$.
x	500	m	Dados de campo	Representa o ponto de descarga do aquífero no canal lagunar
y	0	m	-	Eixo da pluma. Variável.
z	0	m	-	$z=0$ pois a concentração é considerada no topo da zona saturada.
v	53	m/ano	Dados de campo	Calculada a partir da relação: $v = K \cdot i / (\theta_e \cdot R)$
λ	0,462	Ano ⁻¹	NOBRE; NOBRE, 2004	Aplicando-se métodos de regressão foram obtidas taxas de degradação de primeira ordem ajustados aos dados de campo, obtendo-se um valor para a meia-vida média igual a 225 dias para a atenuação natural do 1,2-dicloroetano no sítio. Conservativamente foi adotado um valor menor.
α_x	5	m	NOBRE; NOBRE; BONAPARTE,2006	-
α_y	0,5	m	NOBRE; NOBRE; BONAPARTE,2006	-
α_z	0.00023	m	NOBRE; NOBRE; BONAPARTE, 2006	-
Y	20	m	-	Estimado a partir da observação do acidente e geologia local
Z	5	m	Dados de campo	Obtido pela observação da geologia local
K	3154	m/ano	NOBRE; NOBRE, 1997	Valor medido através de testes de bombeamento
i	0,5	%	Dados de campo	Obtido a partir de medições de nível estático dos poços
θ_e	0,3	-	-	Estimado a partir do conhecimento da geologia local

5.6. Simulações

A implementação da solução descrita pela equação (27) foi obtida através do programa MATLAB, conforme algoritmo apresentada no Anexo A.

Inicialmente, foi simulada a evolução da pluma dissolvida de 1,2-dicloroetano, apresentando-se os contornos das linhas de isoconcentração para 0,05 mg/l, 50 mg/l e 500 mg/l, para tempos de 1, 9, 25, 49, 81 e 121 anos. A concentração de 0,05 mg/l representa a concentração máxima permitida no ponto de descarga no sistema lagunar. Essa premissa considera que o aquífero não é naturalmente potável e assim o bem a proteger é o sistema lagunar, sendo tomado como limite a concentração máxima permitida para descarte de um efluente contendo 1,2-dicloroetano em um corpo receptor. Essas simulações estão apresentadas nas figuras 18, 19 e 20.

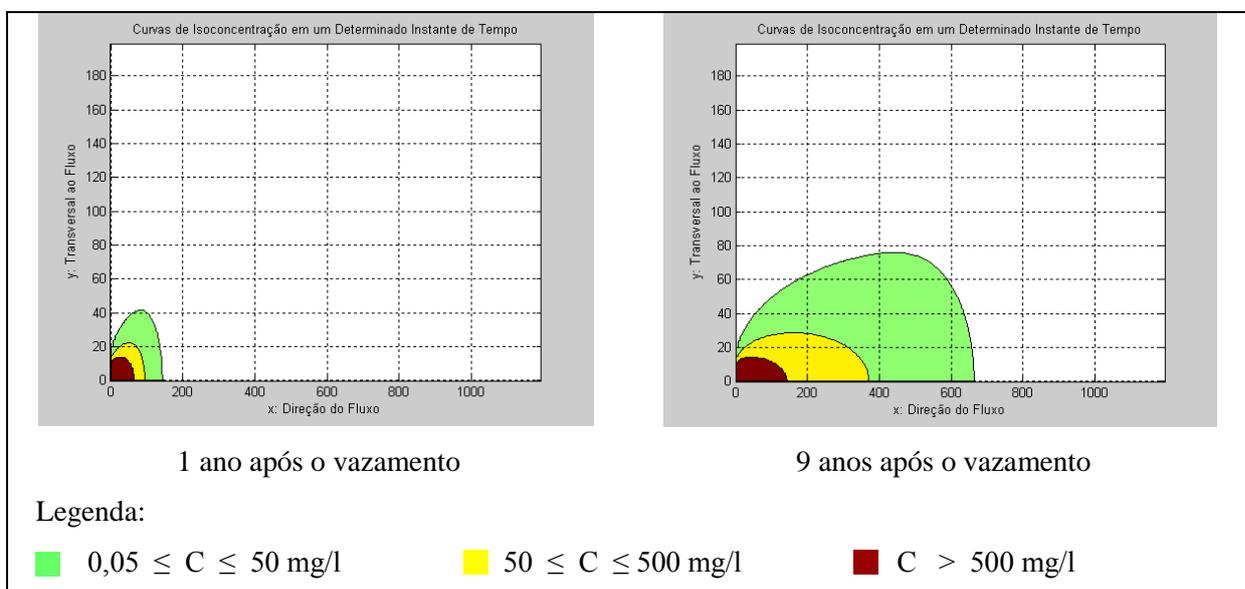


Figura 18 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 1 e 9 anos.

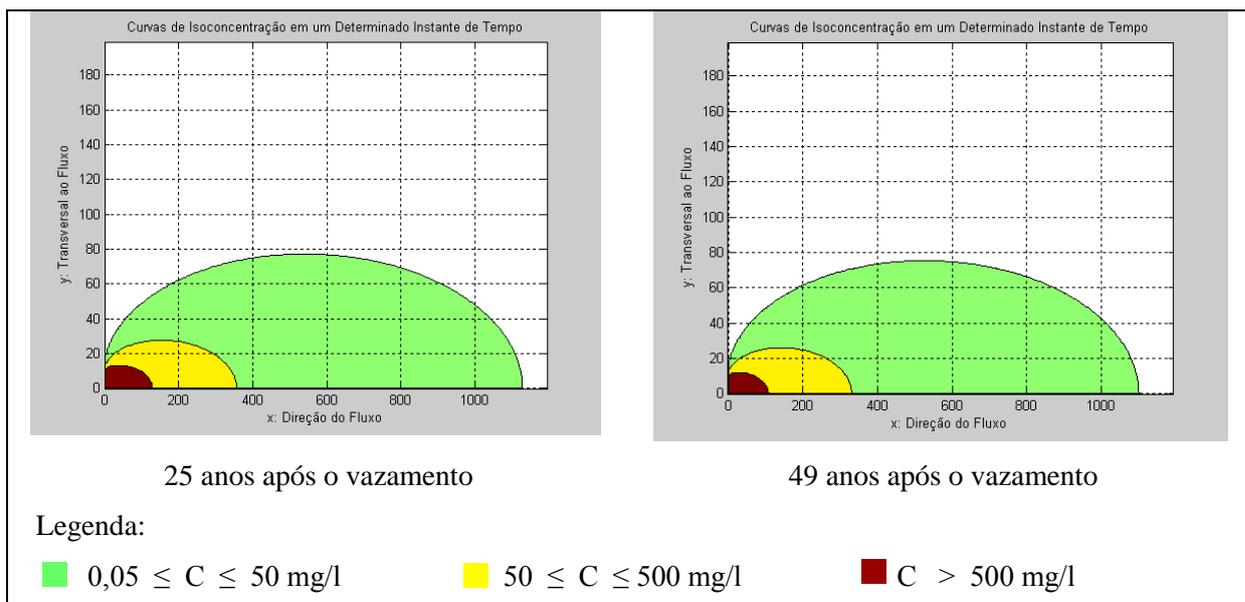


Figura 19 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 25 e 49 anos.

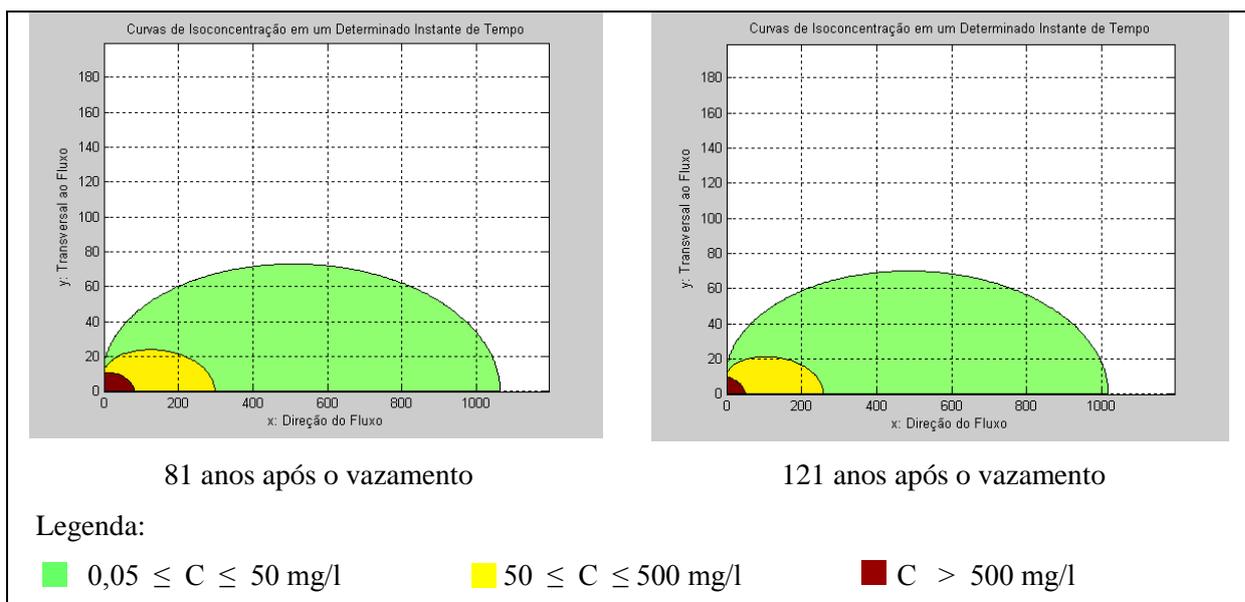


Figura 20 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l e tempos de 81 e 121 anos.

