

ESTUDO PARAMÉTRICO DO TRANSPORTE E REMEDIAÇÃO DE HPA EM
SOLO COM O PROGRAMA MODFLOW

Márcia Bezerra Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Rio de Janeiro

Julho de 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO PARAMÉTRICO DO TRANSPORTE E REMEDIAÇÃO DE HPA EM
SOLO COM O PROGRAMA MODFLOW

Márcia Bezerra Ferreira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Maria Claudia Barbosa, D.Sc.

Prof. Márcio de Souza Soares de Almeida, Ph.D.

Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.

Prof. Gerson Cardoso da Silva Júnior, D.Sc.

Prof. André de Souza Avelar, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2010

Ferreira, Márcia Bezerra

Estudo Paramétrico do Transporte e Remediação de HPA em Solo com o Programa Modflow/Márcia Bezerra Ferreira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

X, 240 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Civil, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 122 -132

1. Contaminação de águas subterrâneas. 2. HPA. 3. Transporte de Contaminantes. 4. Modflow. I. Barbosa, Maria Claudia *et all.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Dedico a Deus,
a minha família,
e ao meu marido.

Agradecimentos

A Deus pelo amparo nos momentos difíceis.

Aos amigos e parentes pela compreensão de minha ausência.

Aos colegas de trabalho que me apoiaram e incentivaram ao longo deste trabalho, em especial Carlos Rosa e Flávia Castro.

Aos colegas de turma da Geotecnia.

Aos funcionários do PEC, pelo apoio e paciência.

Ao pessoal do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da UNESP, em especial o Márcio Costa Alberto e o Elias Teramoto, pela permissão do uso dos seus trabalhos para o desenvolvimento deste estudo e pelo apoio técnico e treinamento no sistema *Modflow*.

Aos professores Maria Claudia e Márcio Souza pelo apoio, paciência e direcionamento do trabalho, mesmo nos momentos mais difíceis.

Resumo de Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO PARAMÉTRICO DO TRANSPORTE E REMEDIAÇÃO DE HPA EM SOLO COM O PROGRAMA MODFLOW

Márcia Bezerra Ferreira

Julho/2010

Orientadores: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Programa: Engenharia Civil

A simulação matemática é uma ferramenta muito útil para a previsão da evolução das concentrações dos poluentes, sendo capaz de traduzir as características de transporte e dispersão, contribuindo na definição de sistemas para a proteção de aquíferos. Dentre os poluentes orgânicos persistentes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) têm sido bastante estudados após a descoberta de milhares de áreas contaminadas em todo o mundo.

É interessante analisar criticamente a aplicação desta e outras ferramentas disponíveis comercialmente para fazer estas previsões, permitindo assim identificar o potencial e as limitações de cada modelo analisado. Para tanto, foi realizado um estudo paramétrico do transporte e remediação de HPA utilizando o sistema Modflow e o pacote MT3DMS. Os resultados das simulações se mostraram compatíveis com a teoria, indicando a sorção como o parâmetro mais importante para o entendimento do transporte de HPA nas águas subterrâneas. Para cenários cujo objetivo seja aumentar a transferência de massa para a fase dissolvida, como o bombeamento associado a outra técnica de remediação, o uso do modelo é simplificado visto que não é possível simular cenários multifásicos ou inserir variáveis importantes no modelo matemático de transporte.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PARAMETRIC STUDY OF TRANSPORT AND REMEDIATION OF PAH IN SOIL WITH THE PROGRAM MODFLOW

Márcia Bezerra Ferreira

July/2010

Advisors: Maria Claudia Barbosa

Márcio de Souza Soares de Almeida

Department: Civil Engineering

The mathematical simulation is a very useful tool for predicting the evolution of the concentrations of pollutants, being able to translate the characteristics of transport and dispersion, contributing to the definition of systems for the protection of aquifers. Among the persistent organic pollutants, the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) have been extensively studied after the discovery of thousands of contaminated areas around the world.

It is interesting to examine critically the use of commercially available tools to make these predictions and thus identifying the potential and limitations of each model. For this, a parametric study of transport and remediation of contamination by PAH using the system MODFLOW and MT3DMS was performed. The results of simulations proved compatible with the theory, indicating the sorption as the most important parameter for understanding the transport of PAHs in groundwater. However, for scenarios where the purpose is to increase mass transfer to the dissolved phase, such as pumping associate with other remediation technique, the use of the model is simplified due to system does not use multiphase scenarios nor insert important variables in the mathematical model of transport.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| SIMBOLOGIA..... | X |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 1 |
| 1.2 OBJETIVO | 3 |
| 1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 MOVIMENTO DE CONTAMINANTES NO SOLO | 5 |
| 2.2.1 Processos físicos..... | 6 |
| 2.2.1.1 Advecção..... | 7 |
| 2.2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica..... | 8 |
| 2.2.2 Processos bio-físico químicos | 9 |
| 2.2.2.1 Sorção..... | 11 |
| 2.2.2.2 Sorção de hidrocarbonetos..... | 12 |
| 2.2.2.3 Reversibilidade da Sorção..... | 14 |
| 2.2.2.4 Isotermas de Sorção..... | 15 |
| 2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO..... | 20 |
| 2.3 SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO ESCOAMENTO NA ZONA SATURADA E DO TRANSPORTE DE MASSA | 21 |
| 2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM O TRANSPORTE | 21 |
| 2.5 HPA..... | 23 |
| 2.5.1 HPA e meio ambiente..... | 27 |
| 2.5.2 Efeitos toxicológicos | 28 |
| 2.5.3 Propriedades físico-químicas dos HPA..... | 28 |
| 2.5.4 Migração dos HPA..... | 29 |
| 2.5.5 Volatilização de NAPL | 30 |
| 2.5.6 Degradação de HPA..... | 32 |
| 2.6 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM HPA..... | 36 |
| 2.6.1 Atenuação Natural Monitorada (MNA)..... | 37 |
| 2.6.2 Pump-and-Treat | 38 |
| 2.6.3 Oxidação Química In Situ | 40 |
| 2.7 SIMULAÇÃO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA UTILIZANDO O SISTEMA MODFLOW | 42 |
| 3 METODOLOGIA..... | 44 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.1 | ETAPAS ENVOLVIDAS NA SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO E TRANSPORTE DE MASSA | 44 |
| 3.1.1 | <i>Pacote computacional</i> | 45 |
| 3.1.2 | <i>Pacote de transporte de contaminantes</i> | 46 |
| 3.1.3 | <i>Modelo Matemático do pacote MT3D</i> | 47 |
| 3.2 | MODELO HIDROGEOLÓGICO CONCEITUAL | 49 |
| 3.2.1 | <i>Área de estudo</i> | 50 |
| 3.2.2 | <i>Caracterização geológico-hidrogeológica local</i> | 52 |
| 3.2.3 | <i>Modelo Hidrogeológico Conceitual</i> | 54 |
| 3.3 | CENÁRIOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES..... | 61 |
| 3.3.1 | <i>Seleção de Contaminante</i> | 61 |
| 3.3.2 | <i>Localização e quantificação da contaminação no modelo conceitual</i> | 62 |
| 4 | ESTUDO PARAMÉTRICO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO MT3D | 69 |
| 4.1 | DESCRIÇÃO DOS CENÁRIOS DE ATENUAÇÃO NATURAL | 70 |
| 4.2 | DESCRIÇÃO DOS CENÁRIOS DE PUMP-AND-TREAT | 74 |
| 4.3 | CENÁRIO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES UTILIZANDO ISOTERMA DE SORÇÃO NÃO LINEAR..... | 77 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 79 |
| 6. | CONCLUSÕES | 119 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 122 |
| | ANEXO 1: CENÁRIOS SEM SORÇÃO E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIO 1). | 133 |
| | ANEXO 2: CENÁRIOS COM SORÇÃO E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 2,3,4 E 5) | 141 |
| | ANEXO 3: CENÁRIOS SEM SORÇÃO E COM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 6,7, 8 E 9) | 165 |
| | ANEXO 4: CENÁRIOS COM SORÇÃO E COM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 10, 11, 12 E 13) | 197 |
| | ANEXO 5: CENÁRIOS COM SORÇÃO E COM BOMBEAMENTO (CENÁRIO 14, 15, 16 E 17) | 221 |
| | ANEXO 6: CENÁRIOS COM SORÇÃO UTILIZANDO A ISOTERMA DE LANGMUIR E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIO 18) | 234 |
| | ANEXO 7: PACOTES DE TRANPORTE DE FLUXO E CONTAMINAÇÃO | 240 |

SIMBOLOGIA

| Símbolo | Descrição | Página |
|-----------------|---|--------|
| v_x | Velocidade linear média | 7 |
| K | Condutividade hidráulica | 7 |
| n_e | Porosidade efetiva | 7 |
| dh/dl | Gradiente hidráulico | 7 |
| F_x | Fluxo de massa unidimensional | 8 |
| D | Coefficiente de dispersão hidrodinâmica | 8 |
| α | Coefficiente de mistura mecânica ou dispersividade | 8 |
| \underline{v} | Velocidade de percolação do fluido | 8 |
| D^* | Coefficiente de difusão molecular do soluto no meio | 8 |
| V_p | Volume percolado | 10 |
| V_v | Volume de vazios | 10 |
| R | Fator de Retardamento | 11 |
| K_{ow} | Coefficiente de partição octanol-água | 13 |
| K_{oc} | Coefficiente de partição no carbono orgânico | 13 |
| f_{oc} | Fração orgânica do solo | 13 |
| K_d | Função ou coefficiente de distribuição | 17 |
| C_s | Massa de substância sorvida na fase sólida por unidade de massa de sólidos seca | 17 |
| C_e | Concentração do soluto na solução | 17 |
| $Ke N$ | Constantes da Isoterma de Freundlich | 18 |
| α | Constante de adsorção relacionada à energia de ligação | 19 |
| β | Quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido pelo sólido | 19 |
| H | Constante de Henry | 30 |
| P | Pressão do Sistema | 31 |
| v_i | Velocidade linear de percolação de água no poro | 47 |
| q_s | Fluxo volumétrico de água por unidade de volume do aquífero | 47 |
| R_k | Termo de reação química | 47 |
| θ | Porosidade | 47 |
| λ | Constante de decaimento | 49 |
| K_{mobile} | Constante de decaimento da fase dissolvida | 70 |
| K_{sorbed} | Constante de decaimento da fase sorvida | 70 |
| $t_{1/2}$ | Tempo de meia-vida do material | 49 |
| K | Condutividade hidráulica | 58 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O tema poluição do solo vem, cada vez mais, se tornando motivo de preocupação para a sociedade e para as autoridades, devido não só aos aspectos de proteção à saúde pública e ao meio ambiente, mas também à publicidade dada aos relatos de episódios críticos de poluição por todo o mundo.

Nos diversos segmentos da indústria, incluindo a indústria de petróleo, o tratamento e disposição final de resíduos sólidos e a remediação dos locais contaminados têm despertado grande interesse dos profissionais de meio ambiente.

A expansão industrial, especialmente das indústrias petroquímicas e dos transportes ao longo do século XX, ocasionou um aumento da produção e utilização de produtos químicos e derivados de petróleo, o que por sua vez resultou no aumento da contaminação de um número significativo de locais com petróleo e seus derivados (CARDOSO, 2004).

Os maiores e mais danosos eventos poluidores usualmente envolvem derramamentos de petróleo ou pesados combustíveis de tanques, plataformas marítima, de navios ou embarcações, ou de poços ou de oleodutos danificados.

A composição de combustíveis presentes no solo e na água subterrânea de áreas impactadas pode variar ao longo do tempo. Isto ocorre porque os hidrocarbonetos do petróleo estão sujeitos à atuação de um conjunto de processos naturais que, combinados, influem na persistência, mobilidade e redução da massa dos contaminantes.

No caso de um derrame de petróleo ou derivados, todos os hidrocarbonetos são degradados simultaneamente, porém em diferentes velocidades. Os hidrocarbonetos n-alcenos, de baixa massa molar (C10 a C20), são metabolizados mais rapidamente, seguidos pelos iso-alcenos e n-alcenos de alta massa molar, oleofinas, monoaromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e, finalmente, por cicloalcenos, resinas e asfaltenos. Estudos realizados por WANG *et al.* (1998) revelaram diferenças entre os padrões de composição dos HPA em óleos, após processos de biodegradação em relação aos que sofreram intemperismo físico. Dentre os poluentes orgânicos, os HPA são considerados compostos biorefratários, relativamente imóveis no solo, tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

A remediação de solos contaminados por poluentes orgânicos persistentes como HPA tem sido bastante estudada após a descoberta de milhares de áreas contaminadas em

todo o mundo. Várias técnicas têm sido aplicadas, como biorremediação, oxidação química e *pump-and-treat* (acoplado a outras técnicas de remediação). A eficiência de cada técnica depende das características climáticas e físicas locais, além das condições da contaminação: tipo de evento, concentrações envolvidas, combinação com outros contaminantes orgânicos e inorgânicos, tempos de residência dos compostos no solo e água subterrânea, e outros fatores.

Para o planejamento e a gestão dos recursos hídricos subterrâneos e proteção de aquíferos, torna-se necessário o conhecimento de alguns parâmetros físicos e químicos para a previsão do fluxo e do transporte de contaminantes nas águas subterrâneas (BRANDAO, 2002).

Esta quantificação pode ser feita de diversas maneiras, incluindo medidas de campo, investigações geofísicas e modelagem matemática. As medidas de campo possuem altos custos e prazos longos, pois o movimento da água subterrânea é lento, podendo requerer vários anos para se caracterizar seu comportamento; os métodos geofísicos proporcionam rapidez e precisão na avaliação de grandes áreas com baixo custo. Já os modelos de transporte e fluxo são mais facilmente aplicáveis (BRANDAO, 2002).

A modelagem do transporte de contaminantes no Brasil também vem tomando vultosa proporção, principalmente em instituições de pesquisa e empresas de consultoria ambiental, na avaliação de problemas científicos específicos e para previsão da migração de poluentes nos aquíferos, respectivamente.

A simulação matemática é uma ferramenta muito útil para a previsão da evolução das concentrações dos poluentes, sendo capaz de traduzir as características de transporte e dispersão, contribuindo na definição de sistemas para a proteção de aquíferos (DUARTE *et al.*, 1999).

O estudo de viabilidade das técnicas de remediação envolve necessariamente a definição da pluma de contaminação por HPA na data das investigações e o uso de uma ferramenta numérica para representar esta pluma em qualquer tempo. A partir disto é possível fazer previsões no avanço da contaminação com o tempo para diferentes cenários com ou sem remediação. No caso de contaminação da água subterrânea, uma das ferramentas bastante utilizadas na prática para este fim é o programa Modflow®, distribuído comercialmente pela empresa Schlumberger Water Services, sediada em Waterloo, no Canadá.

É interessante analisar criticamente a aplicação desta e outras ferramentas disponíveis comercialmente para fazer estas previsões, permitindo assim identificar o potencial e as limitações de cada código analisado. Podem ser adotadas duas abordagens neste tipo de estudo: i) aplicar o modelo a uma situação real bem

investigada e comparar os resultados da previsão à condição observada diretamente através das investigações, e ii) realizar um estudo paramétrico para uma situação real ou idealizada, identificando os parâmetros e variáveis previstos pelo modelo e fazendo uma análise de sensibilidade no modelo em relação a estes parâmetros, e também identificando os parâmetros não incluídos no modelo e que podem ter um papel importante na situação real.

Estudos similares foram realizados por PALMA *et al* (2004 e 2005) e FANTINATTI NETO (2007).

1.2 Objetivo

A proposta da pesquisa é fazer a análise crítica da aplicação do programa Modflow para simular o avanço de uma frente de contaminação de um composto do grupo HPA em água subterrânea, utilizando a abordagem do estudo paramétrico.

Foram utilizados o programa “USGS Modular 3D Finite Difference Groundwater Flow Model” (Modflow) e o “Modular 3D Finite Difference Mass Transport Model” (MT3D) proposto por Zheng (1992), dentro do pacote Visual Modflow 2009.1 Premium.

Para evitar a necessidade de ajuste do modelo de fluxo foi utilizado um cenário hidrogeológico já conhecido e modelado por ALBERTO, M.C. (2005), sobre o qual foram simulados diferentes cenários de contaminação para um tempo de 5 a 20 anos, variando os parâmetros previstos nos modelos citados.

O cenário de contaminação não representa um cenário real, foi idealizado para permitir a avaliação do avanço de contaminação.

Os parâmetros principais a serem estudados são a constante de sorção e o tempo de meia-vida do contaminantes.

A análise crítica do programa Modflow será realizada com base nos resultados das simulações e resultados esperados pela teoria.

1.3 Organização da Dissertação

O capítulo dois apresenta a conceituação geral dos temas principais a serem estudados e debatidos neste trabalho: transporte de contaminantes no solo e água subterrânea, HPA e suas propriedades e remediação de hidrocarbonetos.

Os capítulos três e quatro apresentam as etapas necessárias para a realização das simulações de transporte da pluma de contaminação por estudo paramétrico.

O modelo hidrogeológico utilizado é apresentado no capítulo três.

Os cenários de contaminação simulados no modelo conceitual foram idealizados tendo com base parâmetros físico-químicos e *cases* da indústria do petróleo, ou seja, não foi utilizado um cenário de contaminação real neste trabalho. O capítulo quatro apresenta os cenários de contaminação propostos.

Ao final tem-se os capítulos cinco e seis que apresentam os resultados e discussão, e a conclusão do trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Movimento de contaminantes no solo

Para que se possa fazer a estimativa das áreas afetadas, ou a previsão do avanço de plumas de contaminação e a própria escolha do método de remediação, é necessário conhecer os fatores que influenciam o transporte dos contaminantes, como as condições do ambiente e as propriedades dos contaminantes em questão.

O solo é composto por um sistema de partículas sólidas que é diretamente dependente da composição química da rocha de origem, e seus poros são preenchidos por ar e/ou água (com ou sem dissolução de matéria), sendo assim caracterizado como um sistema multifásico (Lambe e Whitman, 1969).

O transporte dos poluentes no solo ocorre através das fases fluídas (ar e água), tornando estas fases fortemente influentes no transporte de poluentes no solo. A percolação da água no solo ocorre confinada em seus poros ocasionando fluxo quase sempre laminar, tornando-se turbulento nas discontinuidades ocorrentes nas argilas rijas ou rochas fraturadas.

Sabe-se que a variação espacial do fluxo de água no solo configura uma das maiores dificuldades para a formulação do problema do transporte de contaminantes. Ressalta-se que a formulação de meios homogêneos e isotrópicos, quando considerada, deve ser feita com cuidado, levando-se em consideração a escala e a magnitude do problema.

O transporte de massa no solo possui três fatores principais, quais são: o contaminante, o meio poroso e as condições ambientais.

No solo, esses contaminantes podem estar dissolvidos na água percolante, que é o principal agente transportador de substâncias no interior do solo.

A migração dos contaminantes através do meio poroso ocorre segundo mecanismos de transporte associados a processos físicos e bioquímicos. Os processos físico-químicos envolvem os fenômenos de advecção, difusão e dispersão, enquanto os químicos estão relacionados às interações que podem ocorrer entre solo e poluente em função das reações bioquímicas a que essas substâncias estão sujeitas, quando em contato com o solo. Na figura 2.1 podemos ver alguns fenômenos associados à migração de contaminantes através de meios porosos.

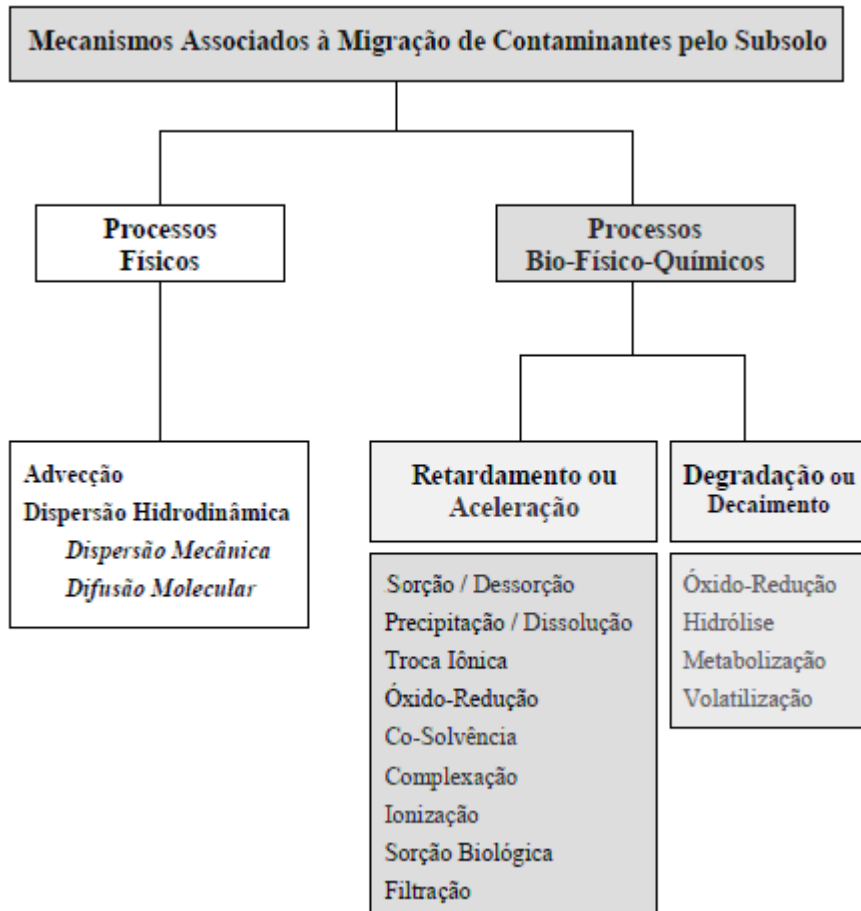


Figura 2.1 Mecanismos associados à migração de contaminantes no solo (THOME, 2005)

2.2.1 Processos físicos

Estudos sobre transporte de massa através de meios porosos foram alvos das pesquisas de BEAR (1972) e FREEZE e CHERRY (1979), os quais discutiram os diferentes processos envolvidos no transporte.

O montante de soluto que pode ser transportado é função de sua concentração na água subterrânea e do fluxo de água subterrânea.

Quando a substância é transportada devido ao fluxo do fluido no qual ela está dissolvida ou em suspensão coloidal, movendo-se na direção das linhas de fluxo, diz-se que o mecanismo de transporte associado é a advecção. Assim, este fluido que se

move com certa velocidade acaba por transportar o contaminante consigo (BEAR, 1972).

Na prática, no entanto, o soluto tende a se espalhar, afastando-se da trajetória prevista quando considerada apenas a advecção. O mecanismo responsável pelo espalhamento do poluente no meio poroso é conhecido como dispersão hidrodinâmica (BEAR, 1972).

Na advecção, a frente de contaminação formada avança com a mesma velocidade do fluido percolante, sem alterar sua concentração na solução. A advecção quando associada à dispersão hidrodinâmica, acarreta o transporte dos íons e moléculas na direção das linhas de fluxo ou perpendicular a estas, uns com velocidades maiores e outros com velocidades menores do que a velocidade de percolação. Como consequência, ocorre o espalhamento e a diluição da solução, o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação avança mais rapidamente (FREEZE e CHERRY, 1979). A difusão molecular e a dispersão mecânica têm seus efeitos combinados para compor o mecanismo da dispersão hidrodinâmica.

A dispersão mecânica está associada à diferença de velocidade causada pelo atrito em canais individuais, dimensão dos canais e tortuosidade.

Difusão é o processo de transporte molecular em que o movimento do soluto se dá de áreas de mais altas concentrações para áreas de concentrações mais baixas.

No entanto, há situações em que um desses processos pode predominar em relação ao outro. Essas situações estão associadas à velocidade de percolação do fluido no meio.

2.2.1.1 Advecção

A velocidade de transporte é função da velocidade de Darcy. Para um fluxo unidimensional normal a uma área de uma seção transversal do poro médio, a grandeza do fluxo de água é igual à velocidade média linear vezes a porosidade efetiva. A velocidade média linear, v_x , é a taxa com que o fluxo de água atravessa a área da seção transversal do espaço efetivo do poro (FETTER, 1999).

$$v_x = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl} \quad (2.1)$$

Onde

V_x velocidade linear média (LT^{-1})

K condutividade hidráulica (LT^{-1})

n_e porosidade efetiva

dh/dl gradiente hidráulico (L/L)

h carga hidráulica (L)

l altura (L)

O fluxo de massa unidimensional devido à advecção é igual ao fluxo de água vezes a concentração do sólido dissolvido e é dada pela equação (FETTER, 1999):

$$F_x = v_x n_e C \quad (2.2)$$

A equação de transporte advectivo unidimensional é (FETTER, 1999):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

2.2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica pode ser avaliada através do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) definido como a soma das duas parcelas que compõem esse mecanismo, a dispersão mecânica (αv) e a difusão molecular (D^*), conforme a equação 2.4 (FREEZE e CHERRY, 1979).

$$D = \alpha v + D^* \quad (2.4)$$

Onde

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 T^{-1}$]

α = coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade [L];

v = velocidade de percolação do fluido [$L T^{-1}$]

D^* = coeficiente de difusão molecular do soluto no meio [$L^2 T^{-1}$]

O parâmetro α é uma propriedade característica do meio poroso, enquanto D^* é propriedade da substância e do meio (FREEZE e CHERRY, 1979).

No entanto, há situações em que um desses processos, a mistura mecânica e a difusão, podem predominar em relação ao outro. Essas situações estão associadas à velocidade de percolação do fluido no meio.

Para velocidades de fluxo baixas, os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal são quase iguais (FREEZE e CHERRY, 1979).

Além dos processos físicos descritos, também podem ocorrer reações químicas entre o solo e os contaminantes dissolvidos, ocasionando a alteração da concentração da solução percolante. A seguir são descritas as principais reações químicas associadas aos processos de interação solo-polvente.

2.2.2 Processos bio-físico químicos

Segundo FREEZE e CHERRY, 1979, as diversas reações químicas e bioquímicas capazes de provocar a mudança da concentração do soluto no fluido percolante podem ser agrupadas em seis categorias: adsorção-dessorção, dissolução-precipitação, ácido-base, oxidação-redução, complexação e síntese microbiana. Essas reações químicas, associadas aos processos de interação solo-polvente, podem ocorrer inteiramente na fase líquida ou provocar a transferência do soluto desta para a fase sólida do solo, e vice-versa, ou ainda para a fase gasosa no caso da zona não saturada.