O Quadro 4 apresenta a evolução da concentração de 1,2-dicloroetano na linha de eixo da pluma, a 500 metros da fonte. A área de descarga do aquífero subjacente a área industrial contaminada dista cerca de 500 metros da origem da contaminação.

Quadro 4. Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano na linha de eixo da pluma a 500 metros da fonte

x = 500 metros , y = 0 metros			
Tempo anos	Concentração mg/l	Tempo anos	Concentração mg/l
1	0,0000	15	14,4606
2	0,0000	16	14,3172
3	0,0000	17	14,1747
4	0,0000	18	14,0337
5	0,0002	19	13,8941
6	0,0388	20	13,7558
7	0,7512	30	12,4468
8	3,8575	40	11,2623
9	8,8284	50	10,1906
10	12,6613	60	9,2208
11	14,3371	70	8,3433
12	14,7486	80	7,5494
13	14,7270	90	6,8309
14	14,6027	100	6,1809

A observação do Quadro 4 revela que a pluma chega até o ponto de interesse decorridos entre 4 e 5 anos do vazamento. A concentração nesse ponto permanece crescendo até cerca de 12 anos, atingindo um valor máximo em torno de 14,7 mg/l, a partir do que apresenta um lento decaimento, chegando a níveis de concentração em torno de 6,2 mg/l decorridos 100 anos. A análise do quadro também permite inferir que, caso nada tivesse sido feito, seria esperado que a concentração no ponto de descarga tivesse superado o valor limite de 0,05 mg/l a partir de 6 anos após o acidente.

A figura 18 mostra a isolinha da concentração 0,05 mg/l alcançando em torno de 665 metros, 9 anos após a ocorrência., o que é compatível com as observações feitas no parágrafo anterior. Analisando-se as figuras 19 e 20, verifica-se ainda que a linha de isoconcentração de 0,05 mg/l chega a atingir em torno de 1200 metros na linha de eixo da pluma no período entre 25 e 49 anos após o vazamento, permanecendo a distâncias acima de 1000 metros decorridos 121 anos, caso nenhuma medida de remediação tivesse sido tomada.

Foi também simulada a evolução da pluma disso vida de 1,2-dicloroetano, apresentando-se os contornos das linhas de isoconcentração para 1 mg/l, 100 mg/l e 1000 mg/l, para tempos de 1, 9, 25, 49, 81 e 121 anos. Estas simulações estão apresentadas nas figuras 21, 22 e 23.

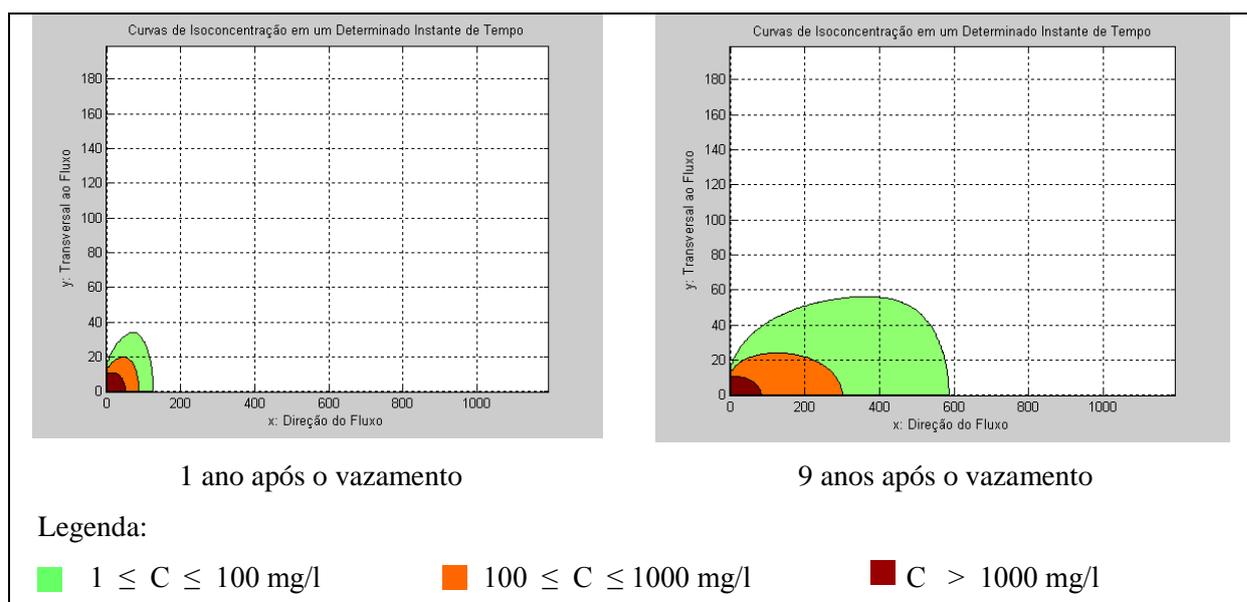


Figura 21 – Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 1 e 9 anos.

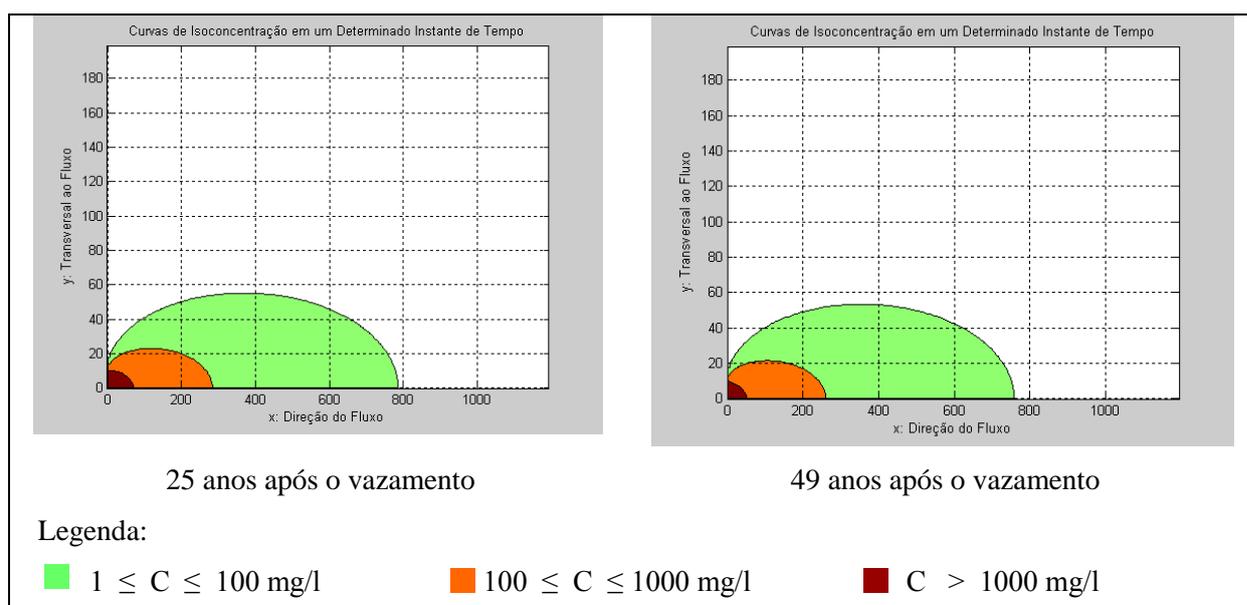


Figura 22 – Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 25 e 49 anos.

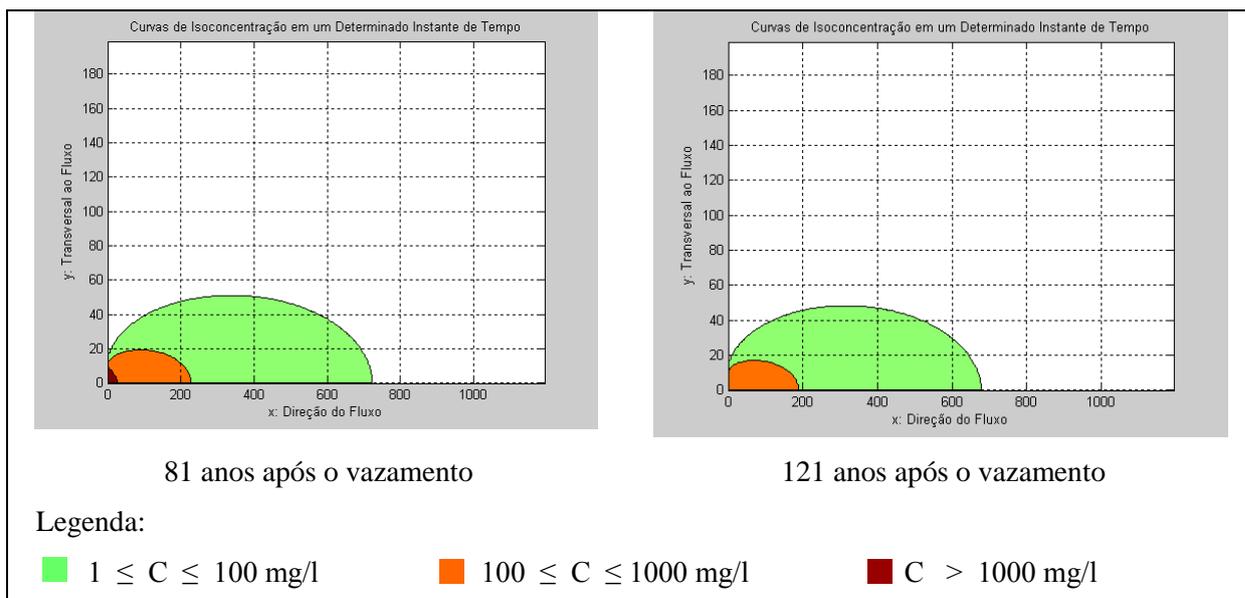


Figura 23 – Curvas de isoconcentração de 1/100/1000 mg/l e tempos de 81 e 121 anos.

Analisando-se as figuras 21 a 23, verifica-se, por exemplo, que o contorno de 1 mg/l atinge distâncias próximas aos 800 metros no período entre 25 e 49 anos. Decorridos 121 anos do acidente esse contorno ainda se encontraria a uma distância de 677 metros da fonte, caso nenhuma medida de remediação tivesse sido tomada.

6. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Nenhum modelo pode ser usado para prever o comportamento de um sistema sem que valores numéricos dos coeficientes possam ser identificados por algum procedimento. Isto requer que medições de campo e/ou de laboratório sejam realizadas, além de pesquisas na literatura especializada e em trabalhos correlatos desenvolvidos na região e/ou casos assemelhados. Os dados coletados devem ser interpretados, considerando-se as técnicas utilizadas na coleta e medição, assim como outros fatores importantes que possam interferir nos resultados e ainda assim, questões relevantes sobre a adequação do modelo devem ser levantadas. Assim, análises de sensibilidade podem ser conduzidas para investigar se uma determinada mudança percentual em um parâmetro tem significado real. O ponto principal a ser determinado é a sensibilidade relativa das previsões do modelo a mudanças nos valores dos parâmetros, dentro da faixa esperada de tais mudanças.

Inicialmente foram realizadas simulações comparativas mantendo-se todos os parâmetros do quadro 3 e variando-se apenas a condutividade hidráulica K , utilizando-se o valor contido no quadro 3 (K) e também $K/2$, conforme apresentado a seguir.

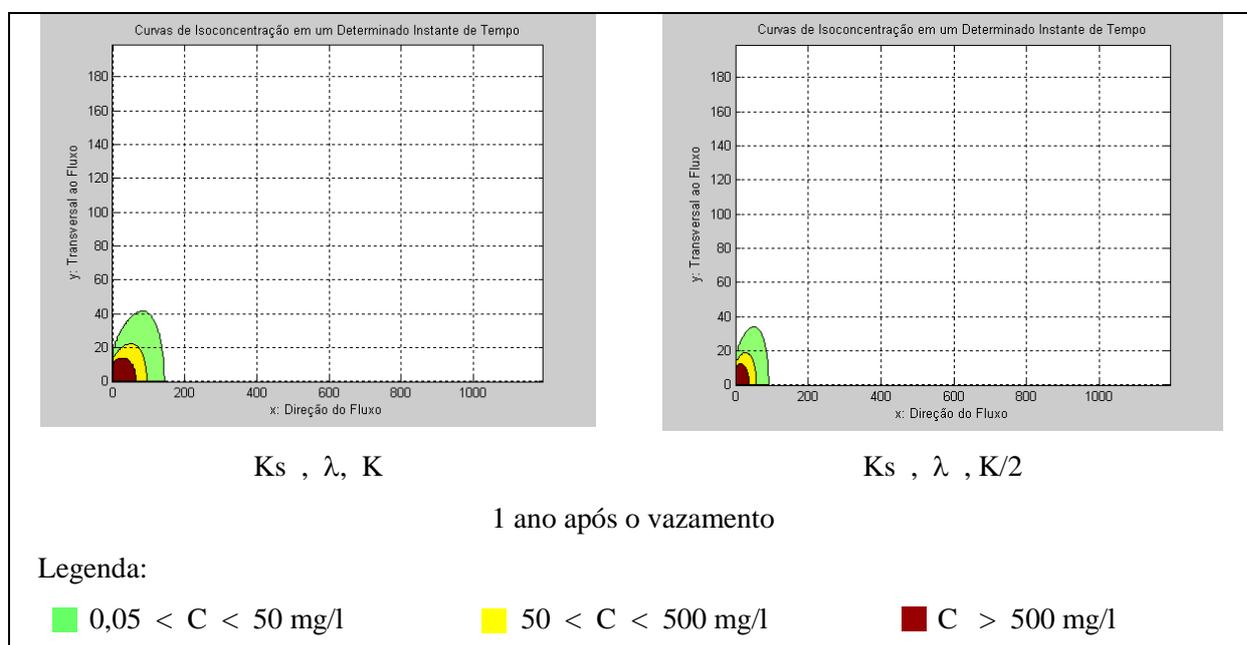


Figura 24 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 1 ano, K e $K/2$.

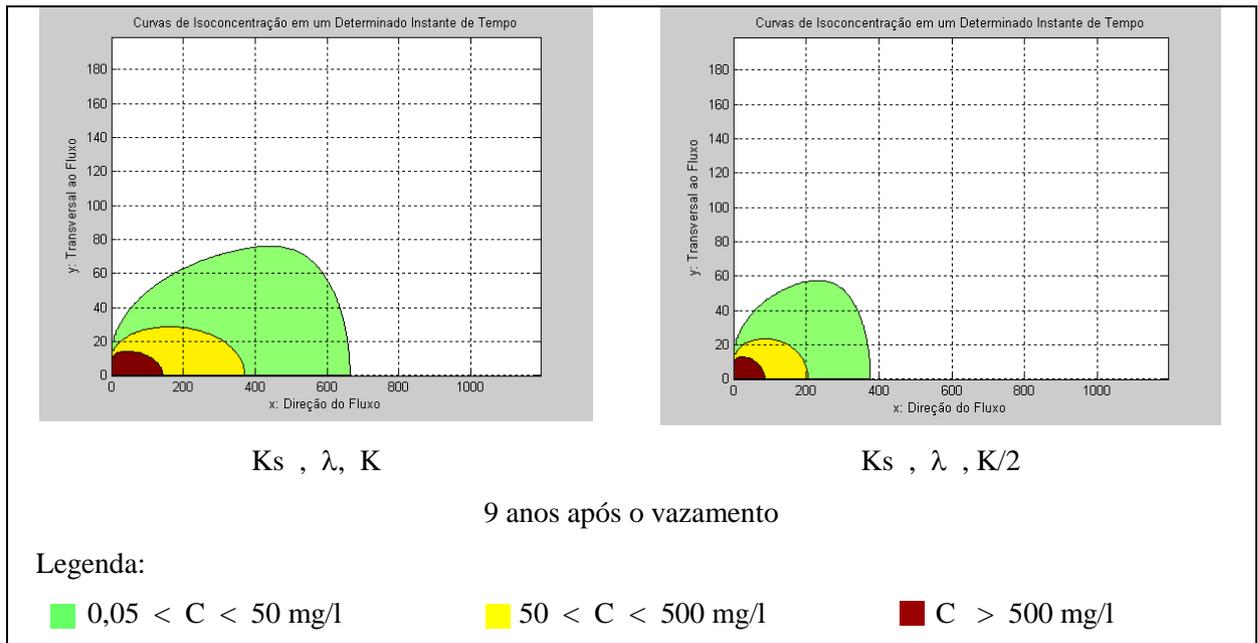


Figura 25 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 9 anos, K e K/2.

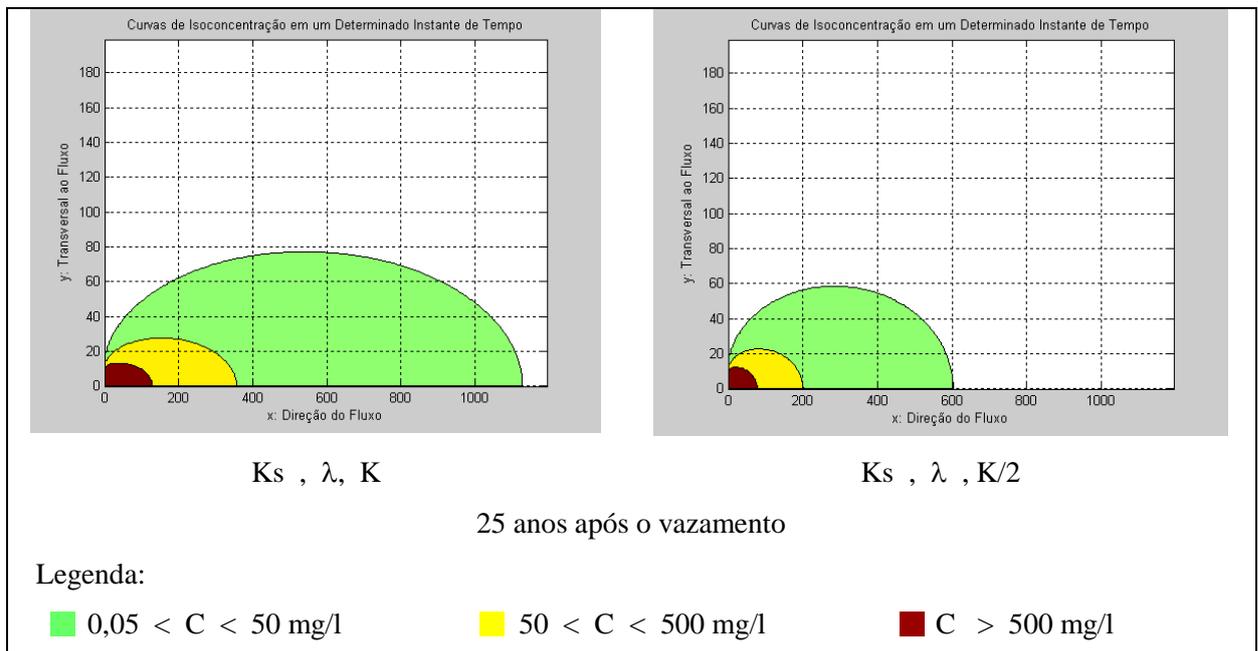


Figura 26 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 25 anos, K e K/2.