RUBIN (1983) listou seis diferentes classes de reações químicas que podem ocorrer no transporte de contaminantes (figura 2.2). Em primeiro nível tem-se reações rápidas e reversíveis e reações mais lentas e irreversíveis. A velocidade é relativa ao fluxo de água subterrânea. Cada reação desta pode ser homogênea ou heterogênea. As reações homogêneas envolvem uma fase, a fase dissolvida, e a heterogênea envolve a fase dissolvida e a fase sólida. As reações heterogêneas podem ser superficiais (como adsorção de um composto orgânico neutro e troca iônica) ou reações químicas clássicas como a precipitação e dissolução (FETTER, 1999)

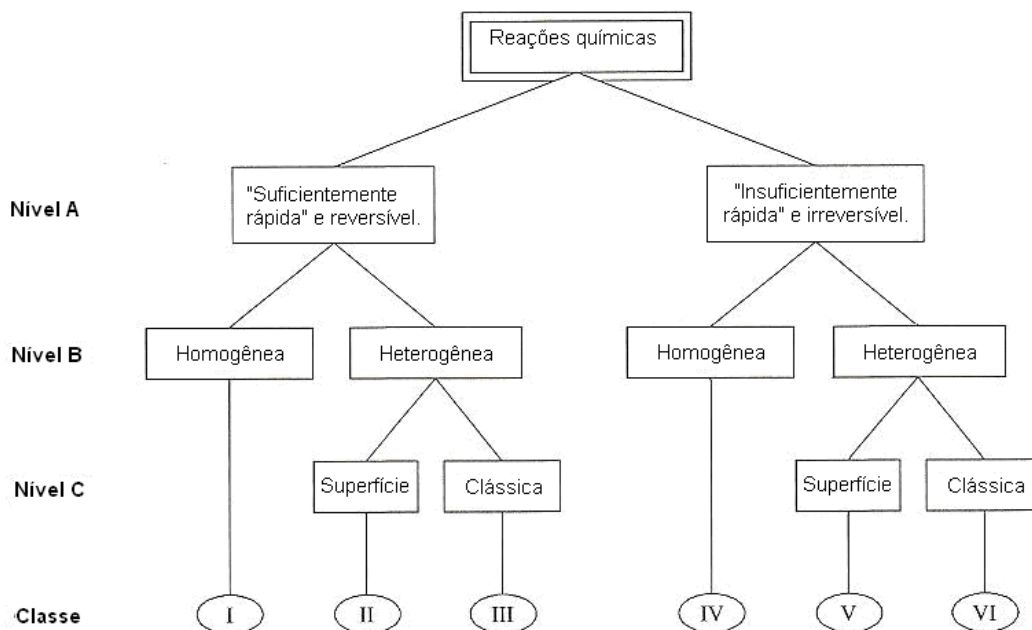


Figura 2.2: Classificação usual de reações químicas em análises de transporte de solutos (adaptado J. RUBIN, 1983)

Durante o fluxo, a transferência da massa do soluto da solução para a matriz sólida do solo, onde fica retido, implica na redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido percolante.

Esse fenômeno pode ser ilustrado na Curva Característica do Transporte. O gráfico da distribuição da concentração no tempo, onde C é a concentração final e C_0 é a concentração inicial, corresponde ao gráfico obtido da relação entre a concentração relativa, em função da razão entre o volume percolado (V_p) e o volume de vazios (V_v) da amostra conforme mostra a figura 2.3 seguir.

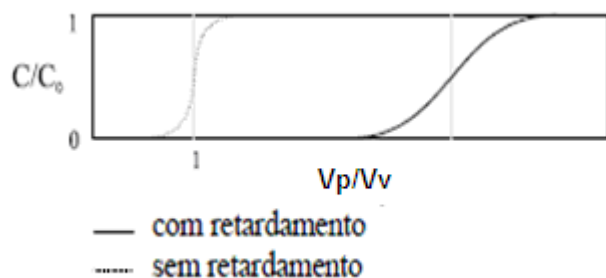


Figura 2.3: Curva Característica do Transporte incluindo o efeito do retardamento da frente de contaminação (FREEZE e CHERRY, 1979; BORGES, 1996).

A grandeza utilizada para avaliar essa capacidade de retenção do solo é o Fator de Retardamento - R, que é uma característica própria de um determinado solo em relação a uma determinada substância. Este inclui os processos de adsorção e precipitação, e pode variar de acordo com alguns fatores como a atividade do solo, concentração inicial da substância na solução, concentração de outras substâncias presentes na solução, pH da solução, temperatura e velocidade de percolação, entre outros.

O Fator de Retardamento é definido pela razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação ($R = v / v_c$) (FREEZE e CHERRY, 1979).

Para este trabalho os processos de interação que serão estudados são a sorção e a biodegradação.

2.2.2.1 Sorção

Os processos de interação entre o solo e o contaminante que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação deste no solo, pela sua transferência do fluido para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção, termo que não leva em consideração a natureza do processo (HASSETT *et al*, 1989).

Os processos de sorção incluem adsorção, quimissorção (adsorção química), absorção, e troca iônica (FETTER, 1999)

A adsorção é o processo segundo o qual o soluto adere às superfícies das partículas do solo, especialmente argilominerais e matéria orgânica, devido a forças de atração decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies dessas partículas, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomórfica) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (FREEZE e CHERRY, 1979).

As ligações formadas são resultado de forças de curta distância de atuação, como forças de Van der Waals, ou forças de longa distância de atuação, como forças eletrostáticas (HASSETT *et al*, 1989; YONG *et. al.*, 1992).

A adsorção de uma substância a partir de uma solução sempre envolve competição com o solvente e com outras substâncias presentes na solução pelas regiões de adsorção (SHAW, 1992). Estas trocas são parcialmente reversíveis, dependendo de ciclos de saturação ou variações no pH da solução. A adsorção é o principal

mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (LAGREGA *et al.*, 1994).

A absorção ocorre quando o contaminante pode difundir dentro do próprio sólido da matriz porosa, sendo um fenômeno volumétrico. Incide lentamente, geralmente quando substâncias orgânicas retidas pelas forças moleculares de Van der Waals (de atração coesiva ou adesiva) se dissolvem através de colóides orgânicos presos na superfície do mineral. É observada uma proporção entre a massa absorvida pelo volume de matéria orgânica e a concentração de equilíbrio na água em contato com o solo, sendo geralmente linear até a saturação.

Na absorção, a matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água, de modo análogo ao octanol.

A principal característica que distingue a absorção da adsorção é que a absorção é um fenômeno em que uma substância permeia o volume de outra (por exemplo, uma esponja absorve água), enquanto a adsorção é um fenômeno de superfície.

Quimissorção é um fenômeno de adsorção química.

Para os estudos de transporte de massa estes fenômenos são todos denominados de forma generalista como sorção.

Na prática a importância da sorção é a remoção do soluto da solução. O processo em que um contaminante, que estava presente na solução, passa a ficar distribuído entre a solução e a fase sólida, é chamado partição.

A sorção é determinada experimentalmente por mensuração do quanto de soluto pode ser sorvido por um sedimento, solo ou tipo de rocha.

2.2.2.2 Sorção de hidrocarbonetos

Muitos compostos orgânicos dissolvidos na água subterrânea podem ser sorvidos na superfície do sólido pelo efeito conhecido como efeito hidrofóbico ou sorção hidrofóbica (ROY e GRIFFIN, 1985).

A sorção hidrofóbica é um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas (especialmente compostos orgânicos apolares) na matéria orgânica do solo. É caracterizado pelo processo de partição, i. e., distribuição da substância entre duas fases (no caso, a solução e a matéria orgânica do solo) por dissolução exclusivamente (HASSETT *et al.*, 1989; LAGREGA *et al.*, 1994).

Os compostos orgânicos, por terem mais afinidade com um solvente orgânico, passam da fase aquosa para a fase orgânica (é solubilizado na fase orgânica). Quanto menos

polar for o composto, maior será sua tendência a ser particionado na fase orgânica, também chamada fase hidrofóbica, a partir da água, que é um solvente polar (MINGELGRIN *et al*, 1983). Equivalentemente, compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica. A partição é diferenciada da adsorção pela distribuição homogênea do material sorvido ao longo do volume total da fase hidrofóbica (CHIOU, 1989). A partição é quantificada por meio do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que é uma medida da tendência de uma substância a se dissolver preferencialmente na água ou em um solvente orgânico (octanol).

$$K_{ow} = C_{octanol} / C_{água} \quad (2.5)$$

$C_{octanol}$: concentração da substância dissolvida no octanol (M/L^3)

$C_{água}$: concentração da substância dissolvida na água (M/L^3)

Quanto maior for este coeficiente, maior é a tendência da substância se dissolver no solvente orgânico. Em outras palavras, este coeficiente é uma medida do quão hidrofóbico é o composto. (FETTER, 1993).

O coeficiente K_{ow} é correlacionado com o grau de solubilidade na água (S_w) para muitos compostos orgânicos. Em geral, hidrocarbonetos têm baixa solubilidade em água e apresentam altos valores de K_{ow} . Substâncias que sofrem ionização ou que se associam em solução podem apresentar valores muito baixos de K_{ow} , ou seja, valores não esperados para hidrocarbonetos.

Da mesma maneira, podem-se definir coeficientes de partição no carbono orgânico (K_{oc}) ou na matéria orgânica do solo (K_{om}).

A partição do soluto orgânico na superfície do mineral ou carbono orgânico do solo ou aquífero é quase que exclusivamente devido à fração orgânica do solo, f_{oc} , caso ela constitua pelo menos 1% do solo ou aquífero em base de massa seca (Karickhoff, Brown, e Scott, 1979). Sob estas circunstâncias o coeficiente de partição com a respectiva fração orgânica, K_{oc} , pode ser definida:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2.6)$$

Onde K_d é a função de distribuição em L^3/M , uma medida da partição do contaminante entre as fases sólida e líquida do sistema conforme item 2.2.2.4 adiante. K_{oc} é o

coeficiente de partição no carbono orgânico em L^3/M e f_{oc} é a fração orgânica do solo em percentual.

Há um nível crítico do carbono orgânico presente no solo ou aquífero para o qual a sorção na matéria orgânica é igual à sorção na matéria mineral. Abaixo deste nível crítico, f^*_{oc} , as moléculas orgânicas serão sorvidas primeiramente na superfície do mineral.

Os solos ou aquíferos com baixos valores de carbono orgânico podem reter compostos orgânicos com altos valores de K_{ow} , mas não conseguem reter aqueles com baixos valores de K_{ow} .

Naturalmente, a habilidade do solo em reter substâncias é limitada. Assim sendo, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, diz-se que o solo atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (YONG *et al.*, 1992).

2.2.2.3 Reversibilidade da Sorção

A fração adsorvida no solo pode envolver duas componentes, uma reversível e outra resistente. Isto significa que, embora para muitas substâncias orgânicas a sorção seja considerada um processo reversível, a liberação de compostos poucos solúveis pode não ser completa em um período de tempo limitado (SILVA *et al.*, 2004).

Mesmo em casos relatados como reversíveis, com o passar do tempo é comum que as moléculas sorvidas possam migrar para regiões menos acessíveis nas partículas, dificultando ou impedindo a dessorção. Este fenômeno é traduzido por uma histerese, ou não singularidade (PIGNATELLO, 1989) nas isotermas de sorção, e assim como a sorção pode consistir de uma fase rápida e outra lenta, a dessorção também possui um sistema bifásico similar.

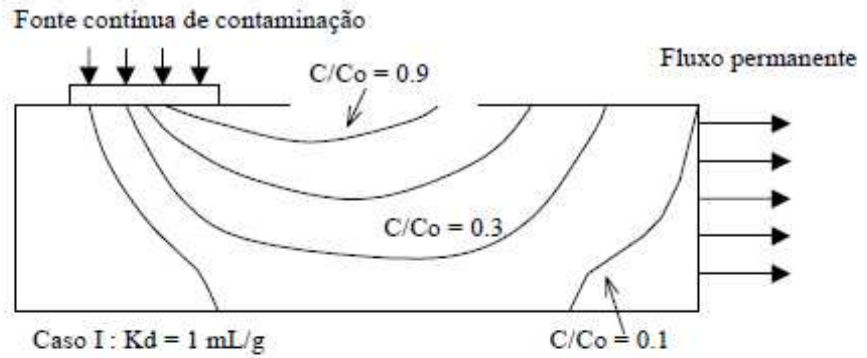
Entre reações resistentes e irreversíveis existe uma grande disparidade. O termo resistente está relacionado a compostos que não sofreram a dessorção durante o tempo em que a reação foi observada, já o termo irreversível define a fração que não retorna à sua forma inicial. Isto ocorre geralmente quando os compostos são submetidos a transformações químicas ou biológicas.

2.2.2.4 Isotermas de Sorção

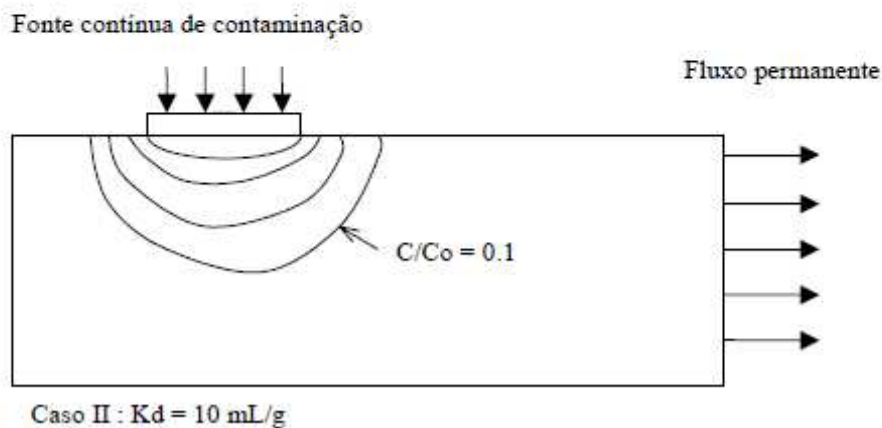
As isotermas são modelos que pretendem traduzir as relações de sorção entre solos e substâncias de maneira geral sob condição de temperatura constante. Naturalmente, as constantes de cada um destes modelos variam de acordo com o solo, a substância em questão, e as condições ambientais. Para se determinar os valores destas constantes, faz-se necessária a realização de ensaios. Evidentemente, estes valores só se aplicam nas condições em que foram realizados tais ensaios que, geralmente, não são uma representação fiel das encontradas no campo. Por esta razão, as isotermas devem ser usadas apenas como uma representação qualitativa da situação que ocorre no campo (BORGES, 1996).

Generalizando os fenômenos, a sorção é, geralmente, quantificada através da função de distribuição (K_d). Esta é uma medida da partição do contaminante entre as fases sólida e líquida do sistema. A quantidade de soluto sorvida pelos sólidos é comumente uma função da sua concentração na solução (FREEZE e CHERRY, 1979).

O coeficiente de distribuição, K_d , é um dos parâmetros mais importantes usado para estimar a migração de plumas de contaminação em solos. Sua influência na migração de contaminantes, para um mesmo intervalo de tempo, pode ser ilustrada através das figuras 2.4 a e b.



(a)



(b)

Figura 2.4: Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: (a) $K_d = 1 \text{ mL/g}$; (b) $K_d = 10 \text{ mL/g}$ (COSTA, P. O. S., 2002)

Quando o coeficiente K_d assume valores baixos, indica que a sorção, na situação, é baixa, conforme visto na figura 2.4a, em que se tem um maior avanço da pluma de contaminação.

Já na situação da figura 2.4b, para um valor de K_d dez vezes maior, uma parcela bem mais significativa da massa do contaminante fica retida na fase sólida do meio, fazendo com que a pluma se desloque mais lentamente, atingindo apenas regiões próximas à fonte. Dessa forma, pode se avaliar o efeito do retardamento na mobilidade do contaminante, causado pelas reações de sorção.

A função ou coeficiente de distribuição e o fator de retardamento podem ser estimados através da análise das isotermas, curvas obtidas a partir de ensaios de equilíbrio em lote que, por sua vez, consistem na agitação de misturas compostas por uma porção de solo e uma solução contendo um contaminante numa concentração inicial conhecida.

A relação entre a massa sorvida por unidade de massa de sólidos seca (C_s) e a concentração da substância que permanece em solução (C_e), depois de atingido o equilíbrio, pode ser representada graficamente, dando origem a curvas conhecidas como Isotermas de Sorção, conforme apresentada na figura 2.5 e equação 2.7.

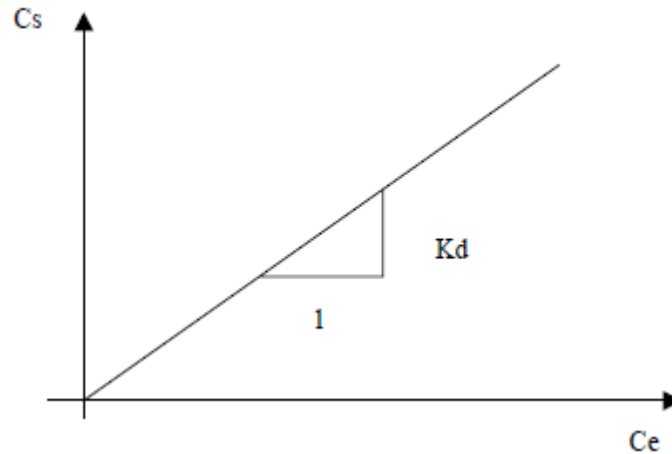


Figura 2.5: Isoterma Linear de Sorção

$$C_s = K_d \times C_e \quad (2.7)$$

Onde:

C_s = massa de substância sorvida na fase sólida por unidade de massa seca de sólidos do meio poroso (MM^{-1})

C_e = concentração do soluto na solução em equilíbrio com a massa sorvida (ML^{-3})

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

Há duas limitações do modelo de sorção linear representado na figura 2.5. Uma é que o modelo não limita a quantidade de soluto que pode ser sorvido no sólido, como se este tivesse uma capacidade infinita de sorção. A outra é que em casos onde há poucos dados para plotar no gráfico deste tipo poderemos ter uma interpretação equivocada da relação linear. Entretanto se todos os dados forem incluídos, poderá ser observado que a isoterma de sorção não será linear em toda a sua extensão (FETTER, 1999).

Nem sempre as curvas obtidas (isotermas) são lineares. A fim de melhor ajustar a curva obtida experimentalmente em cada caso, foram desenvolvidas diversas equações. As mais frequentemente utilizadas são as de Freundlich e de Langmuir (ELBACHA, 1989). Na verdade, as isotermas lineares correspondem a um caso especial da Isoterma de Freundlich.

Na isoterma de Freundlich os resultados do ensaio de equilíbrio em lote são plotados em um gráfico de escala logarítmica dupla. Solutos com concentrações baixas ou moderadas apresentam uma relação linear numa extensa faixa de concentrações (FREEZE e CHERRY, 1979). A isoterma de Freundlich linearizada é apresentada na figura 2.6.

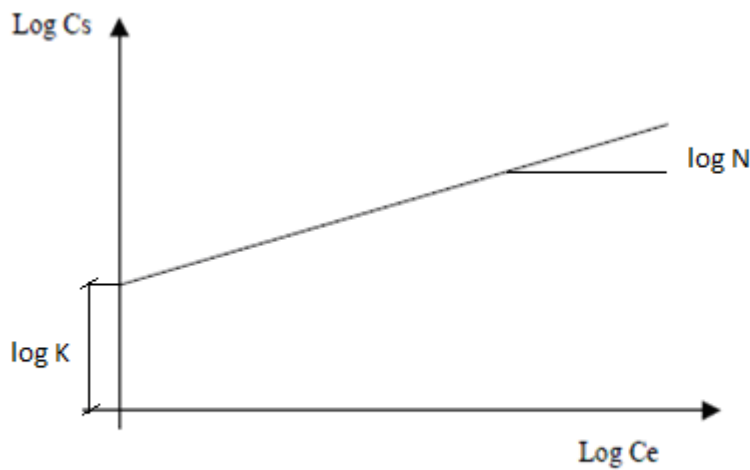


Figura 2.6: Apresentação gráfica linear da Isoterma de Freundlich

Essa relação pode ser expressa pela equação 2.8:

$$\log C_s = \log K + N \log C_e \quad (2.8)$$

Onde;

C_s = massa de substância sorvida na fase sólida por unidade de massa seca de sólidos do meio poroso (MM^{-1})

C_e = concentração do soluto na solução em equilíbrio com a massa sorvida (ML^{-3})

K e N = são constantes que dependem do soluto, natureza do meio poroso e condições do ambiente (FREEZE e CHERRY, 1979).

A isoterma de Freundlich, mesmo sendo restrita aos casos em que as reações forem rápidas, em relação à velocidade de fluxo, e reversíveis, é largamente utilizada, pois a maioria dos casos de transporte de poluentes enquadra-se nestas hipóteses (FREEZE e CHERRY, 1979). Teoricamente a Isoterma de Freundlich, assim como a isoterma linear, não apresenta um limite da quantidade de soluto a ser sorvido

A isoterma de Langmuir baseia-se na hipótese de que a sorção se resume a uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas, sendo as forças atrativas desenvolvidas entre o solvente e o sorvido, essencialmente de curta duração (BORGES, 1996). O desenvolvimento foi feito na concepção de que a superfície do sólido tem possui um número finito de sítios de sorção. (FETTER, 1999).

A figura 2.7 mostra o aspecto de uma isoterma de Langmuir traçada em um gráfico C_s vs C_e .

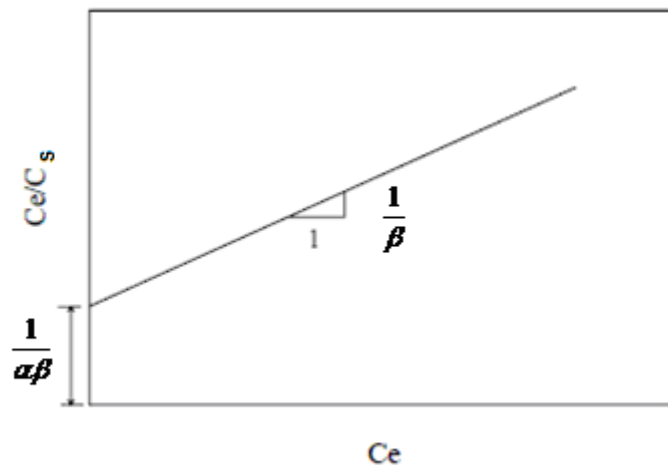


Figura 2.7: Gráfico da Isoterma de Langmuir

A expressão matemática linearizada correspondente à isoterma de Langmuir é representada na equação 2.9.

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{C_e}{\beta} \quad (2.9)$$

Onde,

α =constante de adsorção relacionada à energia de ligação (L^3M^{-1})

β =quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido pelo sólido (MM^{-1})

2.2 Modelagem matemática do transporte de contaminantes no solo

Os processos que envolvem o transporte de contaminantes em meios porosos podem ser representados matematicamente através de equações diferenciais desenvolvidas com base na conservação da massa do soluto na solução percolante. A análise da variação da concentração do soluto é feita considerando-se o fluxo do soluto através de um volume elementar de solo (figura 2.8), e a equação do transporte é obtida, então, a partir do balanço de massa, tal como representado na figura 2.8:

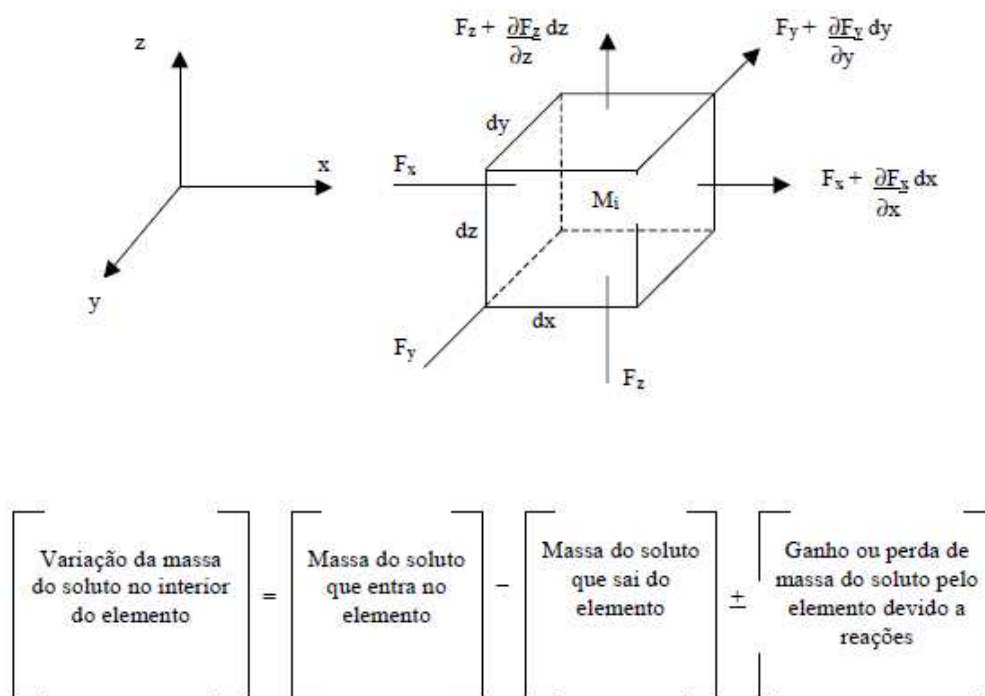


Figura 2.8: Lei da conservação de massa para o volume elementar de solo (adaptado de FREEZE e CHERRY, 1979)

O fluxo do soluto para dentro e para fora do volume elementar é regido pelos fenômenos da advecção e da dispersão hidrodinâmica, descritos no item 2.1. A perda ou ganho de massa do soluto pelo elemento pode ocorrer como resultado das interações entre o solo e o soluto (reações químicas ou bioquímicas), ou ainda devido ao decaimento radiativo (FREEZE e CHERRY, 1979).

2.3 Solução das Equações do Escoamento na Zona Saturada e do Transporte de Massa

Existem várias soluções analíticas para as formas mais simples da equação do transporte. No entanto, na maioria das situações de campo, análises bi ou tri-dimensionais são necessárias, além das velocidades não serem uniformes e as dispersividades variarem no espaço. Para essas condições métodos numéricos devem ser utilizados para obter-se a solução (FREEZE e CHERRY, 1979).

Os métodos analíticos envolvem a solução das equações diferenciais usando cálculos baseados em condições de contorno e condição inicial. Sua utilização é limitada a geometrias simples e em geral requer que o aquífero seja homogêneo. O método é prático, pode ser resolvido com o cálculo e tabelas de função erro ou até mesmo à mão em alguns casos.