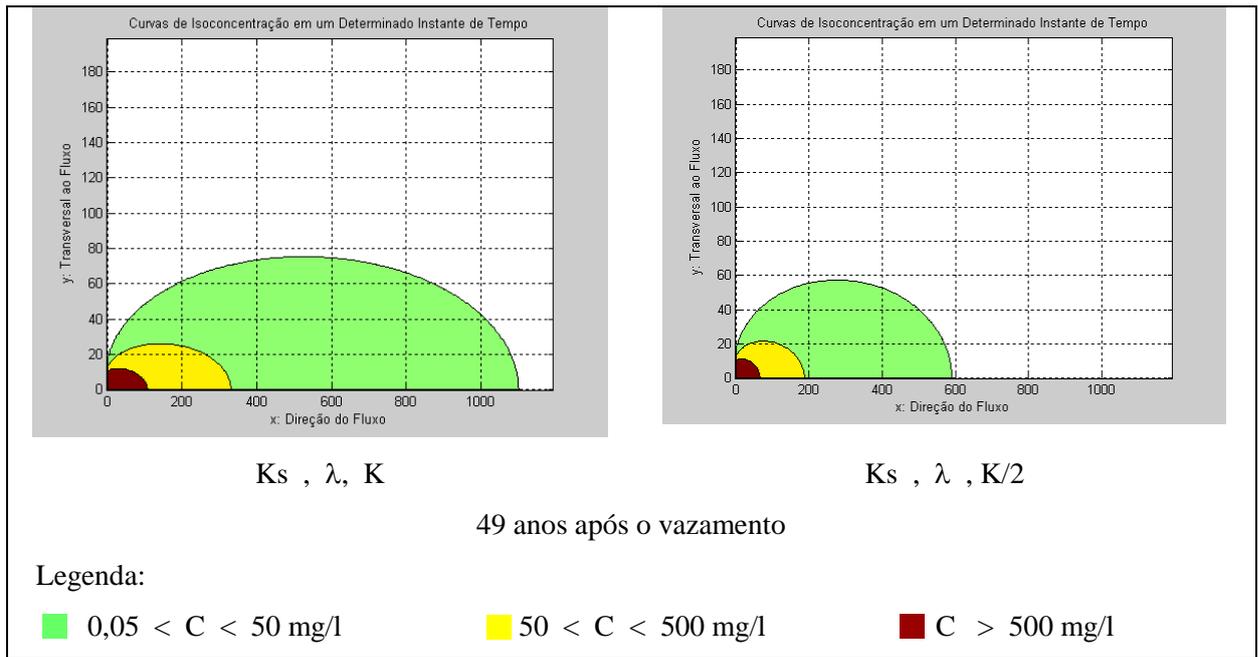


Figura 27 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 49 anos, K e K/2.

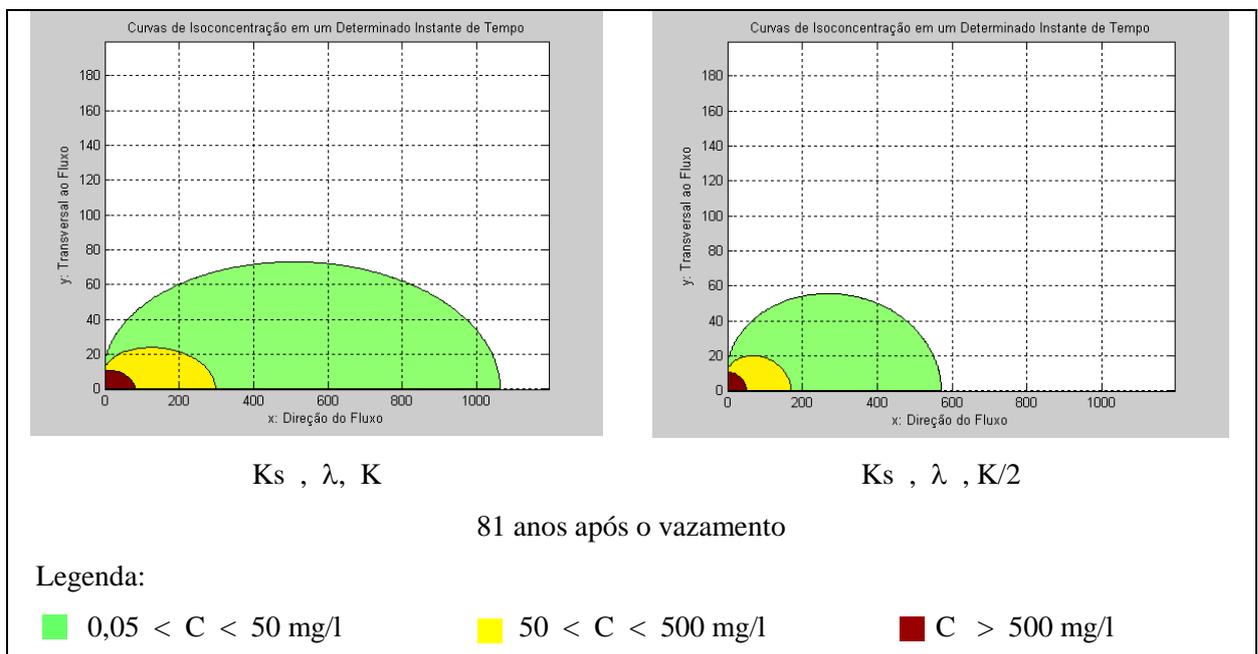


Figura 28 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 81 anos, K e K/2.

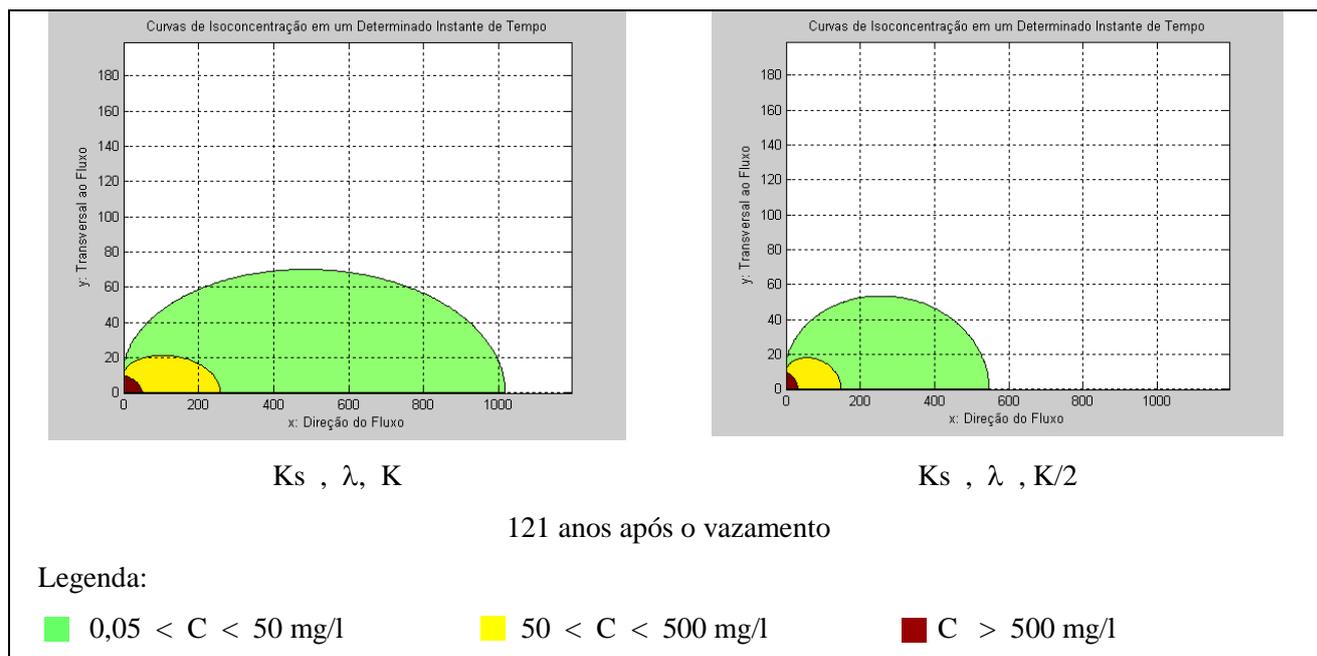


Figura 29 – Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, 121 anos, K e K/2

Analisando-se as figuras 24 a 29, pode ser verificado que o resultado da simulação é muito sensível ao parâmetro condutividade hidráulica. A pluma mantém, o mesmo formato mas ao variar (neste caso reduzir à metade) o valor de K, a pluma “encolheu”, proporcionalmente, na direção x e ligeiramente na direção y, conforme esperado.

Outro produto importante desta análise de sensibilidade é evidenciar como a questão pode ser remediada através da variação de parâmetros que simulem as possíveis intervenções que levem à resolução do problema.

Neste caso, serão levadas em conta as opções tecnológicas que estão sendo consideradas para otimizar a remediação da questão, ou seja, a implantação de um sistema *air sparging/soil vapor extraction* combinada com um processo de atenuação natural.

A implantação destas medidas permitirão acelerar a remoção da fonte e incrementarão a taxa de decaimento da fase dissolvida, conforme já apresentado em capítulos anteriores. Assim, os parâmetros que serão objeto da análise de sensibilidade são o termo de decaimento de 1ª ordem para a concentração na fonte (k_s) e o termo de decaimento de 1ª ordem da fase dissolvida (λ).

Foi simulada a evolução das mesmas isolinhas do item anterior com a alteração do k_s e λ , conforme mostrado nas figuras 30 a 32, apresentadas a seguir. Para cada linha da cada figura são apresentadas 4 situações: o primeiro gráfico foi elaborado considerando os valores de k_s e λ dispostos no Quadro 3, ou seja, sem a implantação de medidas de remediação; o segundo considera um incremento de dez vezes no valor de k_s , mantendo o λ original, o que poderia ser obtido com algum procedimento que atuasse na fonte sem interferir na fase dissolvida; o terceiro considera um incremento de dez vezes no valor de λ , mantendo-se o valor original de k_s , o poderia ser decorrente, por exemplo, de algum incremento na degradação da fase dissolvida, sem atuar na fonte ; o último gráfico considera um incremento de dez vezes nos parâmetros λ e k_s , o que é esperado pelo uso do sistema “air-sparging/soil vapor extraction”.

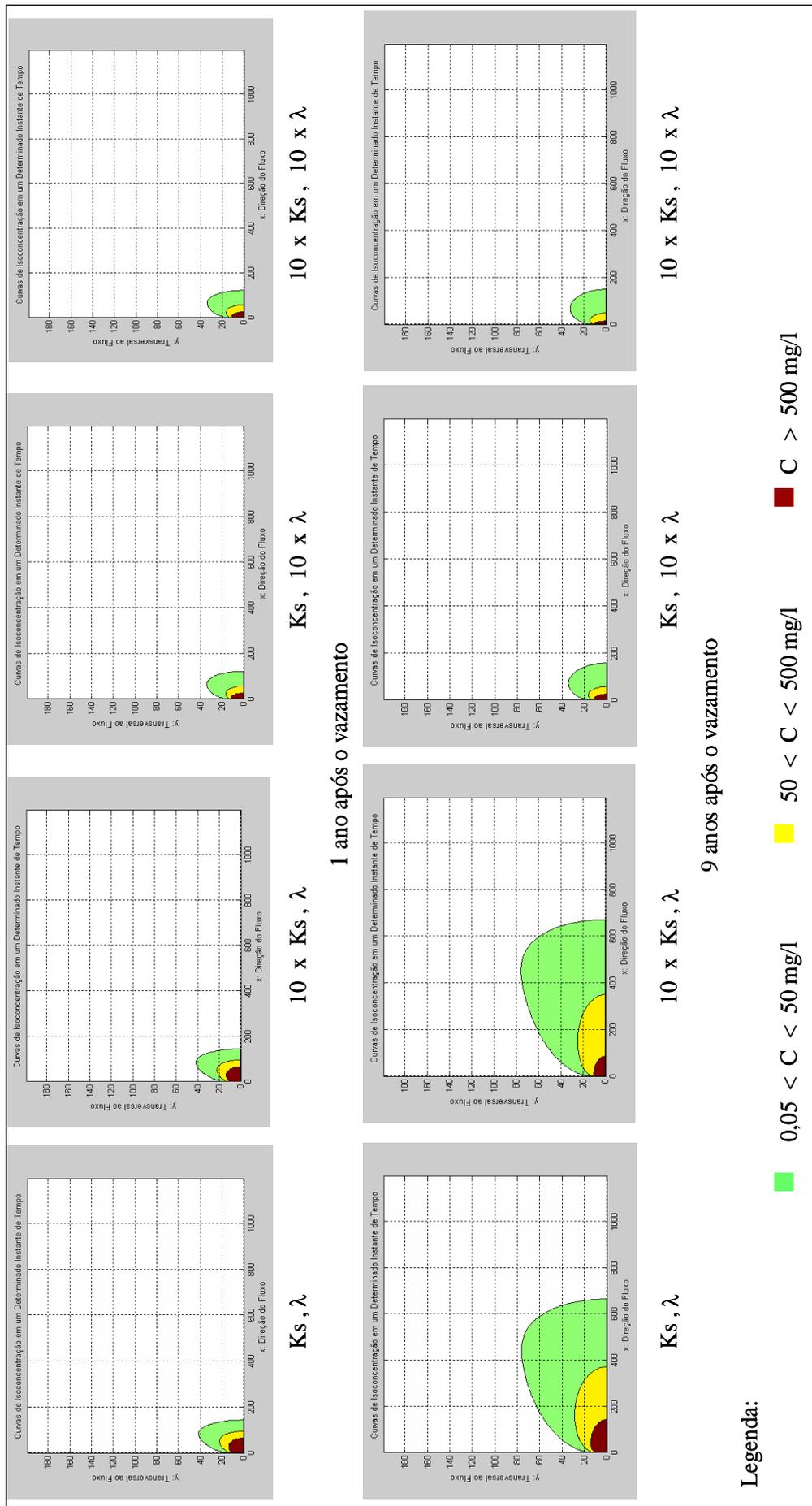


Figura 30 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, tempos de 1 / 9 anos, variando K_s e λ .

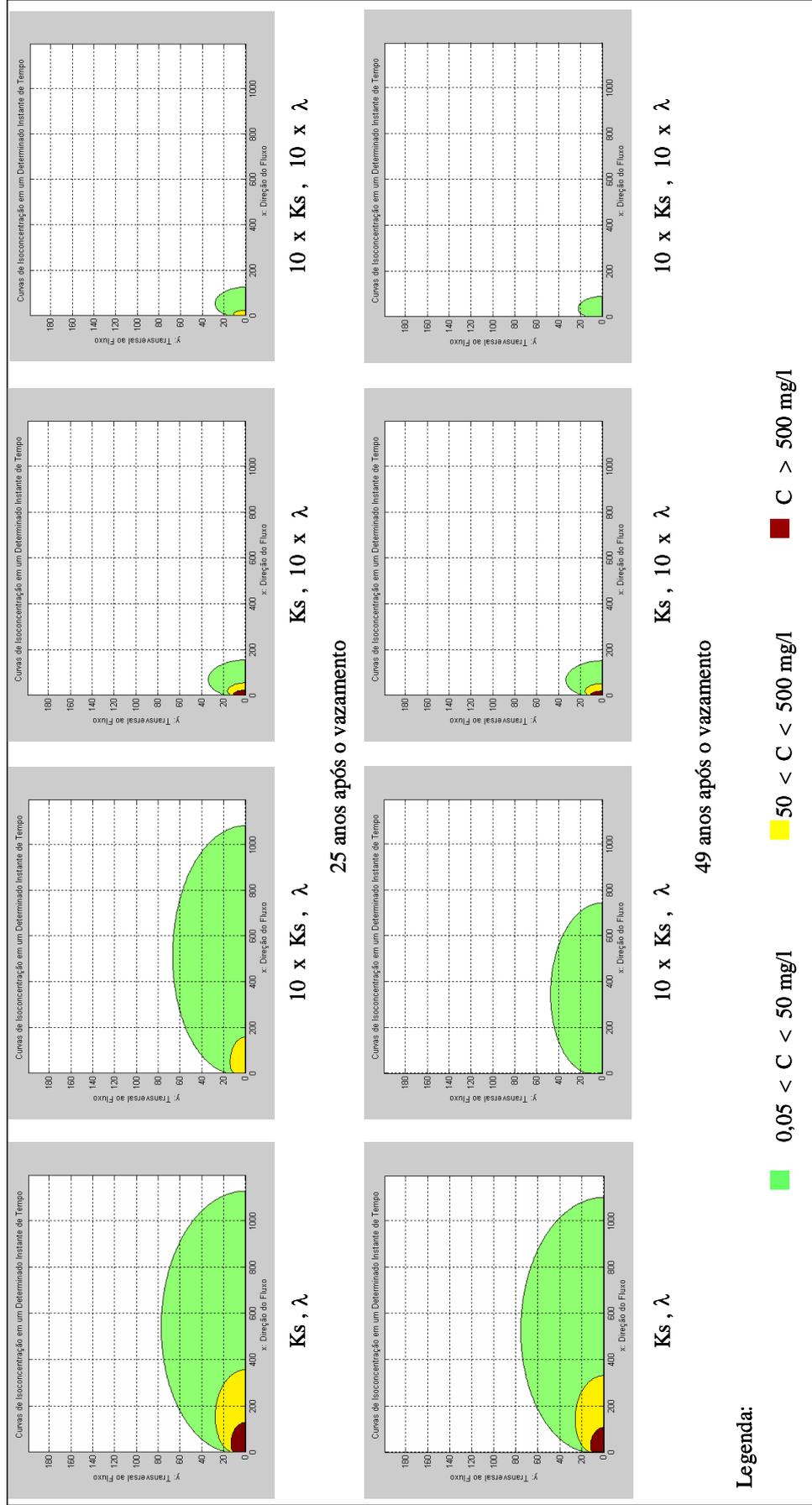


Figura 31 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l, tempos de 25 / 49 anos, variando K_s e λ .