Métodos numéricos são mais abrangentes do que soluções analíticas visto que aquíferos de qualquer outra geometria podem ser analisados e aquíferos heterogêneos podem ser aproximados. Entretanto, pode haver outros problemas no modelo, como erros numéricos que podem apresentar excessos na frente de contaminação ou plumas inexistentes. Os modelos numéricos existentes utilizam métodos de diferenças finitas ou métodos de elementos finitos para a resolução das equações diferenciais.

As condições de contorno especificam as interações entre a área de estudo e o meio onde ela se encontra.

Há três tipos de condição de contorno para o transporte de massa, e para cada condição de contorno existe uma solução em forma de equação estabelecida.

Existem três modelos de condição de contorno (ALBERTO, M.C., 2005):

- Tipo I Condição de Dirichlet: Contorno de Carga Hidráulica Especificada.
- Tipo II Condição de Neumann: Condição de Contorno de Fluxo Especificado.
- Tipo III Condição de Cauchy: Condição de Fluxo Dependente da Carga Hidráulica.

2.4 Fatores que influenciam o transporte

À medida que ocorre o transporte de contaminantes no solo, diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao próprio solo e às condições ambiente, influenciam o processo de migração e retenção.

As características básicas do contaminante que influenciam no transporte são a densidade, concentração, polaridade, solubilidade, co-solvência, volatilidade, pressão de vapor, pH, potencial iônico, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), teor e finura de sólidos em suspensão e a toxidez (MONCADA, 2004).

Quanto ao meio poroso por onde ocorrerá o transporte, destacam-se o teor e o tipo de matéria orgânica, a distribuição granulométrica, a mineralogia e o teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca catiônica e o grau de saturação (MONCADA, 2004).

Outro fator que afeta o transporte de contaminantes é a velocidade de percolação. O aumento da velocidade de percolação causa uma redução no retardamento, pois o tempo disponível para que os processos de transferência ocorram é menor. Como estes processos não são instantâneos, se a velocidade for relativamente alta, o sistema não atinge o equilíbrio e a substância pode não ser retida, resultando em um avanço da frente de contaminação mais rápido do que o previsto (FREEZE e CHERRY, 1979; BORGES, 1996).

De maneira geral, o fator de retardamento tende a aumentar à medida que diminui a concentração inicial da substância (CAMPOS, T. M. P., 1991).

Além da velocidade, variações de temperatura podem ter grande influência no transporte, promovendo alteração da permeabilidade, da velocidade dos processos de transferência e da solubilidade de substâncias, além de propiciar a ocorrência de reações que não se processam a temperatura ambiente. A alteração na permeabilidade se deve basicamente à variação da viscosidade da água, pois seu peso específico e a permeabilidade intrínseca do solo são usualmente menos afetados por variações de temperatura. Como a viscosidade da água decresce com o aumento da temperatura, o valor da permeabilidade aumenta, aumentando a velocidade de percolação e, conseqüentemente, diminuindo o retardamento.

Como a solubilidade é função da temperatura, uma redução na temperatura causa diminuição do grau de solubilidade, o que tende a aumentar a sorção e pode causar precipitação do soluto, aumentando o retardamento (ELBACHA, 1989).

Também o pH da solução percolante pode ter diversos efeitos no transporte, ocasionando, entre outros, a modificação da capacidade de troca catiônica e a precipitação de compostos (por meio de reações de ácido-base), além da dissolução de componentes do solo (BORGES, 1996).

Geralmente a capacidade de troca catiônica diminui com a diminuição do pH da solução do meio. Tal fato pode ser atribuído à alta concentração do íon H⁺, que é mais resistente à substituição por outros cátions.

Como a troca iônica é, em geral, o principal mecanismo de adsorção, é natural que a capacidade de adsorção dos solos seja também influenciada pelo pH da solução do meio.

2.5 HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma família de compostos orgânicos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados, podendo haver ou não substituição. Estes hidrocarbonetos são provenientes da pirólise ou combustão incompleta da matéria orgânica. No meio ambiente eles existem como compostos tendo de dois a sete anéis condensados.

Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

Ao longo dos últimos 20 anos houve aumento no interesse pela contaminação do meio ambiente por HPA devido às suas características de resistência à biodegradação microbológica, persistência (POP, poluentes orgânicos persistentes) e porque vários desses compostos apresentam natureza tóxica, mutagênica e carcinogênica. Vários HPA são considerados poluentes para o meio ambiente por afetarem o habitat da flora e fauna, resultando na acumulação de elementos tóxicos nas cadeias alimentares e, em alguns casos, sérios problemas de saúde e defeitos genéticos em humanos.

A Environmental Protection Agency (EPA) dos EUA estabeleceu uma lista de 16 HPA considerados prioritários para monitoramento ambiental, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência (Tabela 2.1). (BROWN *et al.*, 1978; KENNISH, 2002).

Na figura 2.9 se encontram as estruturas químicas destes 16 HPA principais.

Tabela 2.1. Fórmula estrutural e algumas propriedades dos 16 HPA prioritários (BROWN *et al.*, 1978; KENNISH, 2002), adaptado (- não carcinogênico; ± fracamente carcinogênico; ++ muito carcinogênico. +++)

| HPA | Nº de anéis | PF ⁽¹⁾ (°C) | PE ⁽²⁾ (°C) | Solubilidade em água (mg L ⁻¹) | Pressão de vapor (torr a 20°C) | Densidade relativa | Atividade Carcinogênica |
|---------------------------|-------------|------------------------|------------------------|--|--------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 1 Naftaleno | 2 | 80 | 218 | 30 | 4,9x10 ⁻² | 1,030 | - |
| 2 Acenaftileno | 3 | 92 | 265 | 3,93 | 2,9x10 ⁻² | 0,890 | - |
| 3 Acenafteno | 3 | 96 | 279 | 3,47 | 2,0x10 ⁻² | 1,190 | - |
| 4 Fluoreno | 3 | 16 | 293 | 1,98 | 1,3x10 ⁻² | 1,202 | - |
| 5 Fenantreno | 3 | 101 | 340 | 1,29 | 6,8x10 ⁻⁴ | 1,030 | - |
| 6 Antraceno | 3 | 216 | 340 | 7x10 ⁻² | 1,9x10 ⁻⁴ | 1,283 | - |
| 7 Fluoranteno | 4 | 11 | 375 | 2,6x10 ⁻¹ | 6,0x10 ⁻⁶ | 1,252 | - |
| 8 Pireno | 4 | 149 | 360 | 1,4x10 ⁻¹ | 6,8x10 ⁻⁷ | 1,271 | - |
| 9 Benzo(a) antraceno | 4 | 158 | 400 | 1,4x10 ⁻² | 5,0x10 ⁻⁹ | 1,254 | + |
| 10 Criseno | 4 | 255 | 448 | 2x10 ⁻³ | 6,3x10 ⁻⁷ | 1,274 | ± |
| 11 Benzo(b) fluoranteno | 5 | 167 | 480 | 1,2x10 ⁻³ | 5,0x10 ⁻⁷ | - | ++ |
| 12 Benzo(k) fluoranteno | 5 | 217 | 480 | 5,5x10 ⁻⁴ | 5,0x10 ⁻⁷ | - | - |
| 13 Benzo(a) pireno | 5 | 179 | 496 | 3,8x10 ⁻³ | 5,0x10 ⁻⁷ | - | +++ |
| 14 Indeno(1,2,3,cd)pireno | 6 | 163 | 536 | 6,2x10 ⁻² | 1,0x10 ⁻¹⁰ | - | + |
| 15 Dibenzo(a,h) antraceno | 6 | 262 | 524 | 5,0x10 ⁻³ | 1,0x10 ⁻¹⁰ | 1,280 | +++ |
| 16 Benzo(g,h,i) perileno | 6 | 222 | 545 | 2,6x10 ⁻⁴ | 1,0x10 ⁻¹⁰ | - | - |

PF: Ponto de Fusão

PE: Ponto de Ebulição

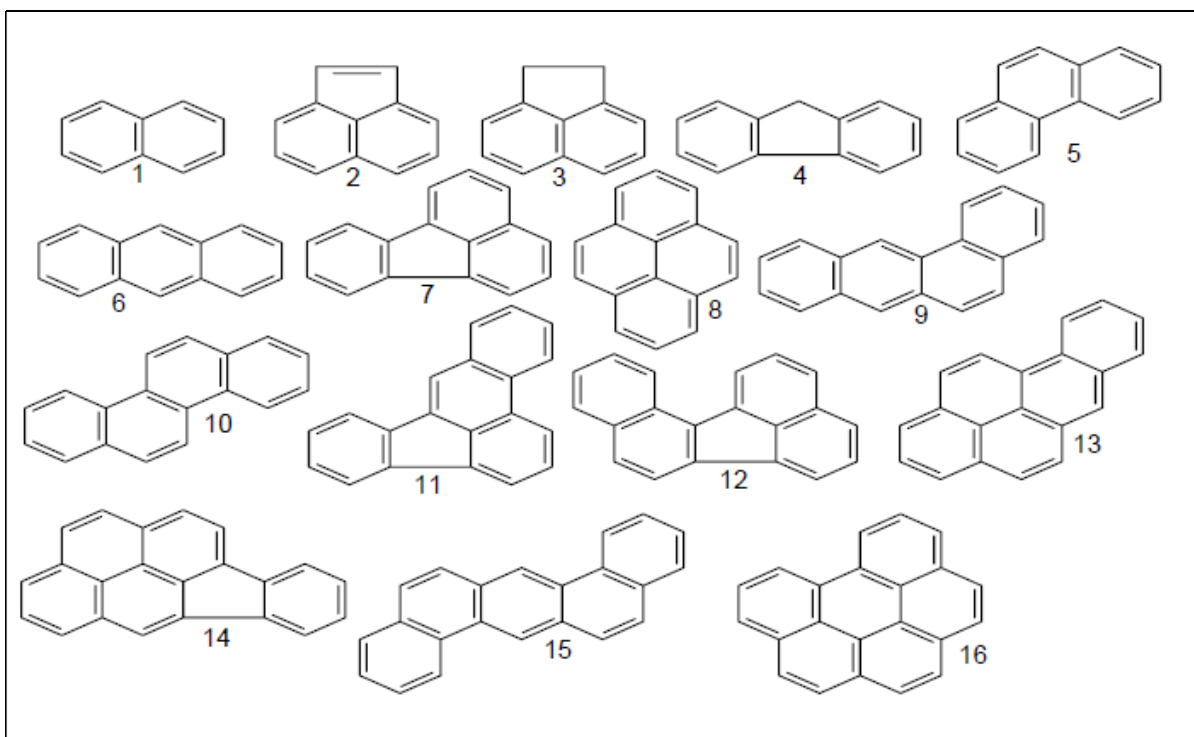


Figura 2.9: Fórmula estrutural dos 16 HPA prioritários (BROWN *et al.*, 1978; KENNISH, 2002)

HPA são emitidos por fontes naturais, biogênica (vulcões, por exemplo) ou antropogênicas (derramamento de petróleo, queima de combustíveis, resíduos industriais, etc.) (LOPES *et al.*, 1996). Muitos processos térmicos dão origem a essas substâncias.

A contribuição das fontes naturais é muito limitada restringindo-se, praticamente, à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas.

As fontes antropogênicas representam o principal processo de produção de HPA e dizem respeito à pirólise, operações de transporte e refinação do petróleo, incineração de resíduos domésticos e industriais, queimas de matéria orgânica de campos e florestas, geração de energia via queima de combustíveis fósseis, emissão de motores de veículos (particularmente a diesel), e incêndios.

Os HPA de origem antropogênica podem dividir-se em hidrocarbonetos de origem pirolítica (queima de florestas e queima incompleta de combustíveis fósseis e derivados) e hidrocarbonetos de origem petrolífera (petróleo e derivados). Os HPA pirolíticos comparados aos HPA petrolíferos caracterizam-se pela baixa solubilidade na água, por ter um baixo grau de alquilação, e são caracterizados pela predominância de HPA com 4 e 5 anéis não alquilados. Os HPA pirolíticos são lentamente

degradados na atmosfera e, portanto, são introduzidos nos sedimentos sem grandes alterações.

Os compostos de origem petrolífera são caracterizados por possuírem predominantemente hidrocarbonetos de baixa massa molar, três anéis aromáticos ou menos, com alta proporção de homólogos alquilados, sulfurados e heterocíclicos. Eles representam um grupo de contaminantes conhecidos por seu predomínio e persistência em ambientes impactados por petróleo (CHANG *et al.*, 2002).

Diferentemente da legislação dos BTEX vigente no Brasil, que inclui concentrações tóxicas para todos os compostos, a legislação referente aos HPA não abrange alguns compostos da classe dos policíclicoaromáticos. Compostos como o metil e o dimetilnaftaleno, que são mais recalcitrantes do que o naftaleno não são citados na legislação brasileira.

Na tabela 2.2 são apresentados os valores orientadores dos HPA estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009 para solo e águas subterrâneas.

Tabela 2.2: Extrato da tabela de Valores Orientadores da Resolução CONAMA nº 420/2009

| Substâncias | CAS nº | Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1) | | | | | Água Subterrânea (µg.L-1) |
|---|----------|---------------------------------|-----------|----------------|-------------|------------|---------------------------|
| | | Referência de qualidade | Prevenção | Investigação | | | Investigação |
| | | | | Agrícola APMax | Residencial | Industrial | |
| Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos | | | | | | | |
| Antraceno | 07/12/20 | na | 0,039 | - | - | - | - |
| Benzo(a)antraceno | 56-55-3 | na | 0,025 | 9 | 20 | 65 | 1,75 |
| Benzo(k)fluoranteno | 207-06-9 | na | 0,38 | - | - | - | - |
| Benzo(g,h,i)perileno | 191-24-2 | na | 0,57 | - | - | - | - |
| Benzo(a)pireno | 50-32-8 | na | 0,052 | 0,4 | 1,5 | 3,5 | 0,7* |
| Criseno | 218-01-9 | na | 8,1 | - | - | - | - |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 53-70-3 | na | 0,08 | 0,15 | 0,6 | 1,3 | 0,18 |
| Fenantreno | 85-01-8 | na | 3,3 | 15 | 40 | 95 | 140 |
| Indeno(1,2,3-c,d)pireno | 193-39-5 | na | 0,031 | 2 | 25 | 130 | 0,17 |
| Naftaleno | 91-20-3 | na | 0,12 | 30 | 60 | 90 | 140 |

2.5.1 HPA e meio ambiente

Os HPA podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais tais como atmosfera, solo, sedimento, águas superficiais e subterrâneas, e por bioacumulação pode também estar incorporado aos organismos vegetais e animais. Podemos verificar pela figura 2.10 os caminhos da contaminação por HPA no meio ambiente.

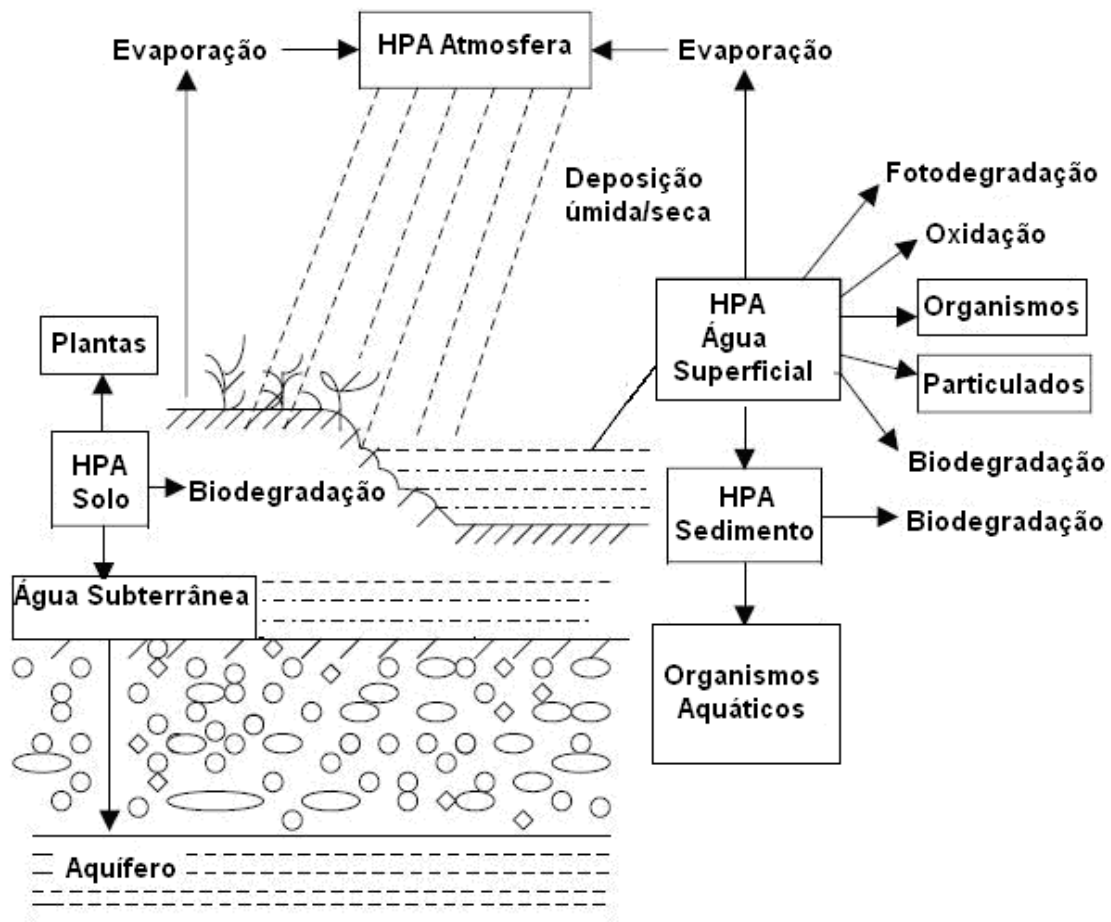


Figura 2.10: O transporte de HPA pelas diferentes fontes de exposição (adaptado de Ming-Ho Yu, 2005)

2.5.2 Efeitos toxicológicos

Os HPA são poluentes orgânicos de importância ambiental e interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ou mutagênicas para homens e animais.

A ingestão de HPA por seres humanos ocorre por diversas vias como a inalação de ar, a ingestão de águas, solos, poeiras e alimentos, contato através da pele etc., que têm importância relativa diferente.

Diversos estudos têm indicado que HPA de um, dois e três anéis são compostos extremamente tóxicos (JUHASZ & NAIDU, 2000), enquanto HPA de alto peso molecular são considerados genotóxicos, ou seja, podem causar câncer, problemas congênitos e anomalias reprodutivas (JUHASZ & NAIDU, 2000). No entanto, vários autores concluíram que a ação carcinogênica dos HPA só existe após esses contaminantes passarem por determinadas transformações no organismo, mediante as reações metabólicas que geram subprodutos, os quais são as verdadeiras espécies causadoras do câncer (HARAYAMA, 1997).

2.5.3 Propriedades físico-químicas dos HPA

As propriedades químicas e físico-químicas dos HPA são em grande parte determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com sua massa molecular (COSTA, 2001). Geralmente, o aumento no tamanho e na angulação na molécula resulta no aumento da hidrofobicidade e estabilidade eletroquímica. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com a conformação da molécula. Os HPA são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior a massa molar, mais baixa a solubilidade em solventes aquosos.

HPA são compostos relativamente inertes e suas reações mais comuns são as reações de substituição eletrofílica, característica inerente dos aromáticos.

As reações de substituição eletrofílica, nitração, halogenação, sulfonação e acilação de Friedel-Crafts, não destroem a aromaticidade do anel benzênico.

O naftaleno pode ser oxidado ou reduzido mais facilmente do que o benzeno, mas somente até o estágio em que se forma um derivado de substituição do benzeno (MORRISON, 1994). As reações de oxidação e redução são capazes de destruir o caráter aromático do anel benzênico.

Os HPA podem apresentar ainda em sua estrutura átomos de oxigênio e nitrogênio, estas estruturas participam como misturas complexas e podem ser identificadas em segmentos ambientais variados.

A distribuição de HPA entre fases é, sobretudo, controlada pela físico-química de cada uma das espécies, tais como solubilidade, pressão de vapor, o coeficiente de sorção, assim como as características de cada fase (READMAN *et al.*, 1984; ZHOU *et al.*, 1999).

Em um sistema rico em matéria orgânica, a físico-química da interação de HPA com a matéria orgânica é o principal mecanismo para determinar o comportamento e destino do HPA. Essa interação afeta padrões de dispersão, biodisponibilidade e o derradeiro impacto sobre os organismos aquáticos.

Uma propriedade fundamental é a adsorção em solo e sedimentos, em razão das suas características lipofílicas, gerando uma persistência de muitos anos no ambiente. Sua deposição nas camadas superiores de solo ocorre por ação da gravidade (BOUCHEZ *et al.*, 1996).

A degradação dos HPA nos sedimentos é muito lenta, principalmente se o sedimento for anaeróbio (LAW *et al.*, 1997).

Os compostos hidrofóbicos tendem a ser mais estáticos com pouca movimentação através do ciclo hidrológico (ISCAN, 2004). Contaminantes que estão em fase aquosa podem ser adsorvidos pelo solo ou sedimento.

A matéria orgânica dissolvida em geral tem comportamento linear e partição reversível (XING *et al.*, 1997) e de rápido equilíbrio.

Os HPA apresentam coeficientes de partição octanol/água (K_{ow}) superiores a 1.000, demonstrando grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Por outro lado, a volatilidade desses compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. O mesmo é observado com os valores da constante de Henry (K_H) que diminui com o aumento do peso molecular dessas substâncias.

2.5.4 Migração dos HPA

Muitos dos contaminantes orgânicos se encontram no estado líquido a temperaturas sub-superficiais típicas e possuem baixa solubilidade em água. Na presença de água, se mantêm como uma fase separada, fase líquida não aquosa, NAPLs (*non aqueous*

phase liquids) e podem ser classificados de acordo com sua densidade relativa em LNAPLs (*light non aqueous phase liquids*) ou DNAPLs (*dense non aqueous phase liquids*).

Com exceção do naftaleno, que pode ser LNAPL ou DNAPL, os HPA tendem a formar DNAPLs por possuir densidade relativa maior que um.

A partição do NAPL entre as fases líquida e gasosa do solo é determinada pela pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água. Estes processos são dependentes da umidade do solo, se o conteúdo de água no solo for muito baixo, haverá uma troca direta entre o contaminante adsorvido na fase sólida e aquele dissolvido na fase gasosa. Quando a umidade é alta, ocorre primeiro uma transferência entre o adsorvido na fase sólida e o dissolvido na fase líquida e posteriormente uma migração da água para o ar dos poros (EPA, 1996a).

A duração da transferência depende da massa do NAPL e da sua taxa de dissolução na água subterrânea, que é afetada por diversos fatores, tais como volatilidade, solubilidade do contaminante, velocidade do fluxo do aquífero, arranjo e tamanho dos poros, composição da mistura de fluidos (HUNTLEY *et al*, 2002).

2.5.5 Volatilização de NAPL

O NAPL residual na zona vadosa pode ter partição para fase gasosa assim como partição para fase aquosa na zona capilar. O grau de partição vai depender da volatilidade do material e sua solubilidade em água.

A Lei de Henry enuncia que a pressão parcial da espécie na fase vapor é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida (equação 2.10). A proporção entre estes parâmetros é conhecida como Constante de Henry, expresso em atmosferas.

$$y_i P = x_i H_i \quad (2.10)$$

O produto $y_i P$ é conhecido como a pressão parcial da espécie i .

P é a pressão do sistema

y_i é a fração molar na fase vapor

H é a constante de Henry da espécie i

x_i é a fração molar na fase líquida

A proporcionalidade da Lei de Henry pode ser expressa como coeficiente de partição água / ar. As substâncias com baixos valores de coeficiente de partição água / ar, como os alcanos, favorecem a fase vapor, enquanto que as substâncias com altos valores, como o benzeno, favorecem a fase aquosa.

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são uma mistura de mais de 200 tipos diferentes de componentes orgânicos; por este motivo, vários coeficientes de partição são necessários para prever o comportamento da gasolina. As propriedades de difusão do solo são muito importantes no controle do transporte da fase vapor (FETTER, 1999).

Pelo modelo desenvolvido por Baehr (1987), para descrever a fase vapor e o transporte pela água dos hidrocarbonetos residuais na zona vadosa, a partição em água de componentes aromáticos, avaliados em períodos longos, é maior em comparação a componentes não aromáticos.

Isto explica o motivo de elementos como o BTEX serem tão diagnosticados em um vazamento de gasolina. O BTEX pode alcançar o nível d'água pela infiltração da água através da gasolina residual, ainda que não haja gasolina que tenha alcançado por ela própria o nível d'água.

Já pela Lei de Raoult cada componente da fase não-aquosa do produto vaporiza para a fase gasosa do solo com a pressão de vapor igual à fração molar dos componentes versus sua pressão de vapor, ou seja, a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e da fração molar dos mesmos componentes (equação 2.11). A Lei de Raoult é válida para temperaturas abaixo da temperatura crítica da mistura. Como $\sum y_i$ é a soma de todas as espécies, tem-se que:

$$P = \sum_i x_i P_i^{sat} \quad (2.11)$$

P é a pressão do sistema.

x_i é a fração molar na fase líquida da espécie i .

P_i^{sat} é a pressão de vapor da espécie i .

A temperatura crítica é a temperatura na qual a substância ou a mistura se apresenta somente na fase vapor, independente da pressão.

2.5.6 Degradação de HPA

Degradação é um processo onde a matéria orgânica passa por processos químicos e biológicos que acabam reduzindo a molécula.

A sorção de contaminantes orgânicos pela matéria orgânica natural geralmente limita a biodisponibilidade dos substratos, e é um importante fator afetando na velocidade de degradação microbiológica em solos e sedimentos (GROSSER *et al.*, 2000).

Hidrocarbonetos aromáticos podem ser degradados sob condição aeróbia. O primeiro passo é a divisão do anel pela introdução de dois grupos de hidroxilas.

Os compostos aromáticos podem passar por degradação anaeróbia (EVANS, 1977). O anel benzênico pode ser degradado na presença de nitrato pelo *Pseudomonas* SP. e *Moraxella* SP. O anel é primeiramente saturado para ciclohexano, então oxidado para cetonas, e finalmente hidrolisado para ácido carboxílico (anel quebrado). Neste processo nitrato é reduzido para nitrogênio. Os aceptores de elétrons usuais destas reações são nitratos, sulfatos e carbonatos.