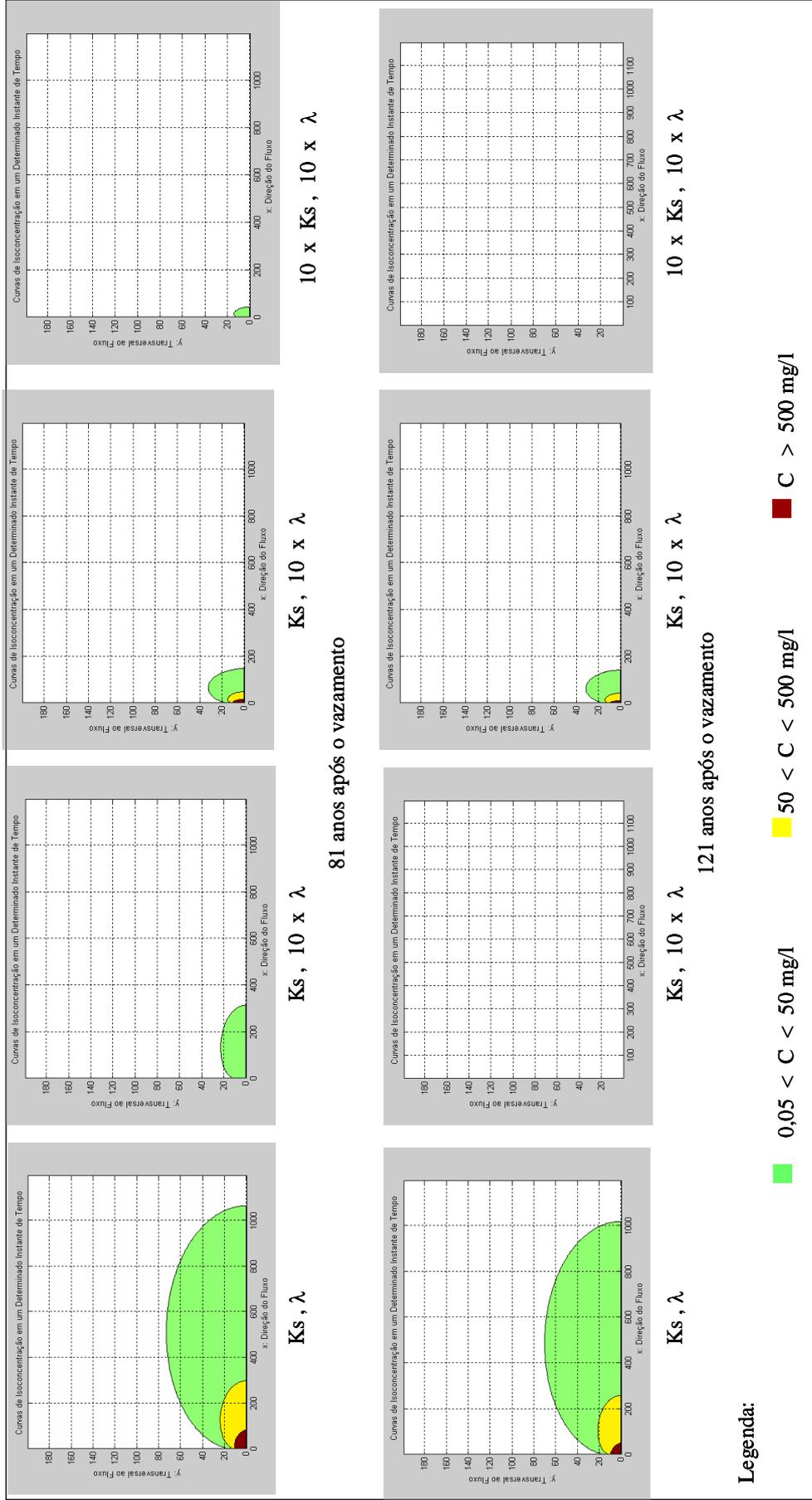


Figura 32 - Curvas de isoconcentração de 0,05/50/500 mg/l , tempos de 81 / 121 anos, variando K_s e λ .

Para facilitar o entendimento, a seguir, os mesmos dados são apresentados em forma de quadro.

Quadro 5. Distâncias da fonte até a concentração $c=0,05$ mg/l variando-se os parâmetros λ e k_s .

tempo	k_s, λ	$10 \times k_s$ λ	k_s $10 \times \lambda$	$10 \times k_s$ $10 \times \lambda$
x para $c=0.05$ mg/l e $y=0$ (eixo da pluma), metros				
1 ano	154	143	120	135
9 anos	665	670	157	149
25 anos	1127	1080	155	125
49 anos	1100	743	151	89
81 anos	1063	313	147	43
121 anos	1017	0	141	0

A análise das figuras 30 a 32 e do quadro 5 mostra:

- no período de um ano não são observadas mudanças significativas entre as quatro situações;
- no período entre 9 e 49 anos, o sistema mostra-se mais sensível à variação do λ que do k_s e uma pequena redução adicional da pluma é obtida ao se remediar tanto a fonte como a fase dissolvida; por outro lado a redução nas dimensões da pluma já é significativa se comparados à situação de nenhuma remediação (primeira coluna);
- decorridos 81 anos, a remediação da fonte começa a apresentar-se quase tão efetiva quanto à remediação da fase dissolvida;
- após 121 anos, a remediação da fonte torna-se mais relevante uma vez que não mais se observa os contornos da pluma, enquanto que o gráfico que representa a remediação apenas da fase dissolvida ainda apresenta o contorno de 0,05 mg/l distante cerca de 141 metros da fonte, no eixo da pluma;

- para as situações simuladas, quando λ isoladamente ou k_s e λ são incrementados em dez vezes, a concentração no ponto de descarga no corpo receptor ($x=500$ metros, $y=0$) permanecerá inferior ao limite de 0,05 mg/l..

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As simulações apresentadas no capítulo anterior contribuem para evidenciar a necessidade de remediação da questão, uma vez que caso não tivessem sido tomadas providências adequadas, antes de decorridos nove anos do acidente, no ponto de descarga aquífero contaminado no sistema lagunar, as concentrações poderiam atingir níveis acima de 0,05 mg/l. Concentrações elevadas (> 1 mg/l) tenderiam a permanecerem na região por dezenas de anos.

Por outro lado, as medidas de remediação tomadas - implantação de sistema de contenção misto composto por uma barreira física associada à barreira hidráulica, têm sido capazes de assegurar o controle da migração da pluma, evitando impactos ao ecossistema lagunar e promovendo remoção de considerável massa de contaminantes através da extração e tratamento da água contaminada.

Os gráficos apresentados a seguir apresentam a evolução da concentração de 1,2-dicloroetano em dois dos poços de monitoramento.

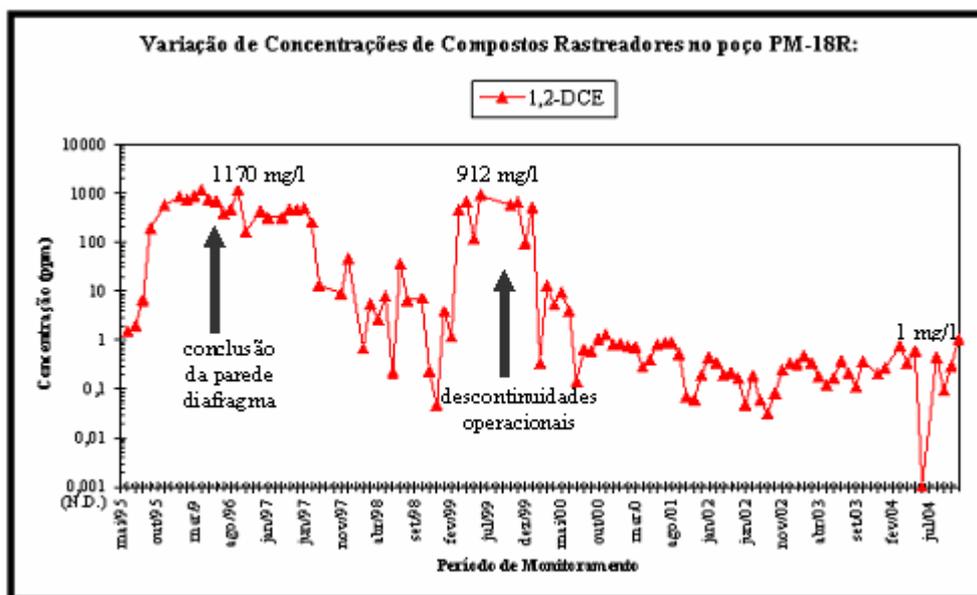


Figura 33 - Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano no PM 18R.