Os principais produtos da mineralização aeróbia dos materiais orgânicos são: dióxido de carbono, água, biomassa microbiana (células) e compostos húmicos. Na ausência de oxigênio, o carbono não é metabolizado por completo, acumulando-se na forma de compostos intermediários. Nesta condição são, em geral, produzidas grandes quantidades de metano e pequenas de hidrogênio (ALEXANDER, 1977). É comum, ainda, formação de nitrogênio molecular, gás sulfídrico e mercaptanos (SOROKIN *et al.*, 1972; DAVIS *et al.*, 1991).

No caso de um derrame de petróleo ou derivados, todos os hidrocarbonetos são degradados simultaneamente, porém em diferentes velocidades. Os hidrocarbonetos n-alcenos, de baixa massa molar (C10 a C20), são metabolizados mais rapidamente, seguidos pelos iso-alcenos e n-alcenos de alta massa molar, oleofinas, monoaromáticos, HPA e, finalmente, por cicloalcenos, resinas e asfaltenos. Estudos realizados por WANG *et al.* (1998) revelaram diferenças entre os padrões de composição dos HPA em óleos, após processos de biodegradação em relação aos que sofreram intemperismo físico. Dentre os poluentes orgânicos, os HPA são considerados compostos biorefratários, relativamente imóveis no solo, tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

A recarga da água subterrânea influencia no transporte e na biodegradação do contaminante.

Primeiramente, a água adicional que entra na zona saturada pode causar a diluição dos contaminantes presentes na pluma de contaminação, através de dispersão mecânica e molecular nas extremidades da pluma. Em uma segunda etapa, a água

potencialmente rica em receptores de elétrons, que entra em contato com o aquífero após a precipitação, pode causar impacto nas condições geoquímicas do aquífero, ocasionando sua mudança brusca ou, até mesmo, pode favorecer o potencial de biodegradação. CHAPELLE (1994) estudou os efeitos da chuva em aquífero contaminado com hidrocarbonetos de petróleo e relataram que a infiltração da água proveniente da chuva introduziu oxigênio em um aquífero antigo, que possuía características redutoras, levando à precipitação do ferro (III) em grãos minerais; sendo assim, o ferro (III) tornou-se novamente disponível para redução dos microorganismos.

O solo, normalmente, apresenta altas concentrações de oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono, substâncias capazes de receber os elétrons liberados na oxidação dos hidrocarbonetos (FERNANDES, 2000).

HPA com baixa massa molar como naftaleno, têm alta solubilidade em água e são menos lipofílicos do que os compostos com alta massa molar podendo atuar sozinhos como fonte de carbono e energia para as bactérias presentes no solo. Espécies de alta massa molar não podem atuar sozinhas como fontes de carbono e energia, sendo necessária a introdução de nutrientes para poder utilizá-las como fonte de energia.

A degradação de HPA com baixo peso molecular por bactérias e microorganismos foi documentada por vários autores, mas HPA de alto peso molecular (com cinco ou seis anéis aromáticos) são mais recalcitrantes a degradação biológica (FERRARESE *et al*, 2008).

Alguns estudos têm demonstrado que a presença de etanol no ambiente subterrâneo afeta a intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os principais efeitos observados pela presença do etanol em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo são: (i) o aumento das concentrações dos hidrocarbonetos na água subterrânea, decorrente do incremento da solubilidade aquosa dos compostos, provocado pelo efeito co-solvência ; (ii) o aumento da distância percorrida pelos contaminantes devido ao fluxo da água subterrânea, decorrente do aumento da massa destes contaminantes e redução da sorção na fração orgânica dos hidrocarbonetos dissolvidos; (iii) consumo preferencial do etanol pelos microorganismos que resulta na diminuição da atividade microbiológica devido à toxicidade, alteração do meio, consumo de nutrientes e de receptores de elétrons presentes no solo, principalmente o oxigênio dissolvido; (iv) intensificação da biodegradação dos hidrocarbonetos dissolvidos no meio após o esgotamento da massa de etanol, provocado pela grande quantidade de biomassa gerada para a degradação do etanol (PALUDO *et al*, 2006).

Segundo TIEHM *et al* (2003) e FRITSCHE *et al* (2000) a biodegradação aeróbia é o processo mais eficiente para a quebra de anéis dos hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, em condições aeróbias, o oxigênio é usado não apenas como receptor de elétrons terminais (TEAP), mas como reagente químico para as reações da enzima oxigenase, que ataca o anel aromático, resultando na clivagem desse anel. Esse processo transforma compostos tóxicos em estruturas mais simples e menos nocivas à saúde humana.

No processo oxidativo do benzeno por microorganismos (figura 2.11) são gerados *cis*-dihidrodióis pelo processo de incorporação de átomos de oxigênio ao anel aromático tendo as dioxigenases como catalisador. Os *cis*-diidrodióis são rearomatizados pela ação da enzima *cis*-diidrodiol desidrogenase. Em seguida, o *cis*-diidrodiol é oxidado a catecol, que é substrato para outras dioxigenases que levam à quebra do anel aromático. O caminho oxidativo *orto* envolve a quebra entre os átomos de carbono dos dois grupos hidroxílicos, formando o ácido *cis,cis*-mucônico. No caminho oxidativo *meta* quebra a ligação entre o carbono hidroxilado e o carbono adjacente, formando o 2-hidroximucônico semialdeído.

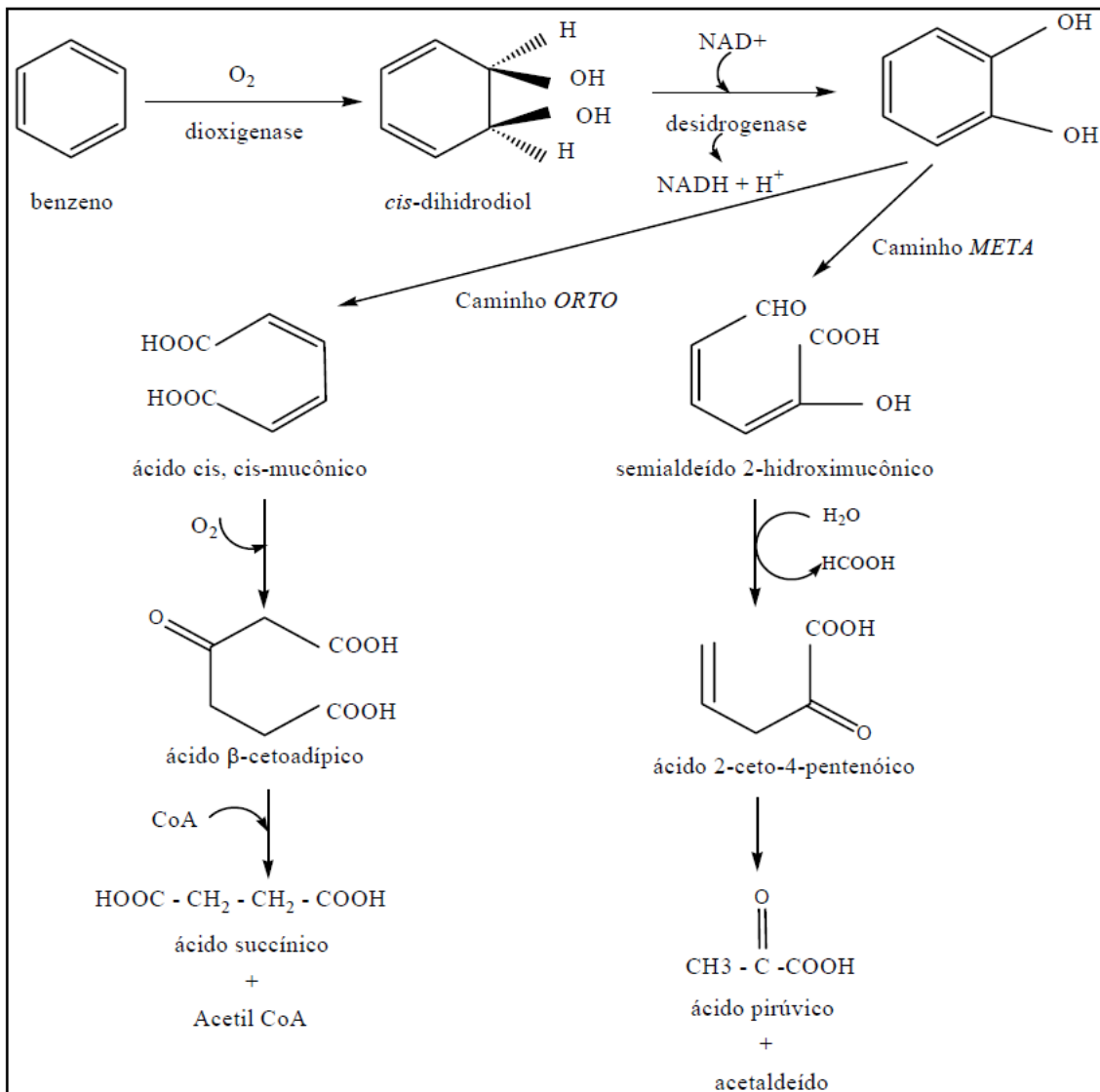


Figura 2.11: Metabolismo microbiano aeróbio da quebra de anel aromático pelo caminho ORTO e META (MESQUITA, 2004).

O produto final desse processo de degradação resulta na produção de succinato, acetil CoA, ácidos pirúvico e acético, e aldeídos, todos eles utilizados por microrganismos na síntese de constituintes celulares e energia (Ciclo do Ácido Tricarboxílico). Os subprodutos dessas reações são CO₂ e água. Uma vez que o primeiro anel aromático hidroxilado do HPA é degradado (ácido pirúvico e CO₂), o segundo anel é enzimaticamente processado da mesma maneira. Contudo, muitas moléculas de alto peso molecular (benzo[a]pireno) são degradadas com dificuldade, devido à baixa solubilidade, grande energia de ressonância e toxicidade (MESQUITA, 2004).

Existem outros caminhos metabólicos de HPA, como por exemplo, caminho metabólico utilizado por fungos.

Os principais parâmetros que dificultam a degradação dos HPA são o consumo dos receptores de elétrons durante os processos de biodegradação dos BTEX, a formação de condições anaeróbias devido ao consumo de oxigênio na degradação dos BTEX, a elevada sorção e a alta resistência de transferência do NAPL para a água subterrânea dos HPA, devido à sua alta hidrofobicidade.

Para HPA de alto peso molecular, o fator limitante pode ser a falta de microrganismos capazes de degradar os compostos com mais de quatro anéis aromáticos. Embora exista uma grande diversidade de organismos capazes de degradar HPAs de baixo peso molecular, como naftaleno, acenafteno e fenantreno, apenas poucos gêneros são capazes de degradar HPAs de alto peso molecular como o b[a]pireno (BOOPATHY, 2000).

Embora muitos estudos de laboratório demonstrem que os HPA são biodegradados, existem fatores no campo que podem inibir a sua remediação; uma delas é a biodisponibilidade na subsuperfície.

Alguns solventes não agressivos ao meio ambiente são usados para solubilizar HPA e potencializar seu contato com a bactéria responsável pela degradação. Porém o uso de solventes ou surfactantes é geralmente desencorajado pela alta concentração requerida para o alcance das metas de remediação (FERRARESE *et al*, 2008).

2.6 Técnicas de remediação de áreas contaminadas com HPA

As tecnologias de remediação têm custos sujeitos a inúmeras variáveis, não podendo ser extrapolados de um local para outro, a não ser como simples referência. O tempo de duração da aplicação da tecnologia exerce forte influência nos custos e pode variar de alguns meses a uma dezena de anos.

Cada local contaminado é único do ponto de vista de suas características geológicas, do tipo de contaminante, da extensão da contaminação, do meio contaminado (se a contaminação é restrita à zona não saturada do solo ou se atingiu o aquífero), dos impactos e dos riscos ambientais inerentes à sua localização geográfica, proximidade de áreas industriais ou núcleos urbanos, corpos hídricos, manguezais e outras áreas sensíveis, além dos prazos e níveis de descontaminação acordados com o órgão de controle ambiental.

As tecnologias de remediação podem ser divididas em tecnologias *in situ* e *ex situ*, isto é, será necessária a remoção ou não de material do local original para o tratamento.

A remediação de solos contaminados por poluentes orgânicos persistentes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) tem sido bastante estudada após a descoberta de milhares de áreas contaminadas em todo o mundo. Dentre os poluentes orgânicos, os HPA são considerados compostos biorefratários, relativamente imóveis no solo, em principal pela baixa solubilidade em água e elevada sorção.

No meio ambiente os HPA podem ser removidos do ambiente por vários processos, incluindo volatilização, foto-oxidação, oxidação química, bioacumulação e adsorção em partículas de sedimento. Acredita-se, porém, que a degradação por microorganismos é um dos principais processos para remover HPA de sedimentos contaminados. Estudos anteriores têm reportado que comunidades de microorganismos, como certas bactérias e determinados fungos, têm considerável potencial de biorremediação de sedimentos contaminados com óleo (YUAN, 2001; SAMANTA, 2002). Os compostos tetracíclicos são menos disponíveis para biodegradação do que os compostos di-tricíclicos.

Antes de definir a tecnologia de tratamento de resíduos sólidos ou de remediação de solo/subsolo contaminado, faz-se necessário levantar uma série de dados químicos, físicos e biológicos sobre os contaminantes/resíduos e o ambiente de subsuperfície.

Para a definição de uma tecnologia de tratamento de resíduos sólidos, é necessária a caracterização desses resíduos, identificando os tipos de substâncias contaminantes presentes e suas propriedades físicas e químicas.

No caso da remediação de locais impactados, além da caracterização física, biológica e química dos contaminantes, é necessário conhecer as propriedades do solo/subsolo, além de definir a extensão e diversidade da contaminação em subsuperfície. Esta informações, importantes para conhecer o comportamento do contaminante em subsuperfície, são imprescindíveis na escolha da tecnologia de remediação mais apropriada.

Para este estudo foram consideradas algumas técnicas de remediação comumente utilizada para hidrocarbonetos: atenuação natural monitorada, pump-and-treat e oxidação química *in situ*.

2.6.1 Atenuação Natural Monitorada (MNA)

Trata-se de uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação (diluição, dispersão, volatilização, sorção e biodegradação) para remediar contaminantes presentes no aquífero (figura 2.12) (EPA, 1999).

A condição básica é que a taxa de transformação deve ser maior do que a taxa de migração dos contaminantes porque normalmente são mais eficientes em locais onde a pluma é mais estável (CORSEUIL, 2004). A atenuação natural é uma alternativa eficiente e econômica para remediar aquíferos de baixo risco, contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Porém, alguns processos podem trazer conseqüências indesejáveis, tais como a formação de subprodutos tóxicos e transferência dos produtos para outros meios (CORSEUIL, 2004).



Figura 2.12: Apresentação esquemática da atenuação natural (Adaptado de EPA (1999))

2.6.2 *Pump-and-Treat*

O bombeamento (*Pump-and-Treat*) é um dos sistemas de tratamento de aquíferos mais utilizados e consiste no bombeamento da água subsuperficial contaminada com NAPL à superfície para posterior tratamento externo de remoção de contaminantes (EPA, 1996^a; ABDANUR, A., 2005).

Este sistema vem sendo adotado desde a década de 80 nos EUA, e consiste em instalar poços de bombeamento de maneira estratégica e buscando sempre a interceptação da pluma de NAPL de modo a conter a migração e reduzir as concentrações do contaminante na água subterrânea (EPA, 1996a).

A figura 2.13 (a e b) mostra um modelo de interceptação hidráulica da pluma de compostos químicos em fase dissolvida através de poço de bombeamento.

A extração dos líquidos dentro do poço influencia o nível do aquífero em seu entorno formando um cone de rebaixamento. O poço de bombeamento possui um raio de influência que deve ser considerado nos projetos de remediação (EWEIS *et al.*, 1998).

Normalmente a água bombeada e tratada é re-injetada a montante da pluma (EPA, 1996a).

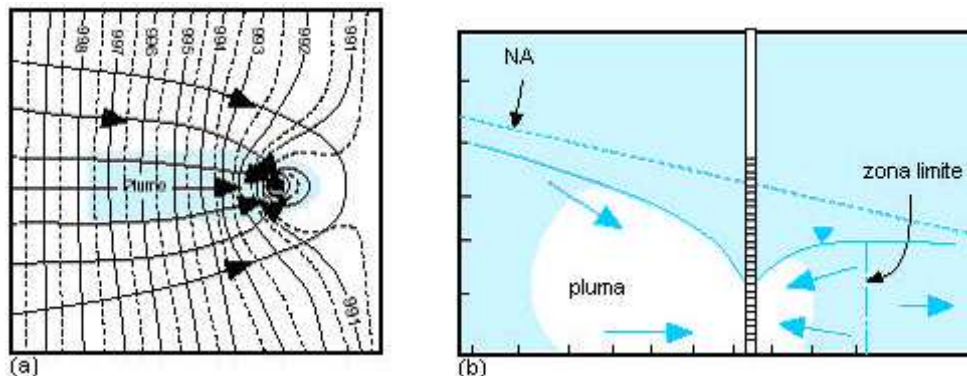


Figura 2.13: Modelo de contenção hidráulica por poço de bombeamento FONTE: EPA (1996a)

O sistema de bombeamento apresenta algumas limitações que devem ser consideradas nos projetos de remediação ou atenuação de NAPL que porventura venham a alcançar o aquífero (EPA, 1996a).

É oportuno afirmar que além das características físico-químicas inerentes do próprio contaminante, a eficiência do bombeamento na remoção ou atenuação da pluma, depende diretamente das condições do local onde o composto se encontra inserido como poluente (ABDANUR, A., 2005).

Fatores como a permeabilidade do solo, impedimentos físicos e extensão da pluma, bem como sua profundidade, são alguns dos principais fatores que devem ser observados na caracterização do local de remediação (EPA, 1996a).

Este tipo de sistema pode vir a ser pouco eficiente em solos de baixa permeabilidade contaminados por LNAPL (EPA, 1996a), pois o transporte dos contaminantes é muito lento e a baixa velocidade de bombeamento pode inviabilizar o processo.

Na presença de NAPLs, a situação é mais complexa em comparação com a situação em que toda a contaminação está na fase dissolvida. LNAPL é relativamente mais simples de ser localizado e removido, formando uma fase livre sobre a superfície da água subterrânea. Entretanto DNAPL são mais difíceis de serem localizados e ainda mais de serem removidos, por serem capazes de penetrar mais profundamente no aquífero, na direção vertical por gravidade ou nas fraturas (FETTER, 1999).

Devido à considerável quantidade de NAPL residual (NAPL aprisionado) mesmo após a remoção do NAPL móvel, o sistema *pump-and-treat* requer nestes casos muitos anos de operação.

O sistema *pump-and-treat* funciona melhor combinado com outros métodos de remediação da fase livre ou de introdução de aditivos para facilitar a mobilização do NAPL residual para a fase aquosa ou gasosa do solo.

2.6.3 Oxidação Química *In Situ*

Oxidação química *in situ* tem se tornado usual internacionalmente como técnica de remediação de áreas contaminadas devido ao seu relativo baixo custo e boa eficiência.

O uso de técnicas químicas ganhou importância dentre as tecnologias de remediação de HPA por ser uma alternativa rápida que não é sensível ao tipo e concentração de contaminante como os processos biológicos (FERRARESE *et al* , 2008).

Entretanto, o rápido crescimento da utilização desta tecnologia tem sido também uma preocupação ambiental relevante pelos efeitos negativos nas comunidades microbiológicas do solo e na redução acentuada da matéria orgânica natural do solo (CHEN *et al* , 2009).

Do ponto de vista químico, uma reação de oxidação/redução é aquela que envolve transferência de elétrons entre os reagentes. Sob uma ótica mais aplicada, a remediação de solos contaminados por oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em outras moléculas menos tóxicas, para que estas possam ser assimiladas de modo mais harmonioso nos ciclos da natureza.

A oxidação pode ser completa ou incompleta. A oxidação incompleta nem sempre pode garantir a menor toxicidade do subproduto parcial. A oxidação completa, conhecida como mineralização, nem sempre é factível, e gera como produto final dióxido de carbono e água.

Inúmeros oxidantes químicos são frequentemente usados em remediação de solos contaminados. Há sistemas de oxidação que incluem processos físicos, como destruição fotoquímica e eletroquímica.

Os oxidantes mais comumente utilizados são ozônio, peróxido de hidrogênio, permanganato e persulfato. Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos químicos que usam várias combinações de reagentes para potencializar a formação dos radicais, podendo até mesmo mineralizar os compostos orgânicos mais recalcitrantes. Dentre os POA, o reagente Fenton (peróxido de hidrogênio e ferro), persulfato ativado e perozônio são os reagentes mais comuns (FERRARESE *et al* , 2008).

Esses oxidantes podem efetivamente transformar contaminantes de contaminação de solo e água em produtos menos nocivos como CO₂ e água (CHEN *et al* , 2009).

Oxidação pode ser aplicada em combinação com biorremediação. Muitos autores reportaram que a oxidação pode potencializar a biodegradação de HPA atuando na redução da recalcitrância destes elementos (FERRARESE *et al* , 2008).

Em geral as reações de oxidação são exotérmicas, como reações com peróxidos, que tem potencial de aumentar a dessorção e a dissolução de poluentes, que se tornam mais disponíveis para oxidação, assim como o aumento da temperatura pode causar a migração da contaminação ou a sua volatilização (FERRARESE *et al* , 2008).

Experiências de laboratório mostraram que mesmo HPA mais recalcitrantes podem ser mais facilmente oxidados que outros elementos que se encontram naturalmente no meio, que usualmente estão mais sorvidos na matriz do solo. Além disso, estudos recentes apontaram um efeito de competição entre os HPA, onde a oxidação é mais lenta na presença de uma mistura de HPA comparada a uma solução na presença de somente um HPA. Por isto, para tratar um solo com vários contaminantes, uma quantidade maior de reagente precisa ser usada em comparação com um único contaminante (FERRARESE *et al* , 2008).

Estudos apontam também que em casos de concentrações baixas de contaminação, uma quantidade maior de oxidantes é requerida a fim de oxidar os HPA sorvidos, o que pode reduzir o custo benefício do processo (FERRARESE *et al* , 2008).

A dosagem de reagente utilizada para oxidação de HPA determinada no estudo de FERRARESE *et al* (2008) foi bem elevada. A condição de oxidação severa foi requerida para possibilitar a mineralização dos HPA sorvidos, especialmente para solos e sedimentos com elevada concentração de matéria orgânica. Os resultados indicaram que a oxidação ótima deve ser determinada criteriosamente sob condições específicas. Segundo ainda este estudo, se as condições de oxidação não forem fortes, os reagentes não conseguem oxidar os componentes mais recalcitrantes, enquanto que para dosagens muito altas podem resultar em redução da eficiência da oxidação e possível insucesso no alcance das metas da remediação.

A disponibilidade do contaminante pode ter grande influência na eficiência de tratamento. Os contaminantes menos sorvidos, ou seja, menos hidrofóbicos, são mais disponíveis para oxidação, enquanto que os mais hidrofóbicos e os mais sorvidos são mais resistentes a oxidação. Os efeitos da sorção na degradabilidade dos contaminantes podem ser minimizados com o aumento da dosagem de reagentes. A disponibilidade depende também das características do solo, em particular da matéria orgânica natural do solo. Geralmente a matéria orgânica é considerada consumidora de reagentes responsáveis pela oxidação, reduzindo a eficiência de mineralização devido à competição de reagente com o contaminante. Todavia estudos recentes mostraram que solos com menos de 5% de matéria

orgânica os contaminantes são adsorvidos nos microporos, estando menos disponíveis do que com solos com muita matéria orgânica, onde os poluentes estão sorvidos principalmente na matéria orgânica do solo (FERRARESE *et al* , 2008).

O efeito potencial da oxidação química na matéria orgânica do solo, assim como em outras propriedades físico-químicas do solo, é uma questão importante devido à preocupação na alteração das propriedades do solo que controlam o destino, a exposição, e os riscos dos poluentes comuns no meio ambiente. Um recente estudo mostrou que o tratamento com permanganato aumenta a superfície específica, a capacidade de troca catiônica, e o pH do solo, além da perda significativa de carbono orgânico e nitrogênio do solo (CHEN *et al* , 2009).

Segundo CHEN *et al* (2009) a redução da matéria orgânica do solo foi o efeito mais significativo da oxidação com permanganato de solos contaminados com fenantreno e naftaleno. As alterações das propriedades do solo causadas pela oxidação química de solos contaminados tiveram efeito negligenciável nos mecanismos que controlam a sorção e a dessorção do naftaleno e do fenantreno (CHEN *et al* , 2009).

Muitos são os fatores que precisam ser levados em consideração para aplicação da oxidação *in situ*, incluindo o custo, a disponibilidade de reagente, as metas de remediação requeridas e as estratégias de aplicação do reagente no solo, especialmente para oxidantes mais fortes que possuem geralmente uma área de alcance pequena em relação ao ponto de injeção. Um bom conhecimento da hidrologia e permeabilidade do solo é necessário para a aplicação mais eficiente da tecnologia (FERRARESE *et al* , 2008).

2.7 Simulação de transporte de contaminantes na água subterrânea utilizando o sistema Modflow

A simulação matemática é uma ferramenta muito útil para a previsão da evolução das concentrações dos poluentes, sendo capaz de traduzir as características de transporte e dispersão, contribuindo na definição de sistemas para a proteção de aquíferos (DUARTE *et al.*, 1999).

O *International Groundwater Modeling Center of the Holcomb Institute*, Universidade de Butter, Indianapolis, Indiana, catalogou mais de 400 modelos de fluxo e transporte de solutos, sendo que, no mínimo, 100 foram considerados eficientes (PALMA *et al*, 2004).

Vários trabalhos analisaram a validade da modelagem numérica e compararam os seus resultados com valores obtidos pela aplicação do modelo analítico e dados de campo. OLSTHOORN (1999) estudou duas áreas com o uso do programa Modflow e o

modelo analítico MLAEM – Analytic Element Method Mutilayer, e concluiu que a escolha do modelo é função do objetivo do trabalho e características do local (PALMA *et al*, 2004).

No Brasil foram encontrados alguns trabalhos relacionados.

PALMA *et al* (2005) realizou simulações no Modflow e o pacote MT3D para simular o avanço da frente de contaminação em função de diferentes valores dos coeficientes de dispersividade.

O local foco deste estudo é uma área de lixão localizada em Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. Esta área passou por investigação e caracterização em termos geológicos, geotécnicos, hidrogeológicos e climáticos. Os resultados de cada simulação foram analisados frente aos dados obtidos por métodos geofísicos e análises de campo.

Por este trabalho foi possível concluir que o valor de dispersividade longitudinal, quando considerado em modelos numéricos, varia em função da escala do estudo, da definição de zonas homogêneas espacialmente, das características hidráulicas (que são consideradas isotrópicas), ou seja, o detalhamento em termos de condutividade hidráulica diminui o efeito da escala sobre a dispersividade. Por fim, embora a advecção e a dispersão tenham sido consideradas como os mecanismos mais importantes de transporte para o estudo, a inclusão dos efeitos da sorção permitiram aproximar as simulações da condição natural.

No trabalho de PALMA *et al* (2004) foram realizadas algumas simulações no Modflow para o mesmo lixão em Poços de Caldas, com diferentes valores de sorção, utilizando as isotermas de sorção Linear, Langmuir e Freundlich. As simulações com a isoterma de Langmuir apresentou boa correlação com os resultados da eletroresistividade. Ao final o trabalho propõe que os métodos para obtenção dos parâmetros de sorção sejam aprimorados, principalmente com controle das variáveis que os influenciam.

3 METODOLOGIA

3.1 ETAPAS ENVOLVIDAS NA SIMULAÇÃO DO ESCOAMENTO E TRANSPORTE DE MASSA

O escoamento e o transporte de massa nas águas subterrâneas, na zona saturada, são matematicamente simulados, no caso de um aquífero específico, por meio de uma malha de discretização espacial, constituída de células, organizadas horizontalmente em linhas e colunas e verticalmente em camadas, a qual constitui o chamado modelo conceitual do aquífero. Este modelo procura representar as condições verificadas em campo, quanto à geologia, hidrogeologia, topografia, hidrografia e condições de contorno. Na prática, é, em geral, de pequena escala, fazendo-se necessário o estabelecimento de condições locais, a partir de condições regionais obtidas em uma escala maior.

Para a simulação do escoamento e transporte de massa, por meio de modelos computacionais, fazem-se necessários:

1. Formulação do modelo conceitual do aquífero ou modelo hidrogeológico conceitual, com base nas informações obtidas para a área de estudo (geografia, topografia, geologia, hidrogeologia e histórico de utilização); na série de dados obtidos através de campanhas de amostragem e análise de solos e águas subterrâneas; na estimativa inicial dos parâmetros característicos do subsolo e dos contaminantes e na definição das condições de contorno e das condições iniciais;
2. Solução da equação de escoamento, para determinação da distribuição de cargas hidráulicas e velocidades, mediante calibração do modelo de escoamento;
3. Definição temporal de fontes de contaminação e
4. Determinação do transporte advectivo e difusivo de massa, a partir da distribuição de velocidades previamente calculada e com base nas características do aquífero, fontes de contaminação e propriedades dos contaminantes; mediante calibração do modelo de transporte.

As etapas 1 e 2 foram obtidas do trabalho de ALBERTO, M. C. (2005) "Fluxo da água subterrânea em sistema de encosta-rio, município de Paulínia (SP): caracterização e simulação numérica". O modelo conceitual é um cenário real.

As etapas 3 e 4 foram elaboradas e adaptadas por este estudo, sendo que o transporte advectivo e difusivo foi mantido o mesmo do modelo conceitual. A

calibração do modelo de transporte não foi realizada porque o cenário de contaminação foi idealizado, não representando um caso real (hipotético).

3.1.1 Pacote computacional

Os modelos matemáticos normalmente são utilizados para descrever o transporte de água e solutos em meios porosos (RIVERA,2004).

Dentre os modelos computacionais disponíveis, para simulação do escoamento e transporte de constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas, na zona saturada, destacam-se os seguintes, por serem mais amplamente documentados e largamente utilizados com computadores pessoais: Aquifem; 3DFEMFAT; Femwater; Flownet/Trans; GMS; Micro-Fem; MOC; MOCdense; Modflow; Modpath; Feflow, MT3D; RT3D; Visual Modflow.

O software Visual Modflow, em particular, é um modelo tridimensional em diferenças finitas, para simulação do escoamento em regimes estacionário e transiente, desenvolvido por Mc Donald e Harbaugh em 1988, para o *United States Geological Survey-USGS*. Apresenta uma estrutura modular, com um programa principal e várias sub-rotinas independentes, o que favorece o seu aprimoramento, uma vez que novos módulos podem ser adicionados sem a necessidade de alteração daqueles existentes. Devido à sua habilidade para simular uma grande variedade de sistemas aquíferos, facilidade de integração com modelos de transporte, freqüente atualização pela *United States Geological Survey-USGS* e extensiva publicidade e documentação, é o mais amplamente utilizado dentre os modelos em diferenças finitas. É reconhecido e aceito por cortes de justiça, agências ambientais, universidades, empresas de consultoria e indústrias (Manual de Gerenciamento da CETESB, 2004). O Modflow integra as versões mais atualizadas dos modelos Modflow, Modpath, MT3D e RT3D.

As principais vantagens observadas nestes programas em relação a outros disponíveis no meio técnico são: a rapidez e facilidade para simular diferentes cenários após a definição do modelo conceitual, a boa interação com o usuário, atualização constante do programa e o grau de compatibilidade com um grande número de outros softwares (Olsthoorn 1999, Winston 1999). As principais limitações do programa referem-se à consideração somente do fluxo em zona saturada em alguns modelos e a não representação dos materiais geológicos em camadas não contínuas. O interesse em utilizar este modelo neste trabalho está relacionado ao seu

uso extensivo em aplicações praticadas no Brasil para o estudo de sítios contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

As simulações foram rodadas na versão Modflow 2009.1, utilizando o pacote de fluxo Modflow 2000.

3.1.2 Pacote de transporte de contaminantes

O Modflow pode simular o transporte de contaminantes através de pacotes integrados ao programa. Os principais pacotes de transporte de contaminantes acoplados ao Modflow são o MT3D (Modular 3-Dimensional Transport Model), o RT3D (Reactive Multi-species Transporte in 3-Dimensional) e o PHT3D (Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media).

MT3D é um modelo tridimensional para simulação da advecção, dispersão, sorção e reações químicas de um constituinte dissolvido nas águas subterrâneas. Foi originalmente desenvolvido por C. Zheng e S.S. Papadopulos, para ser utilizado em conjunto com modelos de fluxo em diferenças finitas de fluxo, tal como o Modflow. Admite, como reações químicas, a sorção linear ou não linear e o decaimento de primeira ordem para as fases adsorvida e dissolvida. Possui algumas versões, inclusive o MT3DMS (multi-espécies).

RT3D é uma evolução do modelo MT3D, para simulação da advecção, dispersão, sorção e reações químicas de multi-espécies dissolvidas nas águas subterrâneas.

Apresenta um número bem maior de possibilidades quanto às hipóteses adotadas para os regimes de sorção e demais reações químicas, ou seja, possui um número predefinido de pacotes de reação, como decaimento aeróbio de BTEX e modelos de degradação aeróbios e anaeróbios para PCE e TCE.

O PHT3D é um modelo de transporte multi-espécies dissolvidas nas águas subterrâneas, que incorporou o MT3DS e o PHREEQC, modelo geoquímico. O PHT3D é indicado para cenários geoquímicos complexos, como problemas multicomponentes onde o transporte e as reações de alguns íons podem ser simulados, além de realizar interações de pH e pe. Processos como dissolução de NAPL e crescimento/decaimento microbológico podem ser simulados por este pacote.

Como o trabalho será realizado a partir de um estudo paramétrico utilizando um único contaminante, o modelo MT3D é o mais indicado, além de ser o pacote do modelo

conceitual foco deste estudo. O MT3D é muito utilizado para modelagem de transporte de hidrocarbonetos, é o único modelo que pode simular transporte de uma espécie. Nenhum dos modelos de transporte do pacote inclui ainda no estágio atual as propriedades de compostos do grupo dos HPA.

3.1.3 Modelo Matemático do pacote MT3D

A equação governante do modelo MT3D foi modelada conforme balanço de massa apresentado no capítulo 2.2 deste trabalho, e é descrita da seguinte forma (e.g. JAVANDEL, *et al*, 1984 *in* ZHENG, 1990)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s + \sum_{k=1}^N R_k \quad (3.1)$$

Onde

C é a concentração do contaminantes dissolvidos na água subterrânea, ML^{-3}

T é o tempo, T

x_i é a distância na coordenada axial, L

D_{ij} é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, L^2T^{-1}

v_i é a velocidade linear de percolação da água no poro, LT^{-1}

q_s é o fluxo volumétrico de água por unidade de volume do aquífero que representam entradas (positivas) e saídas (negativas), T^{-1}

C_s é a concentração das espécies nas entradas e saídas, ML^{-3}

θ é o teor de umidade volumétrica (adimensional)

$\sum_{k=1}^N R_k$ é o termo de reação química, $ML^{-3}T^{-1}$

Assumindo que somente equilíbrio da sorção linear ou não-linear e a taxa de reação de primeira ordem irreversível estão envolvidas nas reações químicas, o termo de reação da equação 3.1 pode ser expressa como (Grove and Stollenwerk, 1984 *in* ZHENG, 1990):

$$\sum_{k=1}^N R_k = \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right) \quad (3.2)$$

Onde

ρ_b é a massa específica aparente do meio poroso, ML^{-3}

\bar{C} é a concentração de contaminantes sorvidos no meio poroso, MM^{-1}

λ é a constante de decaimento ou coeficiente para a taxa de reação de primeira ordem.

Reescrevendo o termo $\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}$ na equação 3.2 como $\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C}$, e substituindo o termo de reação química (3.2) na equação 3.1 tem-se:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right) \quad (3.3)$$

(1) (2) (3) (4)

Onde

R é o fator de retardamento, $R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C}$

Da mesma forma, os termos desta equação representam os fenômenos clássicos apresentados na base teórica deste trabalho.

O termo 1 é a dispersão hidrodinâmica

O termo 2 é a advecção.

O termo 3 são as entradas e saídas. Este termo representa massa de soluto dissolvida na água que entra no volume simulado, ou a massa de soluto dissolvido na água que sai do volume. Inclui mecanismos de recarga, evapotranspiração, poços, drenos, e rios.

O termo 4 representa a reação química (sorção linear ou não-linear e taxas de reação de primeira ordem irreversíveis, que mais comumente são biodegradação e decaimento radioativo).

Os fenômenos de sorção não lineares podem ser representados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich.

A transformação ou degradação de alguns compostos pode ser descrita por um comportamento similar ao decaimento radioativo, denominado decaimento de primeira ordem, ou seja, cinética de primeira ordem ($C=C_0e^{-\lambda t}$). Resolvendo esta equação

considerando que a concentração em questão seja a metade do valor inicial, tem-se que:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (3.4)$$

Onde $t_{1/2}$ é a meia-vida do material radioativo ou biodegradável.

Portanto, a biodegradação do pacote MT3D está ligada ao tempo de meia-vida do composto.

Para certos tipos de biodegradação, as fases dissolvida e sorvida podem apresentar valores diferentes de tempo de meia-vida. No MT3D, podem ser inseridas as duas constantes conforme equação abaixo:

$$-\lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right) = -\lambda_1 C - \lambda_2 \left(\frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right) \quad (3.5)$$

Onde λ_1 representa a constante para a fase dissolvida e λ_2 a constante para a fase sorvida.

A equação 3.3 é a equação governante do MT3D. O pacote MT3D tem algumas opções como MT3DMS (multi-espécies) e MTD399. Este último possui pacote BIOPLUME para reações anaeróbias e aeróbias para hidrocarbonetos. Estas opções não foram estudadas neste trabalho.

3.2 MODELO HIDROGEOLÓGICO CONCEITUAL

Devido ao fato deste trabalho estar ligado a um estudo paramétrico do transporte de contaminantes, se fez necessário a utilização de um modelo hidrogeológico já calibrado com dados de campo no sistema Modflow.

O modelo hidrogeológico conceitual utilizado neste estudo é proveniente do trabalho “Fluxo da água subterrânea em sistema de encosta-rio, município de Paulínia (SP): caracterização e simulação numérica”, de ALBERTO, M.C. Além do modelo,

ALBERTO, M.C. e TERAMOTO, E. H. do IGEO da UNESP forneceram apoio técnico para a utilização do Modflow.

O Modelo desenvolvido por ALBERTO, M. C. (2005) foi calibrado com o pacote Modflow 2000 e MT3DMS, e sorção linear e reação de decaimento de primeira ordem, para a simulação de transporte de contaminantes.

O modelo conceitual hidrogeológico foi obtido a partir de dados de caracterização local - investigações hidrogeológicas com técnicas diretas e indiretas, e dados de caracterização regional, seguindo as etapas de modelagem: preparação, calibração e aplicação. Estas etapas foram realizadas com o intuito de ajustar o modelo simulado no Modflow em relação aos dados obtidos em campo, representando momentos da situação real (fluxo permanente ou fluxo transiente).

O processo de calibração foi realizado pelo método de tentativa-e-erro (trial-and-error), seguindo uma aproximação da calibração estruturada de YEH & MOCK (1996) *in* ALBERTO, M. C., 2005, baseada na distribuição dos pontos da curva de ajuste.

3.2.1 Área de estudo

A área de pesquisa deste trabalho compreende área de encosta adjacente ao rio Atibaia, município de Paulínia/SP (Figura 3.1).

O local está situado na sub-bacia do rio Atibaia, inserida na Bacia Hidrográfica do rio Piracicaba, tendo como principais cursos d'água o próprio rio Atibaia e o rio Jaguari e seus respectivos afluentes (ALBERTO, M.C. 2005).

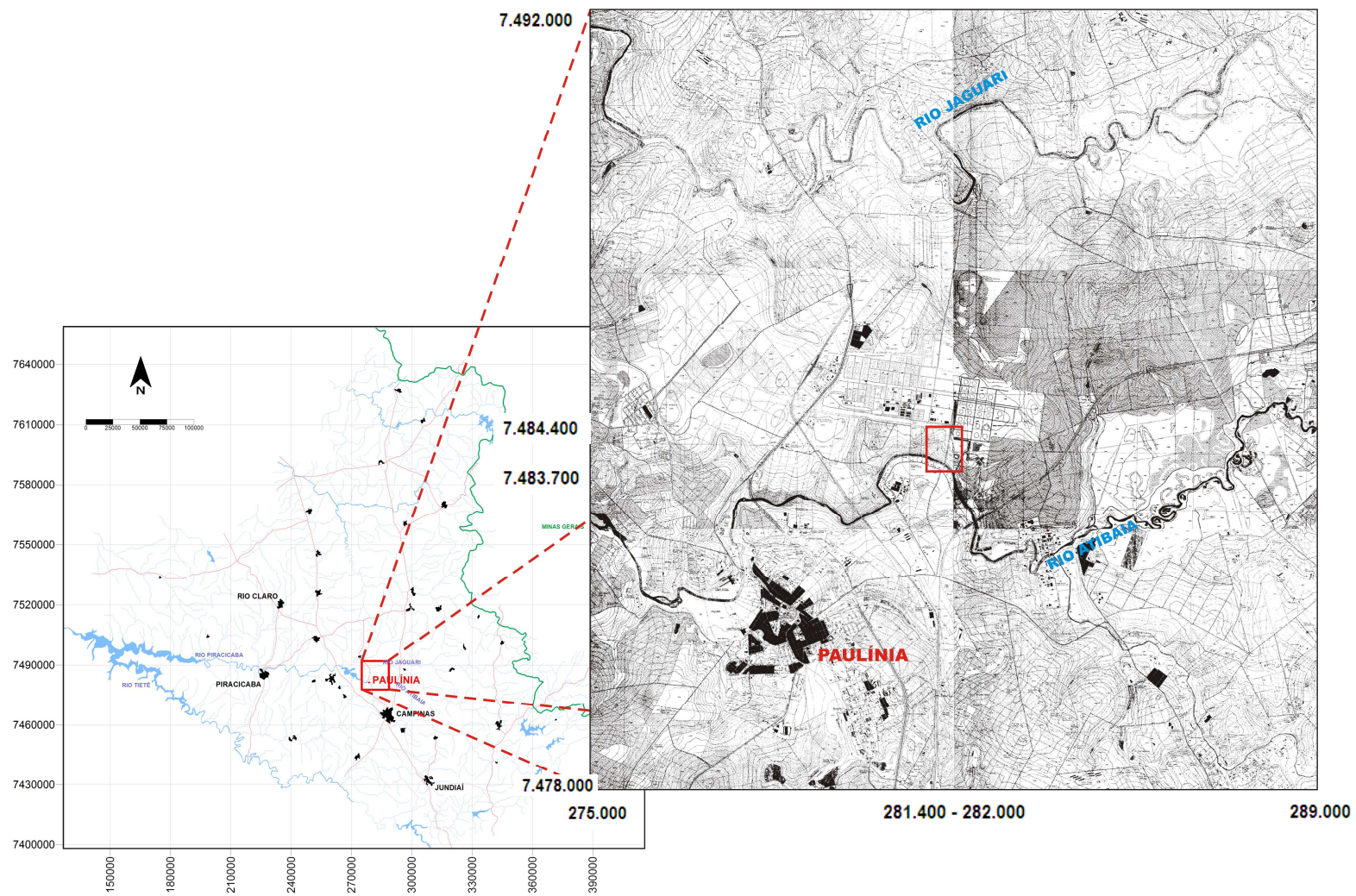


Figura 3.1: Localização da área de estudo Mapa Geológico Regional (ALBERTO, M.C., 2005).

3.2.2 Caracterização geológico-hidrogeológica local

A caracterização geológico-hidrogeológica da área de estudo foi realizada com base na perfuração e instalação dos piezômetros multiníveis, Nesta caracterização foram utilizados ainda os dados regionais da área de estudo.

Na figura 3.2 é apresentada a seção geológica-hidrogeológica regional.

Vemos pela figura a presença de sedimentos arenosos e argilosos e rochas metamórficas e intrusivas.

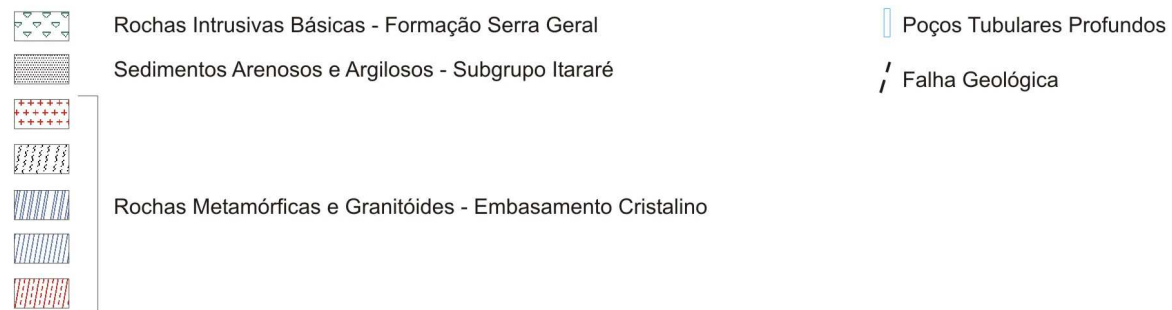
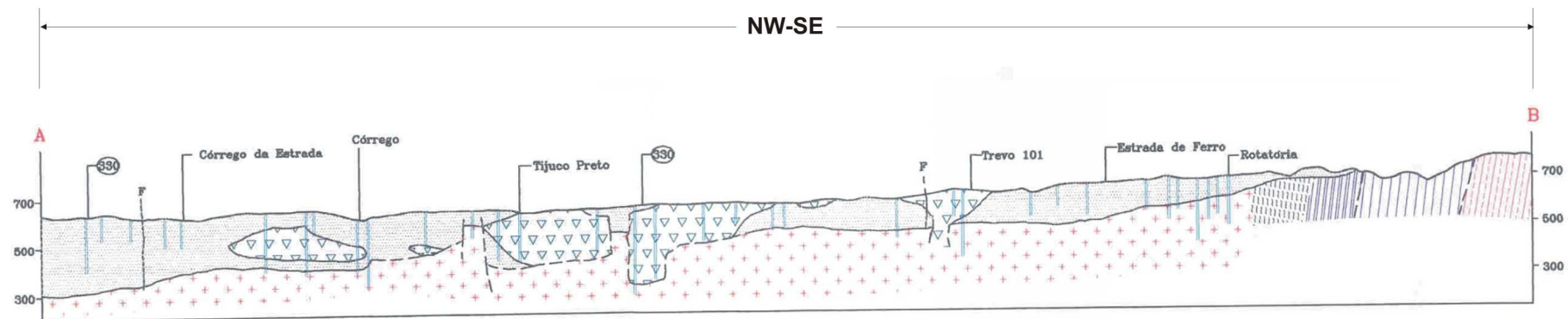


Figura 3.2. Seção Geológico-Hidrogeológica Regional.
(ALBERTO, M. C., 2005)

3.2.3 Modelo Hidrogeológico Conceitual

O Modelo Hidrogeológico conceitual local teve base no quadro hidroestratigráfico regional e local, e no comportamento hidrodinâmico das unidades observadas. Na figura 3.3 representa a vista superior do modelo, onde são observadas as condições de contorno estabelecidas. Na figura 3.4 é apresentada seção do modelo conceitual, onde é observado os limites do modelo (cor verde).

No limite norte do domínio, como pode ser constatado pelas figuras 3.3 e 3.4, a condição de contorno foi estabelecida como de Tipo I (Dirichlet), com carga hidráulica especificada de 589,0 metros.

O limite representado pelo rio Atibaia foi considerado como condição específica do software MODFLOW, representada pelo módulo RIVER (com elevação de 546,8 m). Este valor foi considerado constante para toda extensão do rio, pois a variação da cota do nível deste não apresenta diferenças significativas (figura 3.3).

Para os limites laterais foi utilizada condição de contorno Tipo II (fluxo especificado), considerando fluxo nulo (figura 3.3).

Outra característica incluída como condição de contorno foi a presença dos drenos situados na porção central da área, simulados através do módulo DRAIN, específico do MODFLOW (figura 3.3). O módulo DRAIN foi utilizado na etapa de ajuste do modelo da tese de ALBERTO, M. C. (2005).

As células secas foram solucionadas através da utilização do pacote acoplado ao MODFLOW 2000, de ressaturação de células (Rewetting). Este recurso não permite que as células da primeira camada fiquem “secas”, ou seja, que o NA fique abaixo das mesmas.

As condutividades hidráulicas do modelo conceitual (figuras 3.5 e 3.6) compreendem ambas as direções horizontais (K_x e K_y), sendo considerada relação de 0,1 para aquelas com direção vertical (K_z).

Para se obter a calibração, as condutividades hidráulicas foram alteradas, predominantemente para a camada superior, onde foram registradas as maiores diferenças entre estes valores na faixa central.

O Modelo possui 400 colunas e 400 linhas, plotado em um gráfico x, y e z, aonde x vai de 0 a 1990m, y de 0 a 1812m, e z de 0 a 592.

Cada célula do Modelo possui tamanho aproximado de 5 por 4,5m.

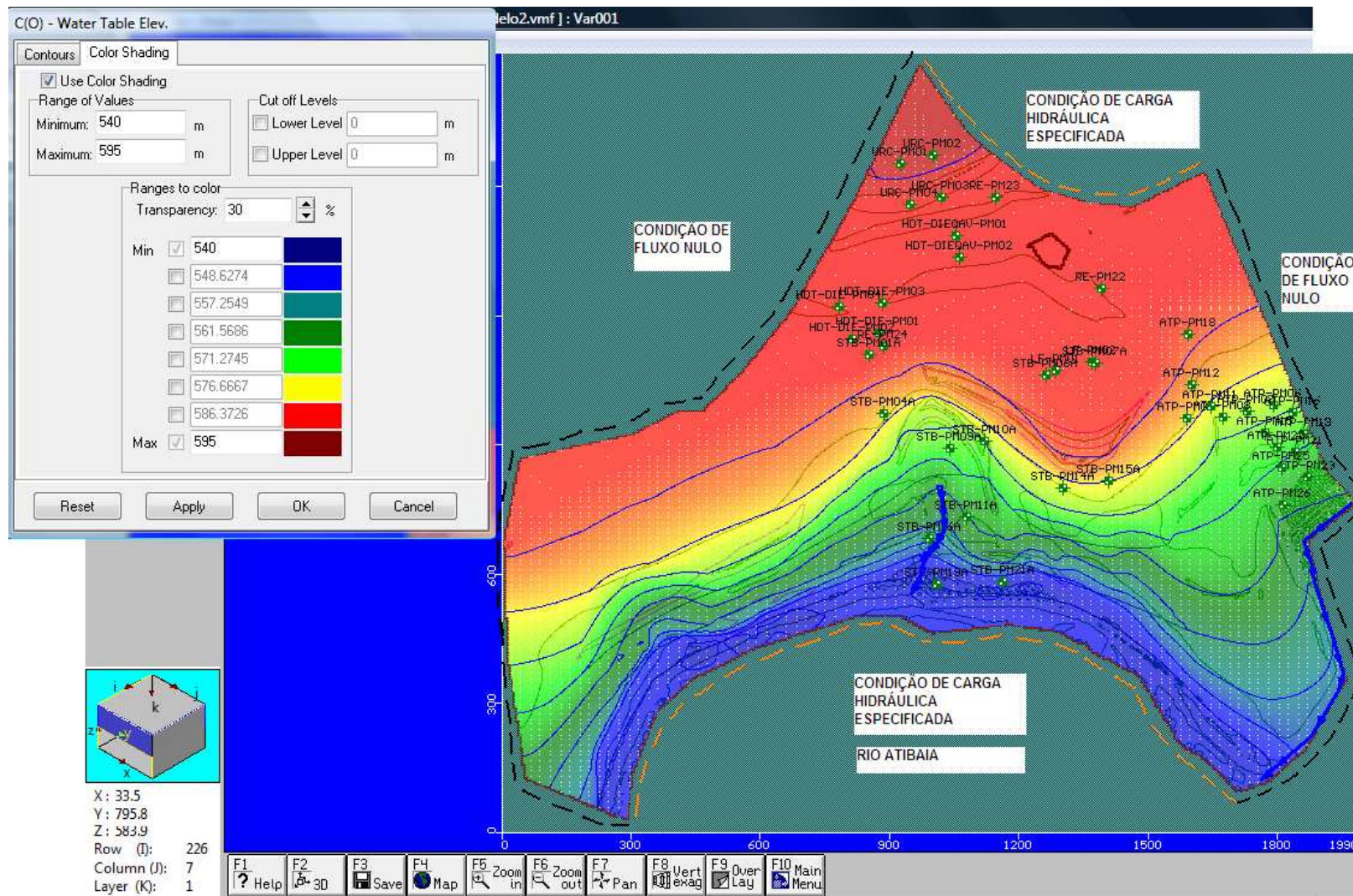


Figura 3.3: Mapa Potenciométrico do Modelo Conceitual (quadro superior à esquerda) e as condições de contorno.