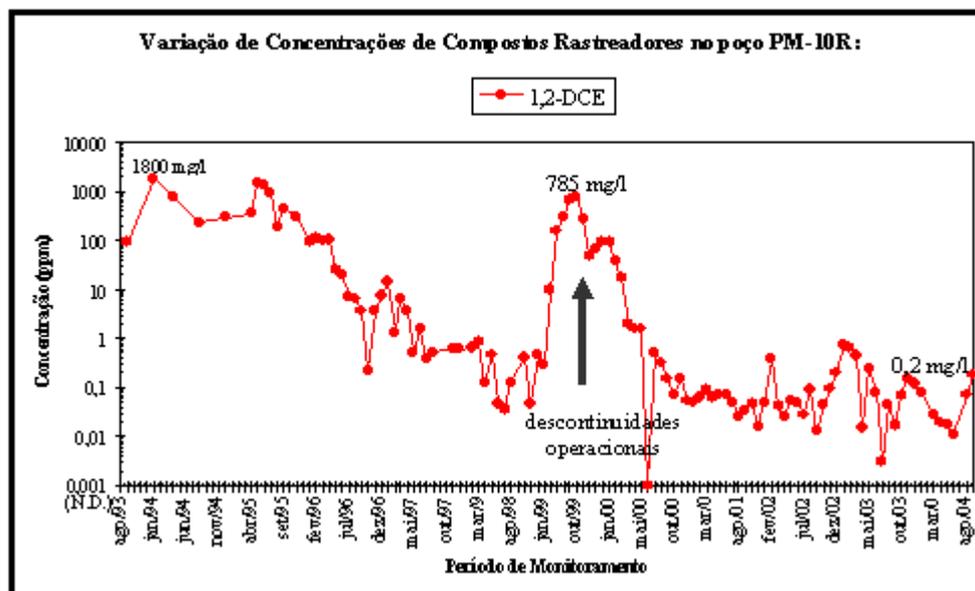


Figura 34 – Evolução da concentração de 1,2-dicloroetano no PM 10R.

A figura 33 mostra a evolução de concentrações no poço PM-18R, construído em 1995 pouco depois do acidente e situado logo à jusante da parede diafragma. Nesse poço, a concentração chegou a atingir níveis de 1170 mg/l de 1,2-dicloroetano, poucos meses após a ocorrência. Após a instalação do sistema de contenção é observado um nítido decréscimo das concentrações, atingindo níveis de 1 mg/l no final de 2004. A elevação de concentrações observada no período entre fevereiro e dezembro de 1999 foi decorrente de descontinuidades operacionais relevantes no sistema de extração e tratamento de água, problemas que uma vez contornados, houve a retomada da tendência de decréscimo de concentrações.

O segundo gráfico é referente ao poço PM-10R, situado próximo a uma barreira hidráulica (hoje desativada) instalada visando à contenção do processo de contaminação mais antigo, associado à bacia de efluentes da unidade de EDC. O nítido decréscimo de concentrações observado nesse poço também indica a contenção e remediação da fase dissolvida obtida através da instalação da barreira hidráulica, aonde a concentração medida chegou a níveis de concentração de até 1800 mg/l, caindo para cerca de 0,2 mg/l no final de 2004. O acréscimo observado no período de janeiro a dezembro de 1999 foi decorrente dos mesmos problemas operacionais citados no parágrafo anterior, também sendo observada a retomada da queda de concentração após resolução dos problemas operacionais.

Ainda assim, o tamanho da fonte secundária (massa envolvida) e as condições hidrogeológicas locais (baixas velocidades de fluxo, presença de substrato com fração relevante de matéria orgânica, entre outras), levam a uma reduzida taxa de dissolução natural da fonte e a formação de uma pluma extensa e concentrada. Portanto, é possível inferir que, utilizando-se apenas o sistema de remediação original, sempre limitado pela lenta dissolução da fonte, seriam necessárias dezenas de anos para reduzir os níveis de concentração no ponto de descarga para valores ambientalmente aceitáveis. Há que se considerar ainda ser a atenuação natural da fase dissolvida insuficiente para assegurar um adequado decaimento da pluma, conforme apresentado por Nobre, Nobre e Bonaparte (2003).

Dessa forma, a otimização do sistema de remediação tornou-se necessária, o que também foi corroborado pelas simulações realizadas. Incrementando os coeficientes de decaimento da fonte e da fase dissolvida, tem-se como resultado a aceleração do processo de remediação com a conseqüente resolução do problema, conforme também mostrado na figura a seguir.

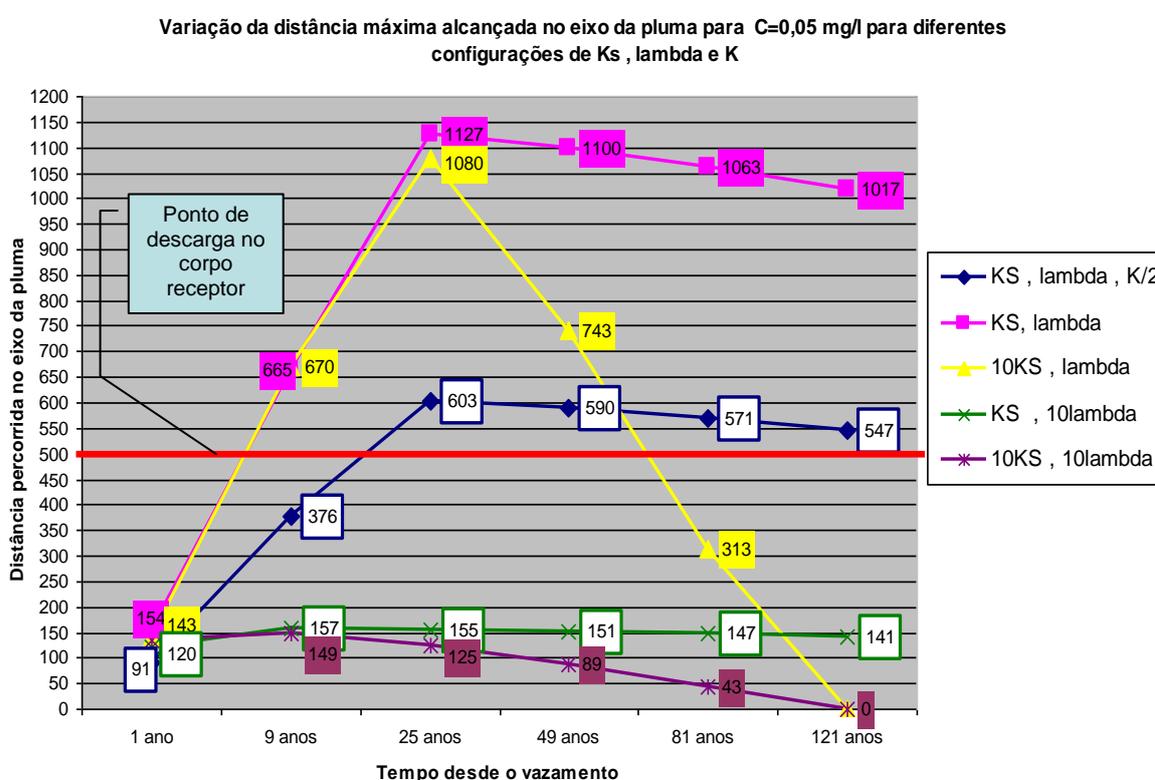


Figura 35- distância máxima alcançada no eixo da pluma para $C=0,05$ mg/l com diferentes configurações de K_s , λ e K .

Da figura 35, pode-se inferir:

- Incrementando-se em 10 vezes a taxa de decaimento da fase dissolvida ou incrementando-se o decaimento da fonte junto com a fase dissolvida, a concentração no ponto de descarga possivelmente não alcançaria o valor limite de 0,05 mg/l;
- Para as outras combinações de K , K_s e λ , a concentração no ponto de descarga ultrapassaria, em algum momento, o valor de 0,05 mg/l, podendo permanecer em níveis acima disto durante décadas.

8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O programa de remediação é composto de um sistema de contenção misto para remoção da fase dissolvida- que inclui a parede diafragma em torno dos tanques de estocagem final de dicloroetano e poços de extração de água (contenção hidráulica). Os resultados do programa são muito favoráveis quanto ao objetivo de conter a migração das plumas. As plumas de organoclorados continuam sob controle e os resultados revelam uma nítida tendência de decréscimo de concentração na maioria dos poços à jusante da parede diafragma. Por outro lado, as concentrações à montante da parede diafragma permanecem ainda altas, reforçando a necessidade de implementação de um sistema de remoção da fonte secundária.

Um programa de monitoramento dos processos de atenuação natural foi implantado na área. Os resultados evidenciam que a massa dissolvida do 1,2 dicloroetano encontra-se parcialmente em processo de degradação natural nas águas subterrâneas. Verifica-se, entretanto, que as taxas de degradação natural são insuficientes para a total eliminação da contaminação para níveis que atendam os critérios ambientais adotados.

Um sistema piloto de aeração *in situ* - *air sparging/soil vapor extraction* está sendo implantado para remoção da fonte secundária, através da extração de gases e promoção de processos de volatilização/biodegradação do 1,2-dicloroetano. Esse sistema também poderá contribuir para incrementar a biodegradação aeróbia dos compostos chaves na fase dissolvida (pluma de contaminantes).

A otimização prevista para o sistema de remediação deverá contribuir significativamente para acelerar a remediação da área e diminuir os impactos do problema.