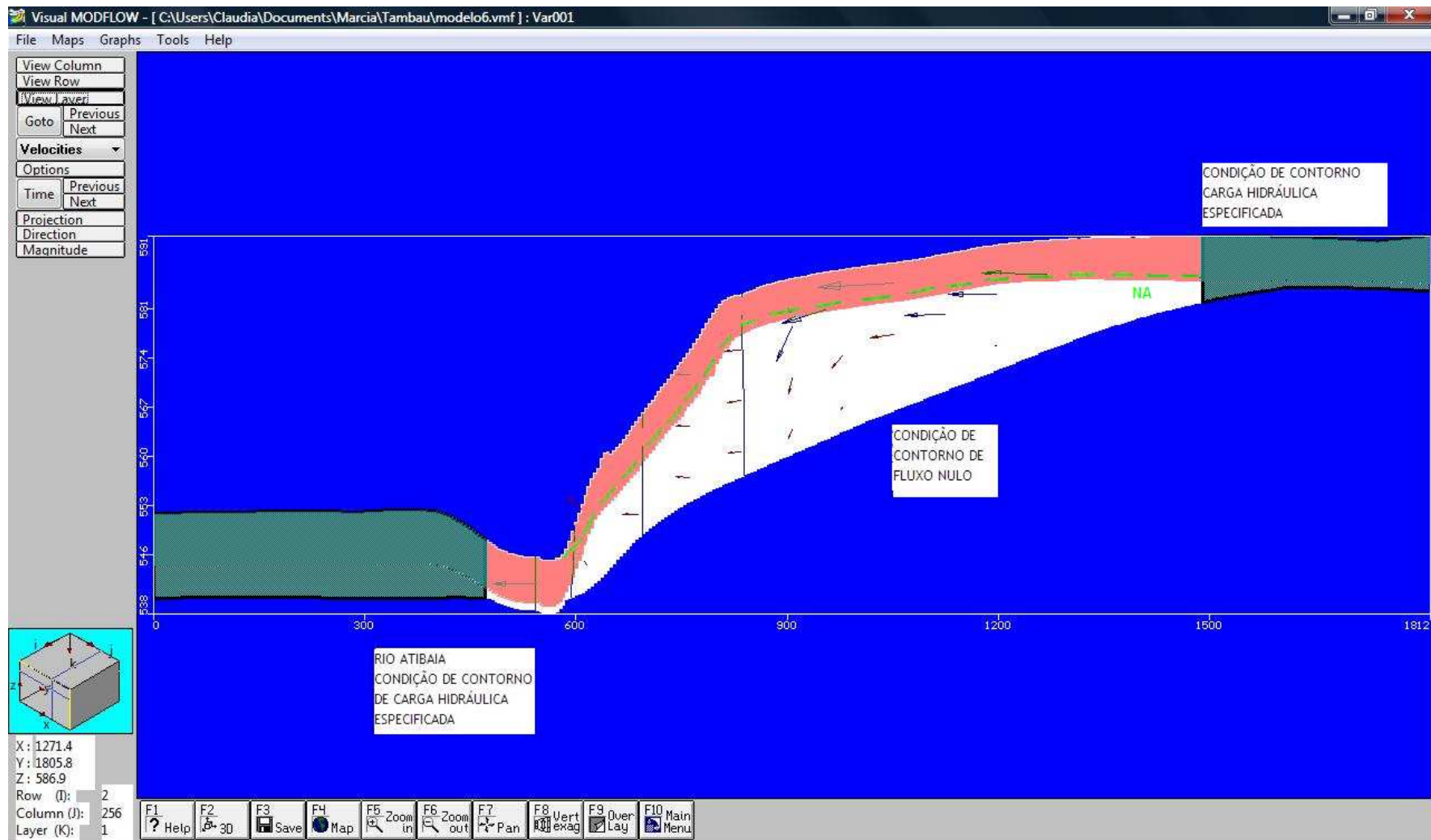


Figura 3.4: Seção do Modelo Hidrogeológico Conceitual do local de estudo (coluna 255) e limites do modelo.

O modelo conceitual compreende três camadas detalhadas a seguir.

A porosidade total e a porosidade efetiva do modelo conceitual adotada por ALBERTO, M.C. (2005) são respectivamente 0,30 e 0,15.

Outros valores de parâmetros importantes do modelo são: a massa específica, 1.700 Kg/m³, a dispersão longitudinal, 10 metros, a razão da dispersão horizontal pela longitudinal, 0,1, a razão da dispersão vertical pela longitudinal, 0,01, o armazenamento específico (S_s), $1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$, e a produção específica (S_y), 0,2.

Os parâmetros de entrada são apresentados na figura A.180.

i. Camada Superior

A Camada Superior compreende as zonas saturada e não-saturada do aquífero, e a interface entre ambas, com espessura média de 10 metros. Na Unidade Superior foram englobados diferentes tipos litológicos, que apresentam comportamento hidráulico semelhante, representados por aterro, colúvio, solo residual, sedimentos aluvionares, agrupados como coberturas indiferenciadas, e siltito alterado.

Esta camada apresenta duas zonas com condutividades hidráulicas diferenciadas, sendo uma na porção superior da área, a partir do seu centro, com valores de K, pela média geométrica, na ordem de 10^{-4} cm/s , e a porção jusante na ordem de 10^{-5} cm/s (figura 3.5).

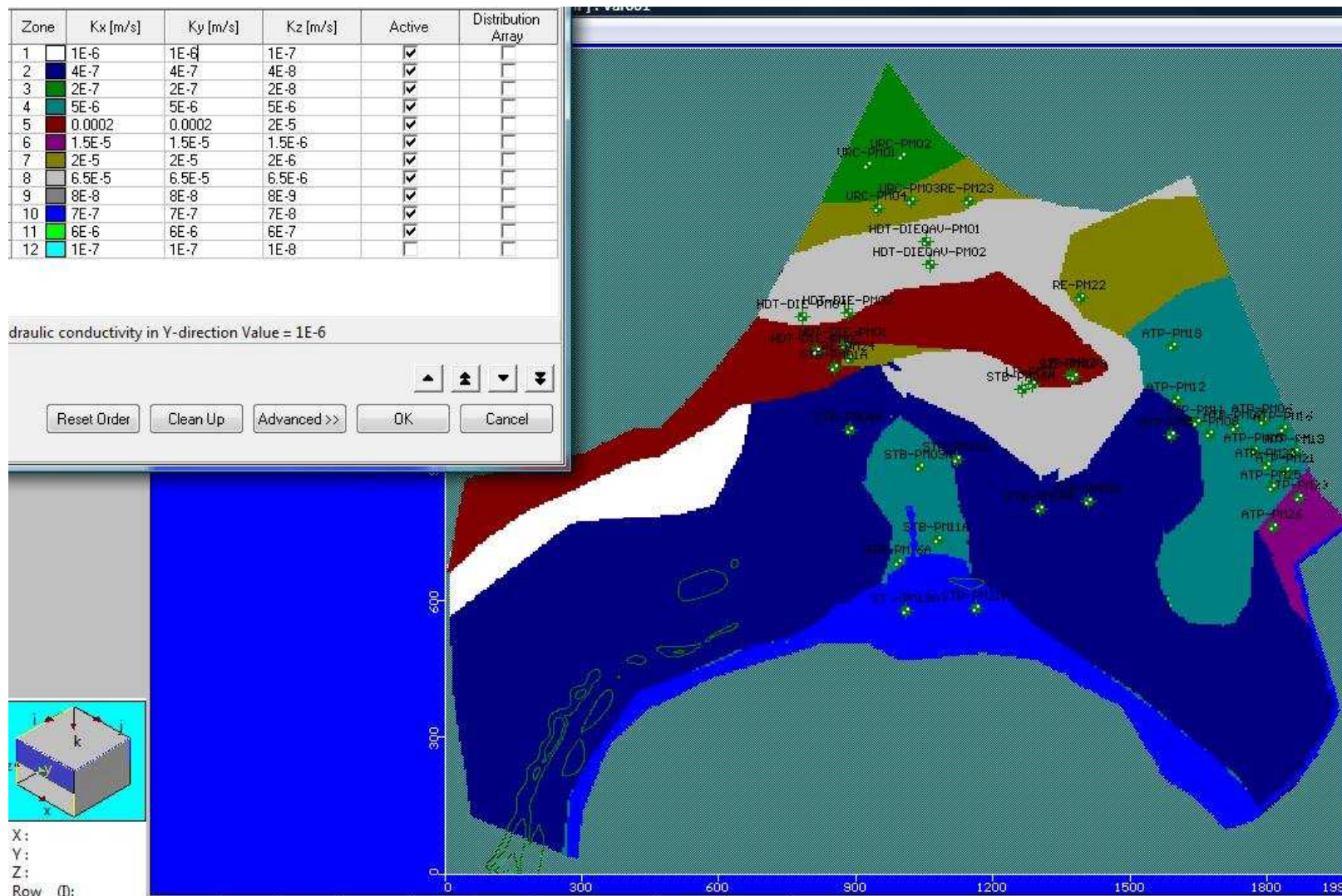


Figura 3.5: Valores de condutividade hidráulica – Kx, Ky e Kz (m/s), quadro superior à esquerda, adotados para a Camada Superior.

ii. Camada intermediária

Compreende a zona saturada. A espessura média observada para esta unidade é de aproximadamente 20 metros;

Contempla a Unidade Siltito São, que é composta por siltitos, argilitos e ritmitos, em contato abrupto com as unidades superiores e subjacentes.

O valor da condutividade hidráulica desta camada ficou na ordem de 10^{-7} m/s (figura 3.6).

iii. Camada Inferior

É representada pelas rochas intrusivas básicas, que constituem a base do aquífero local.

Compreende a porção do aquífero onde a circulação de água subterrânea é relativamente limitada, assumindo muitas vezes características impermeáveis, o que a caracteriza como substrato impermeável local, sendo considerada como condição de contorno de fluxo nulo.

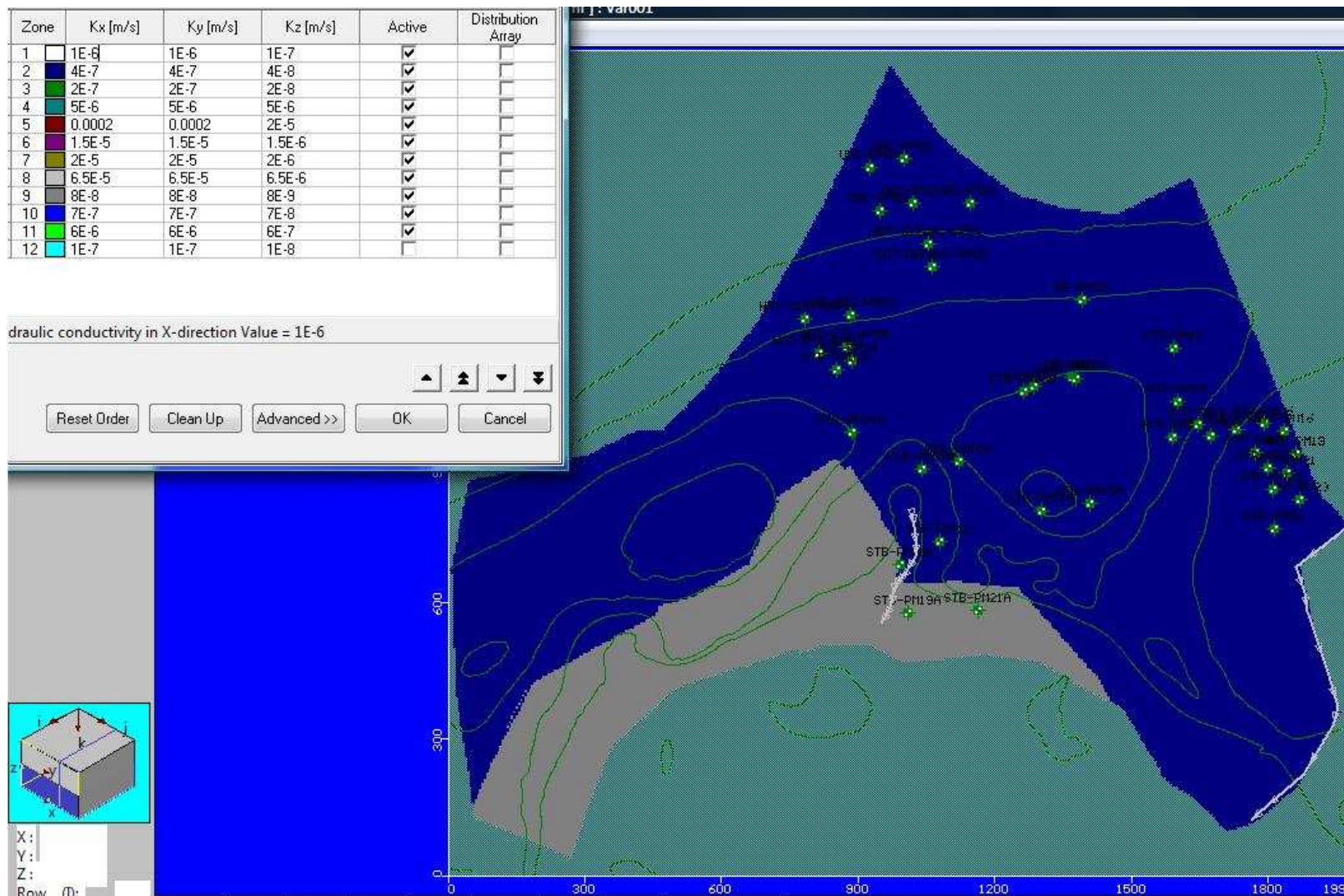


Figura 3.6: Valores de condutividade hidráulica – Kx, Ky e Kz (m/s) (m/s) adotados para a Camada Intermediária.

3.3 CENÁRIOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Uma vez com o modelo hidrogeológico calibrado por ALBERTO, M. C. (2005), foi idealizado o cenário de transporte de contaminantes.

Os cenários de contaminação não possuem base em um cenário real, sendo desenvolvidos para este estudo paramétrico.

Da base teórica e do pacote MT3D, os parâmetros chave para avaliação do termo de reações geoquímicas da equação do transporte de contaminantes são os parâmetros de sorção e biodegradação.

Para o estudo paramétrico, é importante considerar intervalos de tempo diferentes. Cada cenário do Modflow foi simulado para os tempos de cinco, dez, quinze e vinte anos (biodegradação).

3.3.1 Seleção de Contaminante

Dentre os 16 HPA listados como prioritários para o monitoramento ambiental, o Naftaleno foi o utilizado por este estudo devido aos seguintes motivos:

- Possui a maior solubilidade dentre os demais HPA (MT3D realiza modelagem de contaminantes para a fase dissolvida);
- Possui valor orientador considerável tabelado para intervenção em águas subterrâneas em relação aos demais HPA (tabela 2.2);
- É um contaminante de origem petrolífera, ou seja, frequentemente associado a eventos de contaminação da indústria de petróleo;
- Os aromáticos de mais baixo peso molecular possuem taxas de biodegradação mais altas do que os aromáticos de mais alto peso molecular.
- Único HPA que pode ser encontrado como LNAPL ou DNAPL, pois sua densidade relativa é muito próxima à densidade da água.

Sendo assim as melhores opções seriam naftaleno ou fenantreno, que por sua vez possui solubilidade bem mais baixa, reduzindo a escala de uma possível análise paramétrica. A seguir a tabela 3.1 apresenta um quadro resumo das principais características físico-químicas do naftaleno.

Tabela 3.1: Quadro resumo das propriedades físico-químicas do naftaleno (adaptado OLIVEIRA, C. R., 2006)

| HPA | Nº de anéis | PF (°C) | PE (°C) | Solubilidade em água (mg L ⁻¹) | Pressão de vapor (torr a 20°C) | Densidade relativa | Atividade Carcinogênica |
|-----------|-------------|---------|---------|--|--------------------------------|--------------------|-------------------------|
| Naftaleno | 2 | 80 | 218 | 30 | 4,9x10 ⁻² | 1,030 | - |

PF: ponto de fusão

PE: ponto de ebulição

3.3.2 Localização e quantificação da contaminação no modelo conceitual

O cenário de contaminação não é um cenário real, e foi idealizado para o desenvolvimento do estudo paramétrico.

A contaminação foi inserida como condição de contorno da unidade superior do modelo, na porção superior onde a condutividade hidráulica é maior comparada à porção inferior da primeira camada.

A porção superior é menos inclinada, fato que poderia influenciar a dispersão mecânica e a advecção. Esta região possui menos interferências, como por exemplo, o dreno na região central.

Por fim, a tentativa foi selecionar uma área com menor número de interferências.

Na figura 3.7 podemos visualizar em planta a área da contaminação inserida no Modelo Conceitual, em cor verde. A seção do Modelo Conceitual com vistas à área de contaminação em perfil é apresentada na figura 3.8. Este cenário de contaminação é um cenário idealizado.

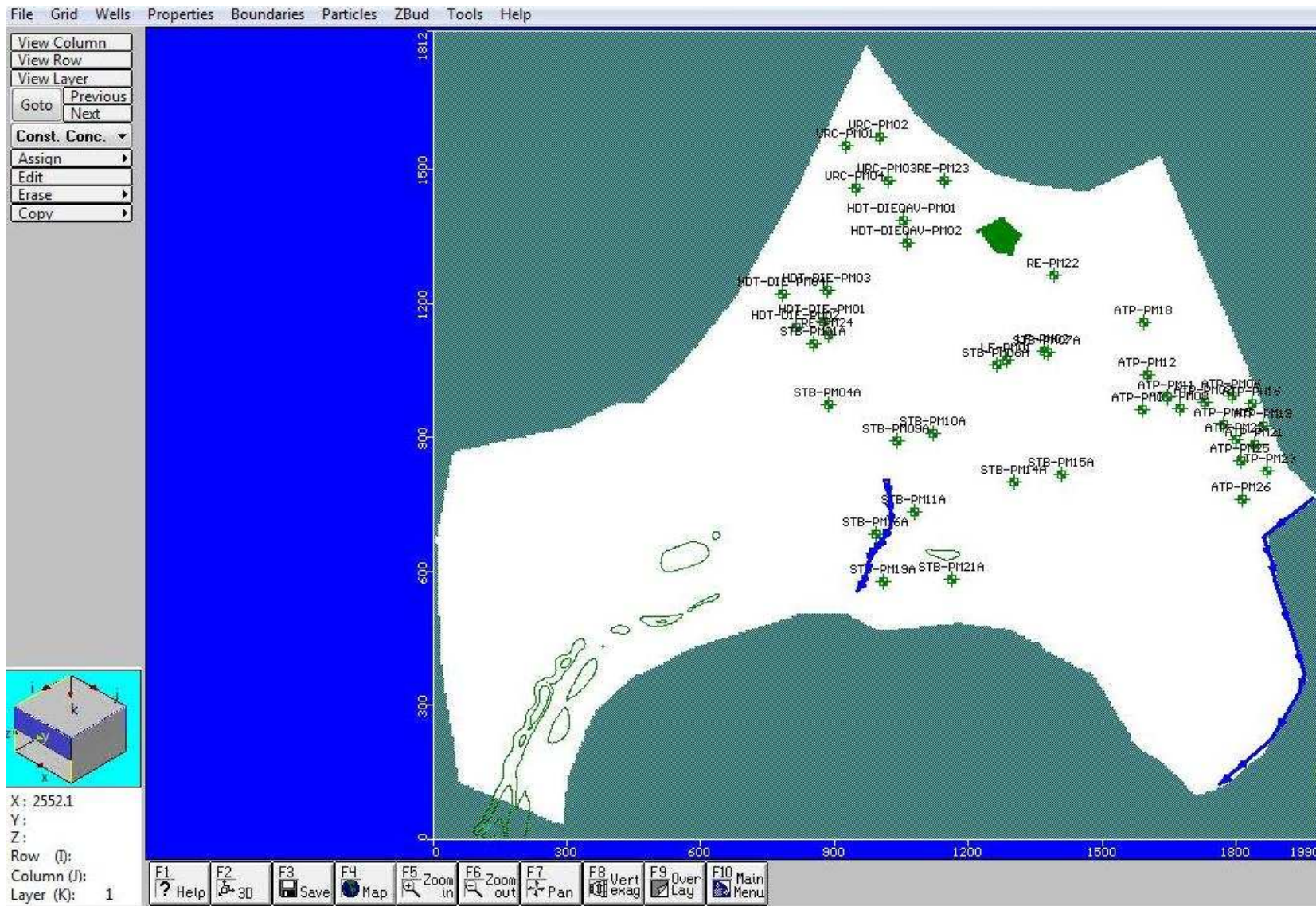


Figura 3.7: Vista superior do Modelo Conceitual e a área de contaminação inserida (cor verde).

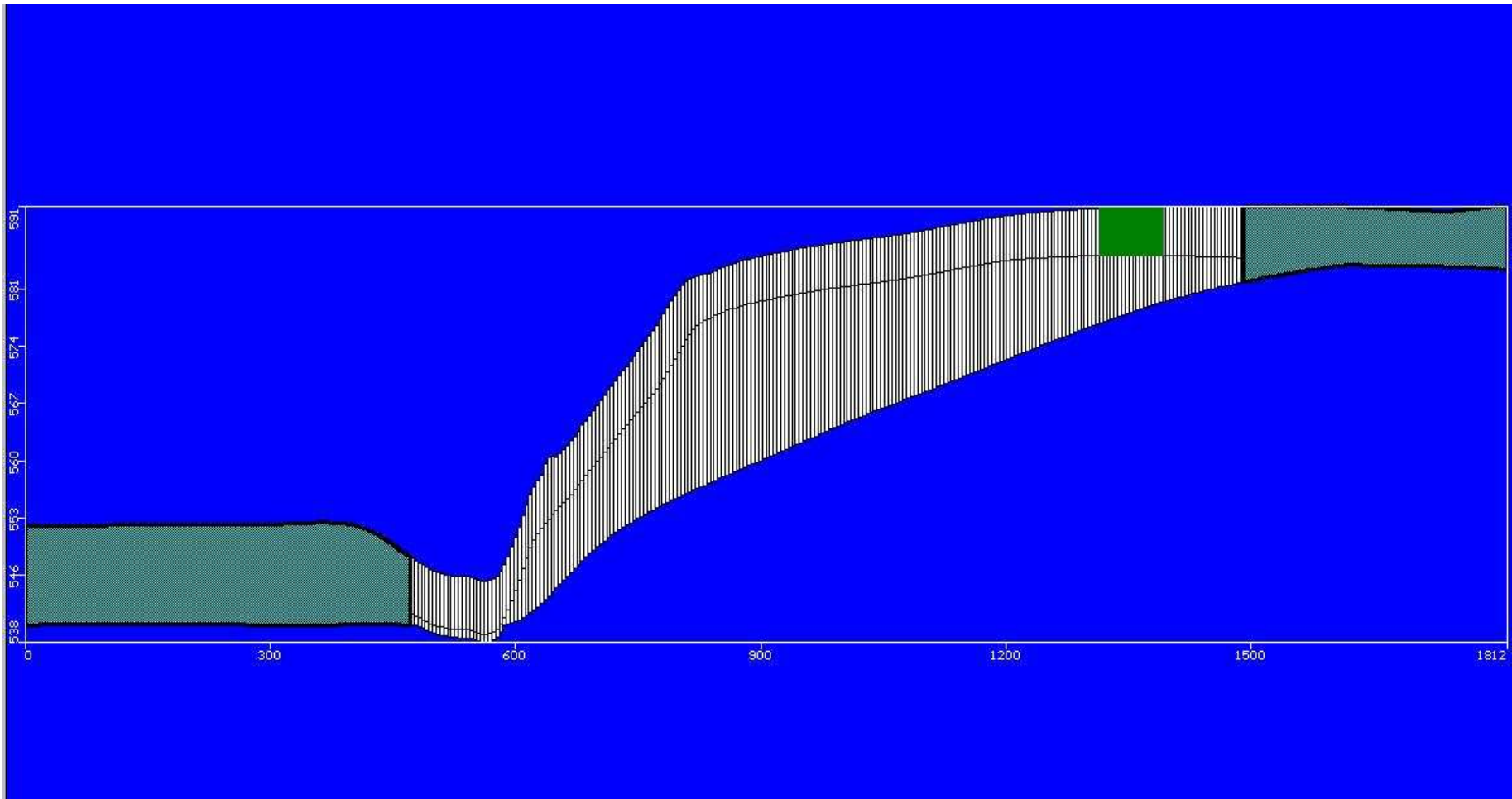


Figura 3.8: Seção do Modelo Conceitual e a área de contaminação inserida (cor verde).

Em relação ao volume de material contaminado, ampliando o gráfico podemos visualizar melhor a extensão da contaminação, conforme figura 3.9.

Pela irregularidade da figura, podemos aproximar a área contaminada mais densa para as dimensões de 70m por 75m, com profundidade de aproximadamente 6m, conforme figura 3.10. O volume total da área demarcada em verde na figura 3.9 é de aproximadamente 31.500m³.

Esta área está dentro da ordem de grandeza esperada de uma contaminação em uma área petrolífera (borreiros), e é claro, englobando vários contaminantes. Para este estudo a área demarcada foi considerada satisfatória para a simulação dos cenários.

Pelo modelo a contaminação é inserida ao longo da camada superior, que está em contato com a água subterrânea. Para evitar contato seria necessário criar nova camada ou dividir células.

Os borreiros, prática operacional comum praticada no passado por refinarias, consiste basicamente de enterrar borras oleosas não reprocessáveis, representam casos similares ao cenário proposto sem necessidade de divisão das células.

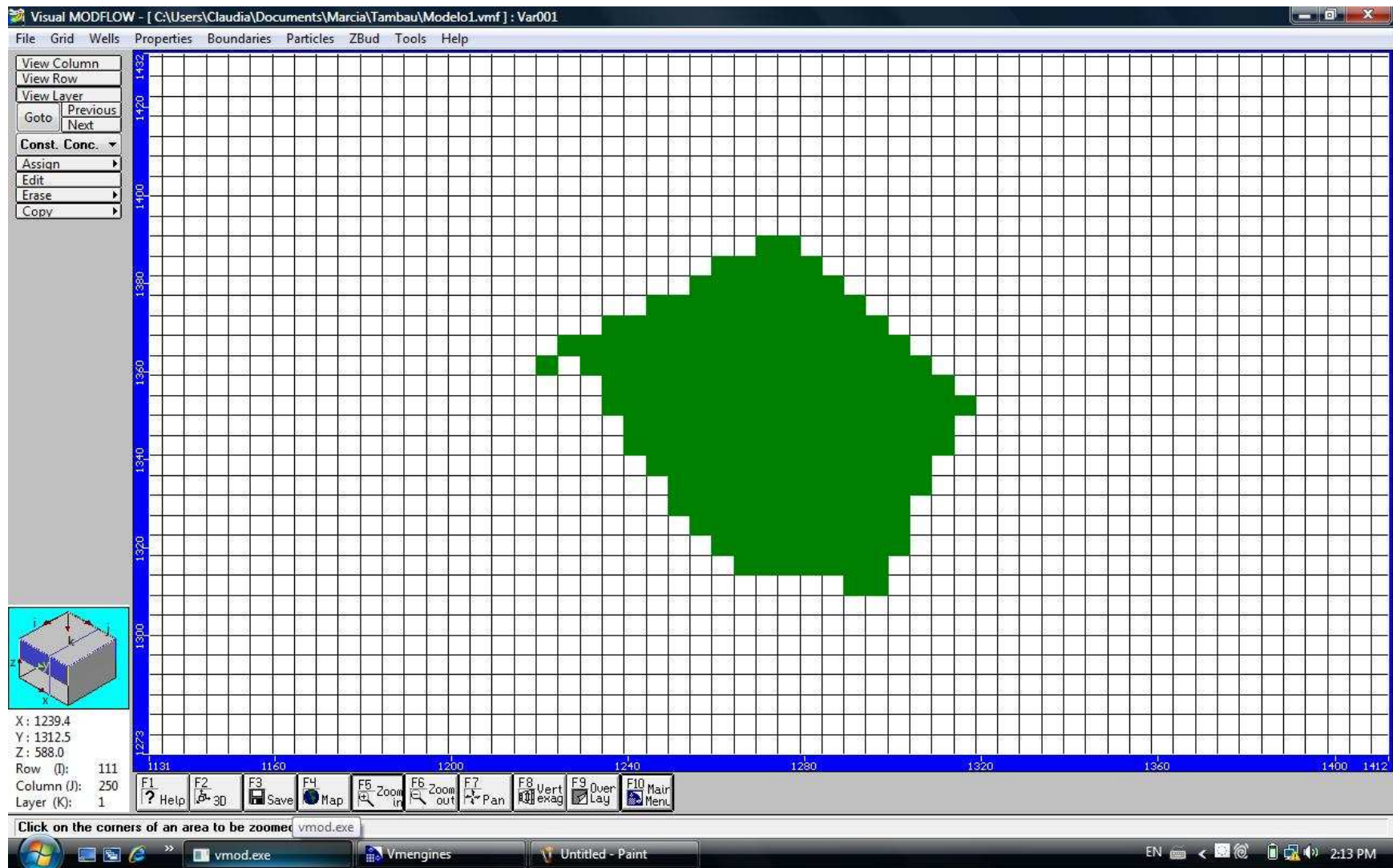


Figura 3.9: Escala ampliada da vista superior do Modelo Conceitual e a área de contaminação inserida.

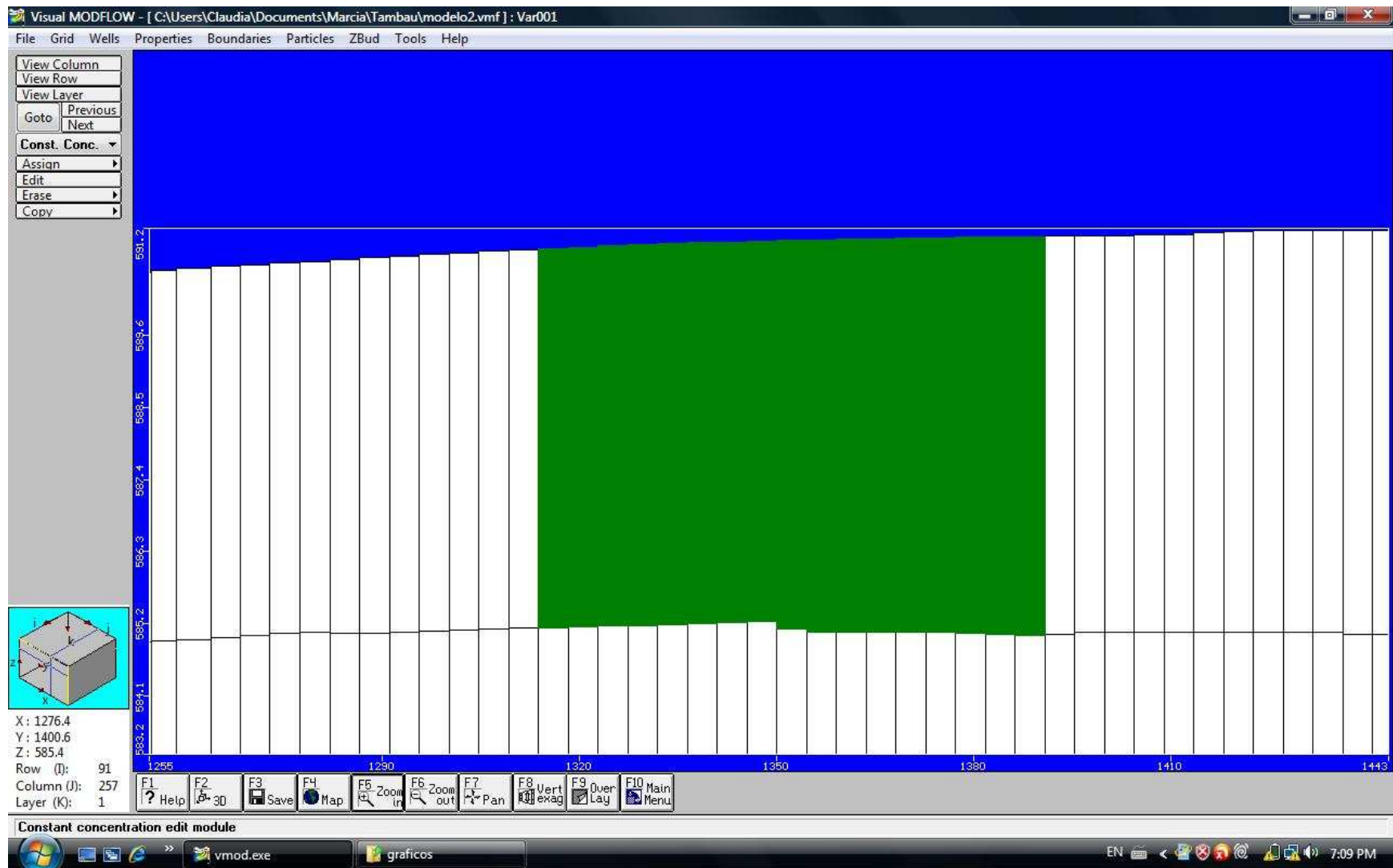


Figura 3.10: Escala ampliada da seção do Modelo Conceitual e a área de contaminação inserida.

Observando os limites de intervenção do naftaleno da Resolução CONAMA 420 e de forma a simular uma concentração considerável para o estudo paramétrico, foi adotada como condição de contorno uma concentração constante de 1,3 mg/l, pouco menos de dez vezes o limite de intervenção de 0,14 mg/l.

A porosidade total e a porosidade efetiva do modelo conceitual adotada por ALBERTO, M.C. (2005) são respectivamente 0,30 e 0,15. Para o volume de 31.500m³, a massa de contaminante é de aproximadamente 5 toneladas, considerando em 1m³ o volume de 1000 litros de água e a concentração 1,3 mg/l de naftaleno.

4 ESTUDO PARAMÉTRICO DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO MT3D

Conforme teoria, as técnicas mais usuais de remediação de HPA são atenuação natural monitorada, *pump-and-treat* e oxidação química *in situ*. A atenuação natural (dispersão, sorção e biodegradação) e a técnica *pump-and-treat* podem ser simuladas pelo pacote MT3D. Este estudo foi desenvolvido aplicando estas duas técnicas.

O estudo paramétrico foi idealizado com base nos fenômenos de sorção, de biodegradação e da vazão de poços de bombeamento, para avaliar os efeitos destes parâmetros no transporte de contaminantes na água subterrânea. O Modflow não simula cenários multifásicos, não contemplando, portanto, o transporte de contaminante na fase livre, somente na fase dissolvida.

A sorção de um elemento orgânico pode ser obtida multiplicando-se a partição solo-água (K_{oc}) pela fração orgânica do solo (f_{oc}). O primeiro é parâmetro intrínseco do contaminante, e o segundo depende da formação do solo. O K_{oc} do Naftaleno inserido no modelo é de 1288 (ASTM E-1739-95).

No modelo conceitual utilizado neste trabalho, não há referência do teor de orgânicos do solo. Sendo assim, foram adotados alguns valores usuais encontrados de solos tropicais, valores estes capazes de fornecer uma análise da variação do parâmetro sorção em relação aos resultados obtidos no Modflow.

A isoterma de sorção linear foi mantida neste estudo por ser um modelo bastante utilizado para cenários de contaminação com hidrocarbonetos.

A biodegradação foi analisada alterando-se o tempo de meia-vida do contaminante, e por consequência a constante de biodegradação do naftaleno.

O valor da constante de biodegradação adotado para o Naftaleno é de $0,0027 \text{ dias}^{-1}$ (Tabela X3.2 ASTM E-1739-95).

Em síntese, o estudo paramétrico foi desenvolvido alterando-se os valores de fração de matéria orgânica do solo, a constante de biodegradação do naftaleno e para os cenários de *pump-and-treat*, a vazão de bombeamento.

Para finalizar o trabalho foram realizadas simulações alterando a Isoterma de Sorção Linear pela Isoterma de Sorção de Langmuir, que se diferente da sorção linear por possuir um número finito de sítios de sorção. Para tempos de simulação mais longos, e fonte de contaminação ativa, que é o caso deste estudo, espera-se que se tenha mais contaminante na fase dissolvida.

4.1 Descrição dos Cenários de Atenuação Natural

O cenário 1 é o cenário “branco”. Este cenário na verdade pode ser interpretado como um modelo que apresenta um contaminante qualquer, inerte, ou seja, que tenha sorção e biodegradação desprezíveis. Os processos que regem o transporte de contaminantes no cenário 1 são a advecção e a dispersão hidrodinâmica.

Os cenários 2 a 5 foram simulados sem biodegradação e com valores diferentes de sorção, alterando-se para isto a fração de orgânicos no solo f_{oc} (tabela 4.1).

Para o estudo paramétrico os valores de sorção foram acrescidos na escala de dez vezes a fração orgânica, reduzindo depois para intervalos menores, próximos de cinco vezes a grandeza, para realizar o estudo dentro de um intervalo de 0,01% a 2% de fração orgânica, valores usuais encontrados no solo.

Os cenários 6 a 9 foram simulados sem sorção e com valores diferentes de biodegradação (tabela 4.2). O valor base utilizado é $0,0027 \text{ dias}^{-1}$ (Tabela X3.2 ASTM E-1739-95), sendo a constante de biodegradação da fase dissolvida (K_{mobile}) extrapolada para valores superiores e para valores inferiores. A constante de biodegradação da fase sorvida (K_{sorbed}) foi considerado desprezível em todos os cenários, seguindo previsão de comportamento de degradação de HPA da teoria. A constante de biodegradação da fase dissolvida (K_{mobile}) foi acrescida na escala de dez vezes para um intervalo de tempo de meia-vida de um mês a sete anos. No entanto, no intervalo de tempo de meia-vida de um mês até oito meses foi inserido mais um cenário para avaliar os resultados intermediários.

Os cenários 10 a 13 foram simulados com sorção constante, e com valores diferentes de biodegradação (tabela 4.3). Os intervalos utilizados para a biodegradação foram mantidos iguais aos cenários 6 a 9 (tabela 4.2).

Todos os cenários foram simulados em quatro tempos diferentes (~ 5 anos, 10 anos, 15 anos e 20 anos para o cenário “branco” e para os cenários de biodegradação), permitindo a avaliação da variável tempo no processo de transporte de contaminantes. Os cenários de sorção foram extrapolados levando em consideração que a zona saturada está em média a 10 metros de profundidade e, portanto não há matéria orgânica. Entretanto foi considerado que a sorção pode ocorrer nos minerais do solo, e o valor adotado para os cenários com sorção constante foi um valor baixo e não zero. Não foram simulados os cenários de sete anos para os cenários de sorção em virtude da utilização da isoterma de sorção linear, ou seja, considera uma capacidade infinita de sorção.

Tabela 4.1: Cenários 1 – branco, a 5, sem biodegradação com variação da sorção

| Cenário | dias | F _{oc} (%) | Sorção Naftaleno K _d (l/Kg) | Tempo de meia-vida (λ dias) | Biodegradação K _{mobile} (dias ⁻¹) | Ksorbed (dias ⁻¹) |
|---------|------|------------------------|--|-----------------------------------|--|----------------------------------|
| 1a | 1895 | - | - | - | - | - |
| 1b | 3650 | - | - | - | - | - |
| 1c | 5475 | - | - | - | - | - |
| 1d | 7300 | - | - | - | - | - |
| 2a | 1895 | 0.01 | 0.130 | - | - | - |
| 2b | 3650 | 0.01 | 0.130 | - | - | - |
| 2c | 5475 | 0.01 | 0.130 | - | - | - |
| 3a | 1895 | 0.1 | 1.29 | - | - | - |
| 3b | 3650 | 0.1 | 1.29 | - | - | - |
| 3c | 5475 | 0.1 | 1.29 | - | - | - |
| 4a | 1895 | 0.5 | 6.44 | - | - | - |
| 4b | 3650 | 0.5 | 6.44 | - | - | - |
| 4c | 5475 | 0.5 | 6.44 | - | - | - |
| 5a | 1895 | 2.0 | 25.8 | - | - | - |
| 5b | 3650 | 2.0 | 25.8 | - | - | - |
| 5c | 5475 | 2.0 | 25.8 | - | - | - |

Tabela 4.2: Cenários 6 a 9, sem sorção com variação da meia-vida do naftaleno

| Cenário | dias | Foc (%) | Sorção Naftaleno K_d (l/Kg) | Tempo de meia-vida (λ dias) | Biodegradação K_{mobile} (dias ⁻¹) | Ksorbed (dias ⁻¹) |
|---------|------|---------|-------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| 6a | 1895 | - | - | 25 | 0.027 | 0 |
| 6b | 3650 | - | - | 25 | 0.027 | 0 |
| 6c | 5475 | - | - | 25 | 0.027 | 0 |
| 6d | 7300 | - | - | 25 | 0.027 | 0 |
| 7a | 1895 | - | - | 90 (3 meses) | 0.008 | 0 |
| 7b | 3650 | - | - | 90 (3 meses) | 0.008 | 0 |
| 7c | 5475 | - | - | 90 (3 meses) | 0.008 | 0 |
| 7d | 7300 | - | - | 90 (3 meses) | 0.008 | 0 |
| 8a | 1895 | - | - | 256 (8,5 meses) | 0.0027 | 0 |
| 8b | 3650 | - | - | 256 (8,5 meses) | 0.0027 | 0 |
| 8c | 5475 | - | - | 256 (8,5 meses) | 0.0027 | 0 |
| 8d | 7300 | - | - | 256 (8,5 meses) | 0.0027 | 0 |
| 9a | 1895 | - | - | 2567 (7 anos) | 0.00027 | 0 |
| 9b | 3650 | - | - | 2567 (7 anos) | 0.00027 | 0 |
| 9c | 5475 | - | - | 2567 (7 anos) | 0.00027 | 0 |
| 9d | 7300 | - | - | 2567 (7 anos) | 0.00027 | 0 |

Tabela 4.3: Cenários 10 a 13, com variação da sorção e variação da meia-vida naftaleno

| Cenário | dias | Foc (%) | Sorção Naftaleno K_d (l/Kg) | Tempo de meia-vida (λ dias) | Biodegradação K_{mobile} (dias ⁻¹) | Ksorbed (dias ⁻¹) |
|---------|------|---------|-------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|
| 10a | 1895 | 0.1 | 1.29 | 25 | 0.027 | 0 |
| 10b | 3650 | 0.1 | 1.29 | 25 | 0.027 | 0 |
| 10c | 5475 | 0.1 | 1.29 | 25 | 0.027 | 0 |
| 11a | 1895 | 0.1 | 1.29 | 90 | 0.008 | 0 |
| 11b | 3650 | 0.1 | 1.29 | 90 | 0.008 | 0 |
| 11c | 5475 | 0.1 | 1.29 | 90 | 0.008 | 0 |
| 12a | 1895 | 0.1 | 1.29 | 256 | 0.0027 | 0 |
| 12b | 3650 | 0.1 | 1.29 | 256 | 0.0027 | 0 |
| 12c | 5475 | 0.1 | 1.29 | 256 | 0.0027 | 0 |
| 13a | 1895 | 0.1 | 1.29 | 2567 | 0.00027 | 0 |
| 13b | 3650 | 0.1 | 1.29 | 2567 | 0.00027 | 0 |
| 13c | 5475 | 0.1 | 1.29 | 2567 | 0.00027 | 0 |

4.2 Descrição dos Cenários de *pump-and-treat*

No estudo paramétrico, tendo em vista as principais técnicas de remediação de HPA e limitações do pacote de transporte de contaminantes do Modflow, foram idealizados cenários com poços de bombeamento.

O primeiro passo foi estabelecer uma ordem de grandeza de vazão de bombeamento para então desenvolver os cenários a serem simulados e extrapolar os valores de vazão.

Dois casos de estudo de contaminação de solos e águas subterrâneas com HPA foram tomados como base. Trata-se de *sites* remediados com tecnologia *pump-and-treat* associada a uma biorremediação obtidos a partir do relatório da EPA “Remediation Case Studies: Innovative Groundwater Treatment Technologies”, volume 11.

As variáveis envolvidas na tecnologia *pump-and-treat* são muitas e variam muito de caso a caso. Como exemplo destas variáveis cita-se o tamanho da pluma, a profundidade, a transmissividade, e o tipo de contaminante.

A ordem de grandeza da vazão foi estabelecida a partir do comparativo simplificado da vazão total anual dos poços de bombeamento dos cenários reais referenciados pelo volume da pluma de contaminação, conforme Relatório da EPA, e o volume aproximado de contaminação adotado neste estudo. Estabelecida a ordem de grandeza os valores de vazão foram então extrapolados para o estudo paramétrico.

O primeiro caso adotado é uma área contaminada no Texas (caso 1), antigo areal que passou a ser utilizado como aterro industrial. O segundo caso é uma área contaminada em Montana (caso 2), antiga madeireira que utilizou ao longo 1946 a 1969 as substâncias creosoto e pentaclorofenol nas suas instalações de tratamento da madeira.

Tabela 4.4 Tabela comparativa de cenários reais de bombeamento

| | Caso 1 | Caso 2 |
|---|--|------------------------|
| Vazão média anual | 197 m ³ /dia na camada com condutividade hidráulica similar a camada saturada do modelo conceitual. | 33 m ³ /dia |
| Tempo de bombeamento | 4 anos | 5 anos |
| Volume aproximado da contaminação comparada ao volume de solo contaminado hipotético deste estudo | 20 vezes | 1,5 |

Após avaliação da ordem de grandeza do tempo e vazão dos poços de bombeamento dos cenários reais relatados no Relatório da EPA (tabela 4.4), e tomando como base o volume de solo contaminado do cenário hipotético deste estudo, a ordem de grandeza de vazão de bombeamento adotada é de 10m³/dia.

Diante do exposto, para o estudo paramétrico foram idealizados os cenários 14 a 17 conforme tabela 4.5. A localização dos poços de bombeamento é apresentada na figura 4.1.

Tabela 4.5: Cenários 14 a 17, com sorção constante e variação das vazões dos poços de bombeamento

| Cenário | dias | K _d (l/Kg) | Vazão do poço (m3/dia) | Vazão (m3/dia) |
|---------|------|--------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 14 | 1865 | 1,29 | P1 =0.2 P2= 0.2 P3= 0.1 | 0.5 |
| 15 | 1865 | 1,29 | P1= 0.3 P2= 0.4 P3= 0.3 | 1.0 |
| 16 | 1865 | 1,29 | P1= 2 P2= 2 P3= 1 | 5 |
| 17 | 1865 | 1,29 | P1 =3 P2 =4 P3= 3 | 10 |

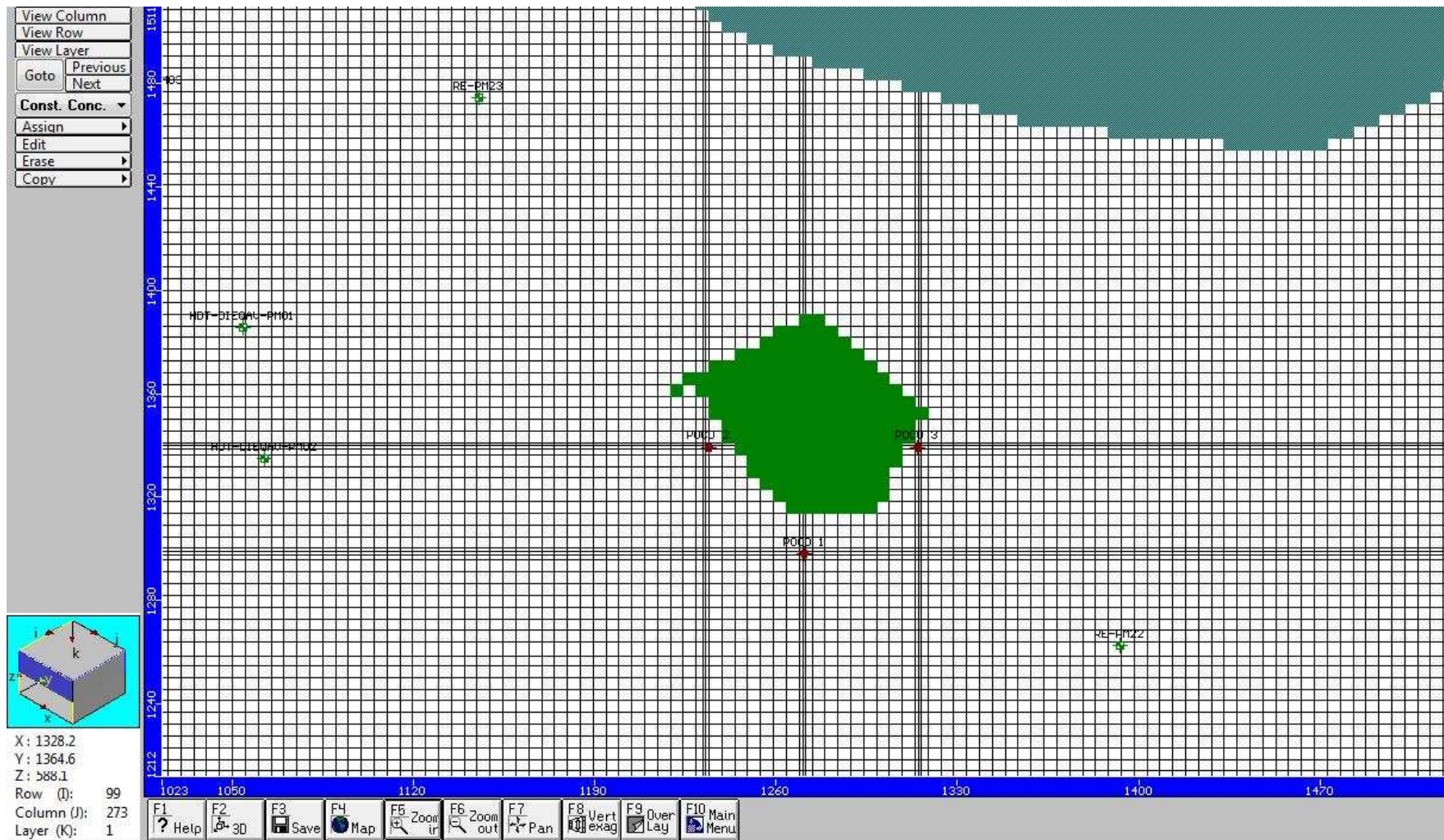


Figura 4.1: Escala ampliada com localização dos poços de bombeamento: Poço 1, Poço 2 e Poço 3 (direção principal do fluxo: norte – sul da figura).

4.3 Cenário de transporte de contaminantes utilizando isoterma de sorção não linear

Para finalizar o estudo foi simulado um cenário com transporte de contaminante utilizando isoterma de sorção não linear.

As isotermas lineares são comumente utilizadas para cenários de contaminação com material orgânico. Entretanto é interessante simular casos utilizando uma isoterma de sorção não linear uma vez que o intervalo de tempo da simulação utilizado neste estudo é elevado e poderia refletir em uma concentração de naftaleno menor que a real na fase dissolvida. A sorção linear possui limitação por considerar que o solo tem uma capacidade infinita de sorção.

Neste estudo paramétrico foi utilizado a Isoterma de Langmuir que diferente da Isoterma Linear considera que o solo tem um número finito de sítios de sorção.

Da mesma forma que os cenários de *pump-and-treat*, foi necessário estabelecer uma ordem de grandeza para o parâmetro β da Isoterma de Langmuir a ser utilizada no estudo paramétrico. O parâmetro β representa a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvido pelo sólido (MM^{-1}).

Novamente tomaram-se como base dois estudos para a obtenção dos parâmetros de sorção da Isoterma de Langmuir.

PALMA *et al* (2004) avaliou o comportamento de frentes de contaminação a partir de modelagem com diferentes valores de parâmetros de sorção para a área do lixão da cidade de Poços de Caldas, MG. Em geral as camadas de solo deste trabalho possuem condutividade hidráulica próxima deste estudo e porosidade total e efetiva superiores os valores adotados pelo modelo conceitual. O parâmetro β com melhor ajuste é 0,002 Kg/Kg.

PAULA, E.H. (1999) realizou um estudo experimental do transporte e retenção de zinco e cobre em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro. Neste trabalho o parâmetro β ficou entre 0,001 a 0,005 Kg/Kg, sendo a última faixa considerada para uma área com elevado teor de matéria orgânica (acima de 30%).