As sugestões para futuros trabalhos incluem:

- implementação do sistema *air-sparging/soil vapor extraction*;
- avaliação e incremento dos processos de biodegradação;
- implementação da análise de risco.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. **RBCA fate and transport models: compendium and selection guidance**. West Conshohocken: ASTM, 1998.

BRAIDA, W.; ONG, S. K. Air sparging effectiveness: laboratory characterization of air-channel mass transfer zone for VOC volatilization. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], B87 p. 241-258, 2001.

BASTOS, Bernardo L. G. B. **Quantificação das incertezas em procedimento de avaliação de risco devido à contaminação em água subterrânea**. 2005. 214 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Puc-Rio, Rio de Janeiro, 2005.

CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2.ed. São Paulo: CETESB, 2001.

BRASIL. **Lei 6938, de 31 de agosto de 1981**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 set 1981.

BRASIL. **Lei 9605, de 12 de fevereiro de 1998**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 fev 1998.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 9 maio 2005.

DOMENICO, P. A.; ROBBINS, G. A. A new method of contaminants plume analysis. **Ground Water**, v. 23, n. 4, 1985.

DOMENICO, P. A. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, 91, p.49-58, 1987.

ENVIRONMENT AGENCY. **Illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Bristol: Environment Agency Rio House, 2003.

EPA. **Evaluation of ground-water extraction remedies**. Volumes 1 e 2. Washington, DC: EPA Office of Emergency and Remedial Response, 1989.

EPA. **Seminar publication: site characterization for subsurface remediation**. Washington, DC: Office Of Research And Development, 1991. (EPA/625/4-91/026).

EPA. **Evaluation of ground-water extraction remedies. phase II, volume I – summary report**. Washington, DC: EPA Office of Emergency and Remedial Response, 1992 (a).

EPA. **Ground water issue: fundamentals of ground-water modeling**. Washington, DC: Office Of Research And Development, 1992 (b). (EPA/540/S-92/005).

EPA. **Bioscreen natural attenuation decision support system – user's manual version 1.3**. Washington, DC: EPA Office of Research and Development, 1996. (EPA 600-R-96-087).

EPA. NATO/CCMS pilot study – evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater. phase II, final report, number 219. [S.l.:s.n], 1998. (EPA 542-R-98-001a).

EPA. **Monitored natural attenuation of chlorinated solvents.** Washington, DC: EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999. (EPA 600-F-98-022).

EPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers.** [S.l.:s.n], 2004 (a). (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; e EPA 510-R-04-002).

EPA. **Treatment technologies for site cleanup: annual status report.** Washington, DC: EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004 (b). (EPA 542-R-03-009).

FETTER, C.W. **Contaminant hydrogeology.** New York: Macmillan Publishing Company, 1993.

FOUNTAIN, J. C. **Technologies for dense nonaqueous phase liquid source zone remediation.** Pittsburgh: GWRTAC, 1998. (Technology Evaluation Report, TE-98-02).

HUNT, James R.; SITAR, Nicholas; UDELL, Kent S. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup 1. analysis of mechanisms. **Water Resources Research**, Washington, v. 24, n. 8, p.1247-1258, ago. 1988.

JOHNSON, R. L.; PANKOW, J.F. Dissolution of dense immiscible solvents in groundwater: dissolution from pools of solvent and implications for the remediation of solvent-contaminated sites. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 26, n. 5, p.896-901, 1992.

LIMA, Veronica Evangelista. **Eletro-osmose aplicada na remediação de solos contaminados com resíduos orgânicos derivados da indústria do petróleo.** 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

LUNDEGARD, Paul D.; LABRECQUE, Doug. Air sparging in a sandy aquifer: actual and apparent radius of influence. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, n 19, p. 1-27, 1995.

MERCER, James W.; COHEN, Robert M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, n. 6, p.107-163, maio 1990.

NOBRE, M.M.M.; NOBRE, R.C.M. Uma solução geotécnica para remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos organo-clorados. **Revista Solos e Rochas**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 121-134, ago. 1997.

NOBRE, R.C.M; NOBRE, M.M.M. Natural attenuation of chlorinated solvents in soil and groundwater. In: FOURTH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS (4^o ICEG), 4., 2002, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Iceg, 2002.

NOBRE, R.C.M.; NOBRE, M.M.M.; BONAPARTE, L.C. Atenuação natural monitorada de compostos orgânicos voláteis em solo e águas subterrâneas: estudo de caso. In: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL (REGEO2003), 5., 2003, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: REGEO, 2003.

NOBRE, R.C.M., NOBRE, M.M.M. Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.110/1-3, p. 129-137, 2004.

NOBRE, R.C.M.; NOBRE, M.M.M.; BONAPARTE, L.C. The evaluation of Soil and Groundwater Remediation at an Industrial Site Using Risk Analysis. In: FIFTH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS (5^o ICEG), 5., 2006, Cardiff, Wales, UK. **Proceedings...** [S.l.:s.n], 2006.

NRC (National Research Council). **Groundwater contamination**. Washington: National Academies Press, 1984.

NRC (National Research Council). **Groundwater & soil cleanup: improving management of persistent contaminants**. Washington: National Academies Press, 1999.

NRC (National Research Council). **Natural attenuation for ground water remediation**. Washington, DC: National Academy Press, 2000.

NRC (National Research Council). **Environmental cleanup at navy facilities: adaptive site management**. Washington: National Academies Press, 2003.

NRC (National Research Council). **Contaminants in the subsurface: source zone assessment and remediation**. Washington: National Academies Press, 2004.

SÁNCHEZ, L. E. Revitalização de áreas contaminadas. In: MOERI, E.; COELHO, R.; MARKER, A. (eds.). **Remediação e revitalização de áreas contaminadas**. São Paulo: Signus Editora, 2004. p. 79 – 90.

SCHALLER, H. **Revisão estatigráfica da bacia Sergipe-Alagoas. boletim técnico**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1969.


```

function c = Domenico % Concentração do soluto em (x,y) sendo x a distancia a jusante da
fonte de contaminação e y a distancia da linha de centro da pluma de contaminantes no tempo
t (mg/l)
clear
clc
Co=3000;%Concentração na Região da fonte em t=0(mg/L)
Ks = 0.01;% Termo de decaimento de primeira ordem para a concentração na fonte(ano -1 )
%Ks=0.1;
t=0.00000001 % Tempo (ano)
%t=input('entre o primeiro tempo em anos');
%x = %Distância a jusante da fonte (m) (não utilizada nesta versão)
K=3154; %condutividade hidráulica (m/ano)
%K=1577
i=0.005; % gradiente hidráulico (m/m)
tetae=0.3; %porosidade efetiva
R=1; %fator de retardamento do constituinte
alfax=5; %dispersividade longitudinal (m)
alfay=0.5; %dispersividade transversal (m)
alfaz=0.00023; %dispersividade vertical (m)
%lambda=1.095; % Termo de decaimento de primeira ordem para contaminantes dissolvidos
(ano -1 )
lambda=0.462;
%lambda=4.62;
Y=20; %Largura da fonte (m)
y=0.8; %Distancia a partir da linha de centro da fonte (m) (não utilizada nesta versão)
Z=5; %profundidade da fonte (m)
z=0; %Distancia vertical da superfície da água subterrânea até o ponto de medição (assumido
como 0; a concentração é sempre assumida no topo da zona saturada)
Ymax=200.0; %Entrar com a distancia transversal maxima
Xmax=1200.0; %Entrar com a distancia longitudinal maxima
NX= 200; %numero de colunas
NY = 200; %numero de linhas
dx=Xmax/NX;

```

```

dy=Ymax/NY;
%ORIGEM DO DOMÍNIO
for k=1:2:31

XX(1)=.00001;
YY(1)=.00001;

for ii=2:NX
    XX(ii)=XX(ii-1)+dx;
end

for jj=2:NY
    YY(jj)=YY(jj-1)+dy;
end

    for jj=1:NY
        for ii=1:NX
            v=(K*i/(tetae*R));
            c(jj,ii)=(Co/8.)*exp(-Ks*(t-XX(ii)/v))*exp(XX(ii)/(alfax*2.)*(1-
(1+4.*lambda*alfax/v)^.5))*erfc((XX(ii)-
v*t*(1+4*lambda*alfax/v)^.5)/(2*(alfax*v*t)^.5))*(erf((YY(jj)+Y/2)/(2*(alfay*XX(ii))^.5))-
erf((YY(jj)-Y/2.)/(2*(alfay*XX(ii))^.5)))*(erf(Z/(2*(alfaz*XX(ii))^.5))-(erf(-
Z/(2*(alfaz*XX(ii))^.5))));
        end
    end

%a equação acima representa a solução analítica de Domenico para o transporte advectivo-
dispersivo de contaminantes dissolvidos na água subterrânea, modificada para incluir os
termos de decaimento devido a reações e na fonte e também o coeficiente de retardamento
(adsorção de contaminantes)

save c;
[C,h]=contourf(XX,YY,c,[0.05 0.05
50 50

```

```
500 500]);%Apresenta contornos das linhas de isoconcentração
caxis([-200 200])
grid
%colorbar;
xlabel('x: Direção do Fluxo');
ylabel('y: Transversal ao Fluxo');
title(' Curvas de Isoconcentração em um Determinado Instante de Tempo ')
%clabel(C,h);
%set(h,'ShowText','on','TextStep',get(h,'LevelStep')*2)
colormap
figure(k)
t=t+k
end
```

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)