Analisando a faixa relativamente pequena do parâmetro β e considerando que o local ora em questão apresenta baixo valor de matéria orgânica foi adotado neste estudo o valor 0,002 Kg/Kg.

A constante de distribuição (K_d) utilizada foi a mesma do cenário 3. O valor de sorção é relativamente baixo, onde a fração orgânica é de 0,1% considerando que a sorção pode ocorrer no mineral.

Na tabela 4.6 se encontram os parâmetros adotados para a simulação do cenário 18 com isoterma de sorção não linear.

Tabela 4.6: Cenário 18 com sorção constante e variação das vazões dos poços de bombeamento

| Cenário | Dias | K_d (l/Kg) | β (Kg/Kg) |
|---------|------|-----------------|--------------------|
| 18a | 1865 | 1,29 | 0,002 |
| 18b | 3650 | 1,29 | 0,002 |
| 18c | 5475 | 1,29 | 0,002 |

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de concentração do contaminante e extensão máxima das plumas na fase saturada e na fase não saturada para o cenário “branco” e os cenários de sorção sem biodegradação são apresentados na tabelas 5.1.

As concentrações máximas de naftaleno na fase dissolvida analisadas neste trabalho e apresentadas nas figuras deste capítulo se referem a área localizada abaixo da contaminação inserida na camada 1.

Tabela 5.1: Resultado da simulação dos cenários 1 a 5

| Cenário | dias | Sorção K_d (l/Kg) | Biodegradação K_{mobile} (dias ⁻¹) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona saturada (m) |
|---------|------|------------------------|---|----------------------------|--|--------------------------------------|
| 1a | 1895 | - | - | 18 | 0.51 | 240 |
| 1b | 3650 | - | - | 20 | 0.81 | 250 |
| 1c | 5475 | - | - | 20 | 0.99 | 250 |
| 1d | 7300 | - | - | 20 | 1.09 | 250 |
| 2a | 1895 | 0.130 | - | 14 | 0,25 | 180 |
| 2b | 3650 | 0.130 | - | 15 | 0,45 | 200 |
| 2c | 5475 | 0.130 | - | 16 | 0,61 | 200 |
| 3a | 1895 | 1.29 | - | 9 | 0,04 | 110 |
| 3b | 3650 | 1.29 | - | 9 | 0,09 | 130 |
| 3c | 5475 | 1.29 | - | 9 | 0,13 | 135 |
| 4a | 1895 | 6.44 | - | 8,5 | 0,01 | 95 |
| 4b | 3650 | 6.44 | - | 8,5 | 0,02 | 95 |
| 4c | 5475 | 6.44 | - | 8,5 | 0,03 | 105 |
| 5a | 1895 | 25.8 | - | 8,5 | 3,43E-04 | 85 |
| 5b | 3650 | 25.8 | - | 8,5 | 6,94E-04 | 85 |
| 5c | 5475 | 25.8 | - | 8,5 | 0,01 | 85 |

Para os cenários de sorção tem-se que mesmo para uma quantidade mínima de matéria orgânica a concentração de naftaleno na fase dissolvida ficou próxima a 20% para o cenário de 5 anos e 45% para o cenário 15 anos do valor da concentração inicial. A partir do cenário 3 houve uma grande queda da concentração de naftaleno na fase dissolvida, que alcançou uma marca máxima de 10% do valor de concentração inicial. Os cenários 4 e 5 apresentaram na média 1% de naftaleno na fase dissolvida em relação a concentração inicial (figura 5.1).

A isoterma de sorção utilizada é a isoterma linear.

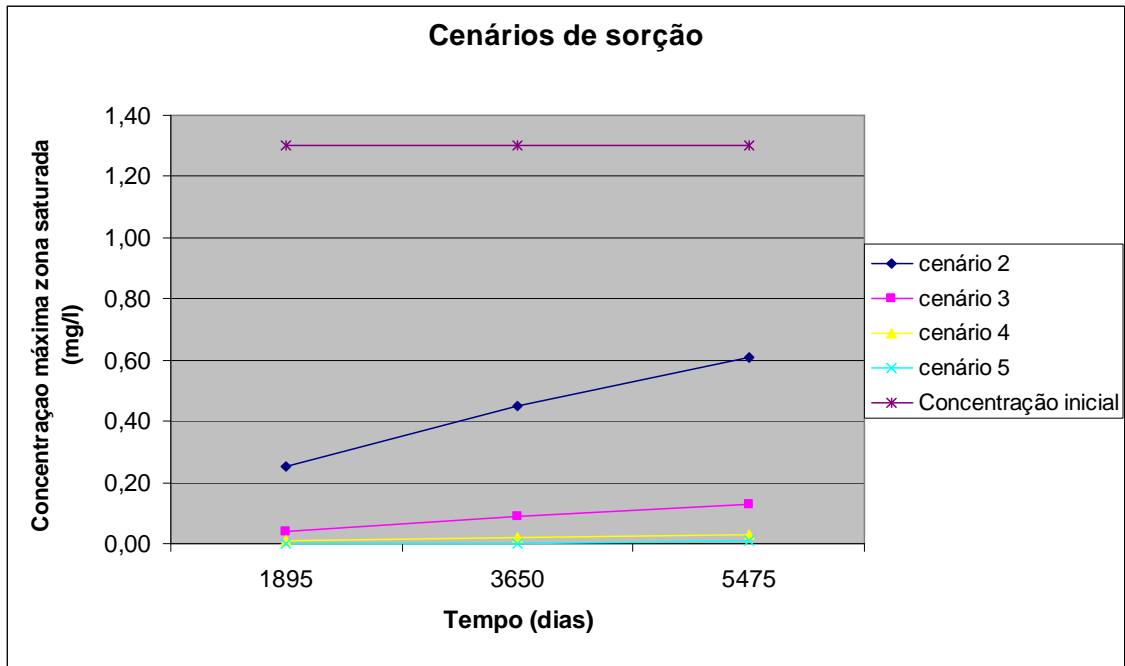


Figura 5.1: Cenários de sorção simulados no Modflow: concentração máxima da pluma em mg/l versus tempo de simulação

Em relação à profundidade, o cenário 2 apresentou uma redução em média de 25% em relação ao cenário “branco”. Os cenários 3, 4 e 5 tiveram resultados praticamente idênticos e estáveis com 60% de redução da profundidade máxima alcançada pela pluma em relação ao cenário “branco” (figura 5.2)

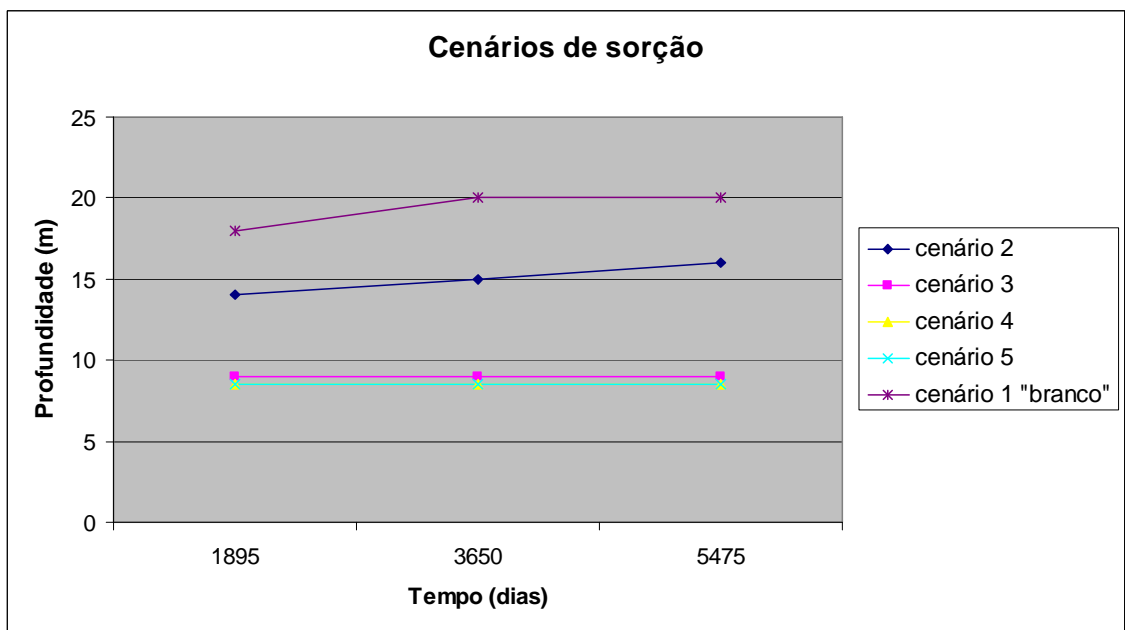


Figura 5.2: Cenários de sorção simulados no Modflow: profundidade da pluma em metros versus tempo de simulação

Em relação à extensão máxima da pluma de contaminação, novamente são observados resultados similares.

O cenário 2 apresentou uma redução da extensão máxima da pluma próxima a 20%. O cenário 3 apresentou média de 50% de redução enquanto que os cenários 4 e 5 apresentaram uma extensão máxima da pluma em média de 65% menor que o cenário 1 "branco" (figura 5.3).

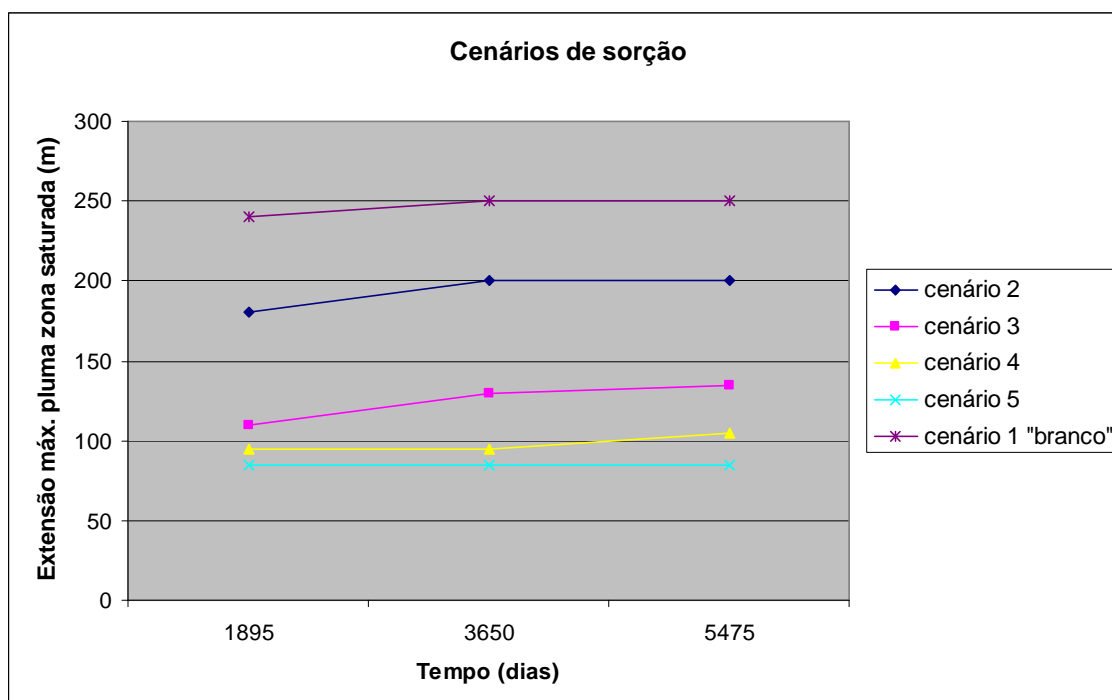


Figura 5.3: Cenários de sorção simulados no Modflow: extensão máxima da pluma em metros versus tempo de simulação

Em geral tem-se que mesmo com uma fração orgânica muito baixa (cenário 2), houve queda considerável dos valores de naftaleno na fase dissolvida. A partir do cenário 3 os resultados ficaram próximos com alterações pequenas.

Aumentando a fração orgânica do solo, e por consequência o K_d , tem-se que o solo praticamente retém a maior parte do naftaleno na fase sorvida.

A sorção dos HPA é alta quando comparada a outros contaminantes (tabela 5.2), e o reflexo deste alto poder de sorção e a sua compatibilidade com o solo em detrimento da água pode ser visto nos resultados obtidos nas simulações do Modflow (figura 5.4 e 5.11).

Tabela 5.2: Valores de K_{oc} para hidrocarbonetos (adaptado da ASTM E-1739-95)

| | Log K _{oc} * | K _{oc} (l/Kg) |
|-----------|-----------------------|------------------------|
| Etanol | 0,34 | 2,2 |
| Benzeno | 1,58 | 38 |
| Tolueno | 2,13 | 134 |
| Xileno | 2,38 | 239 |
| Naftaleno | 3,11 | 1288 |
| Antraceno | 4,15 | 14125 |
| Pireno | 4,88 | 75857 |

Nas figuras 5.4, 5.6, 5.8 e 5.10 (cenários de cinco anos) tem-se que a extensão da pluma de naftaleno na fase saturada assim como o valor da concentração em mg/l é reduzida com o aumento do valor da sorção, que é respectivamente, 0,130, 1,29, 6,44, e 25,8 l/Kg.

Pelas figuras 5.5, 5.7, 5.9 e 5.11 (cenários de quinze anos) tem-se que a concentração e a extensão da pluma de naftaleno aumentam levemente com o aumento do tempo da simulação em relação aos cenários das figuras 5.4, 5.6, 5.8 e 5.10, respectivamente.

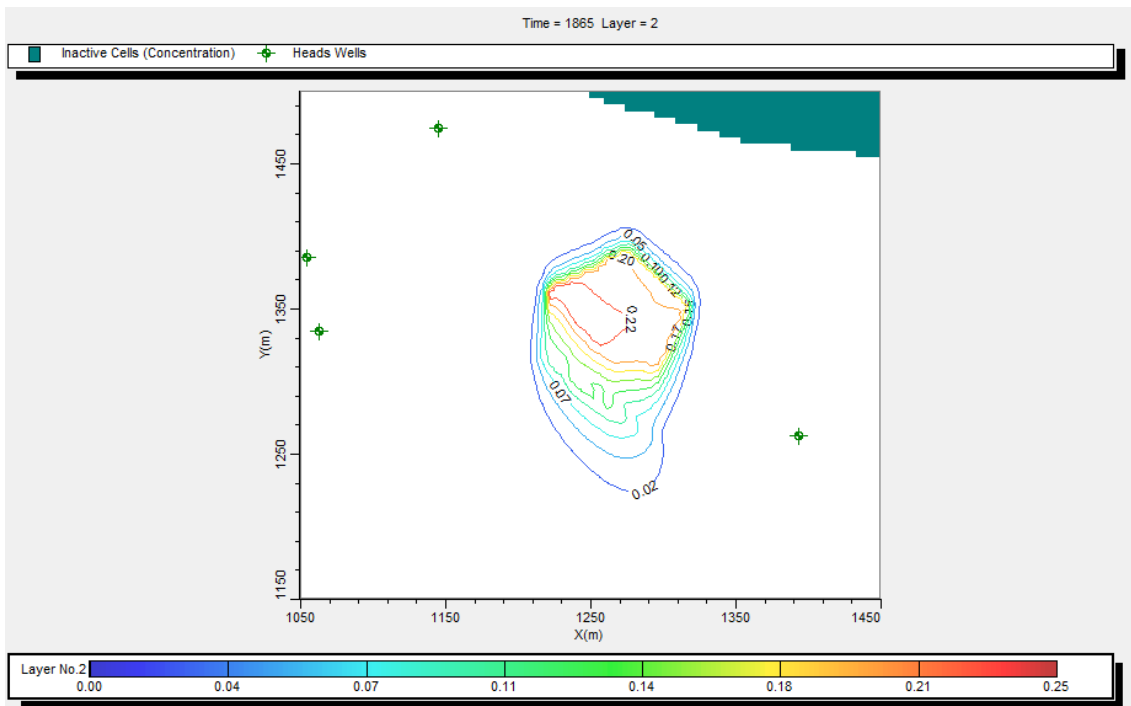


Figura 5.4: Cenário 2a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

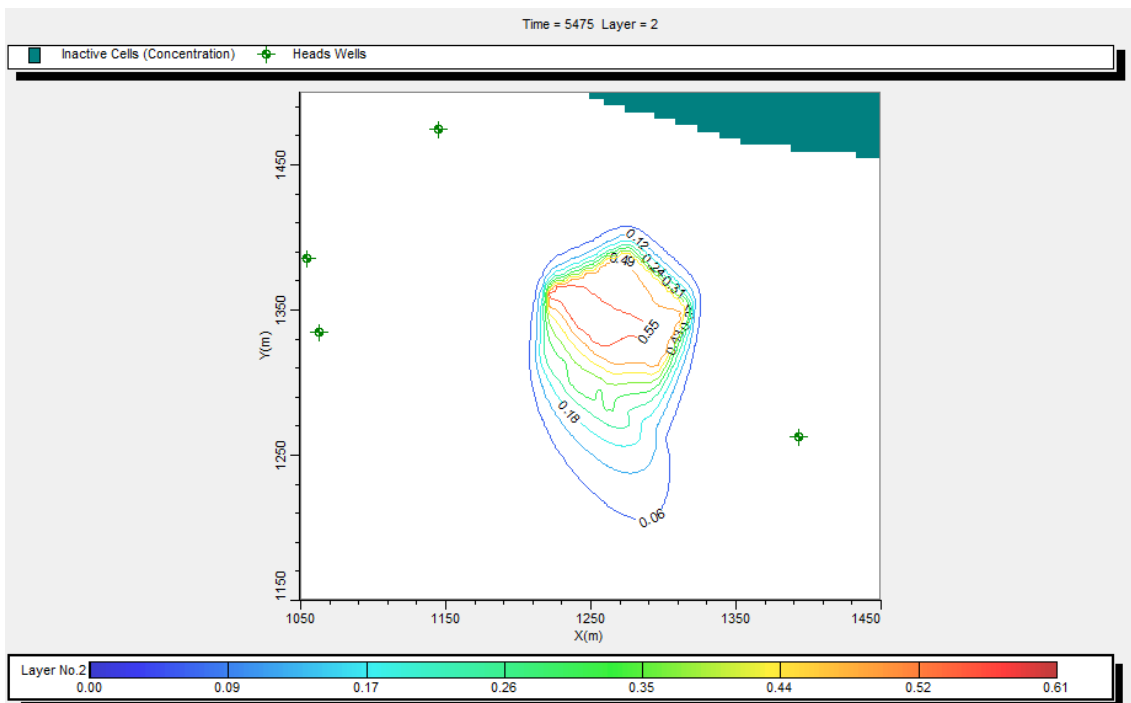


Figura 5.5: Cenário 2c, t=5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

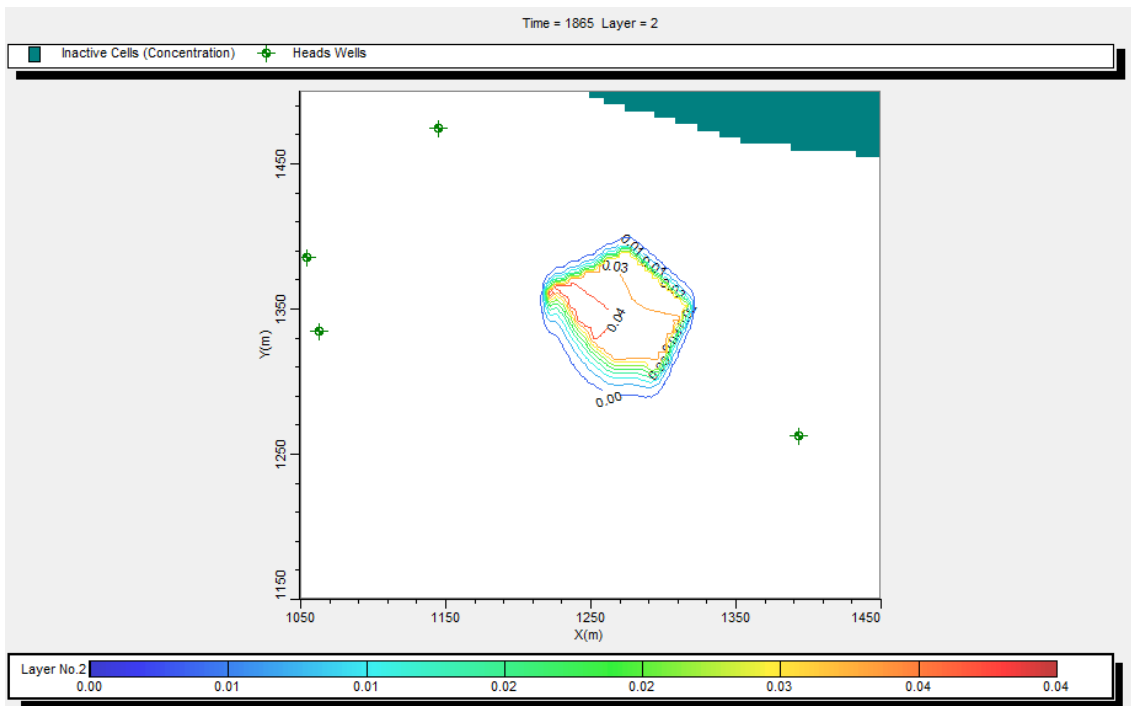


Figura 5.6: Cenário 3a, $t=1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

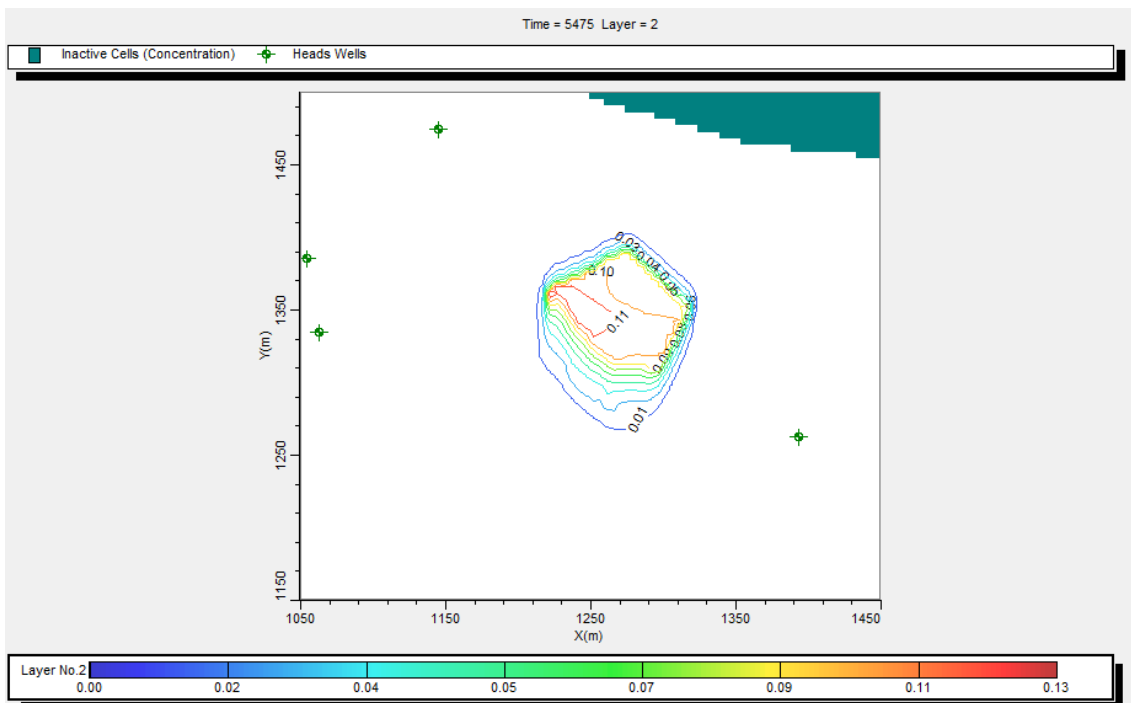


Figura 5.7: Cenário 3c, $t=5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

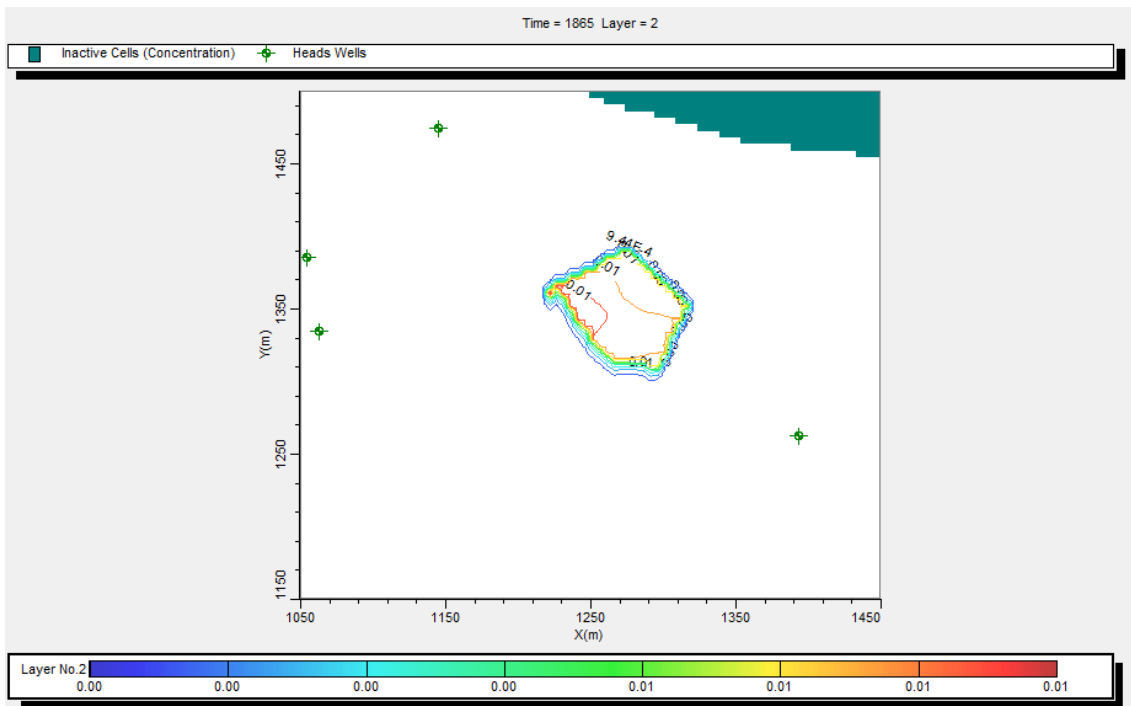


Figura 5.8: Cenário 4a, $t=1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

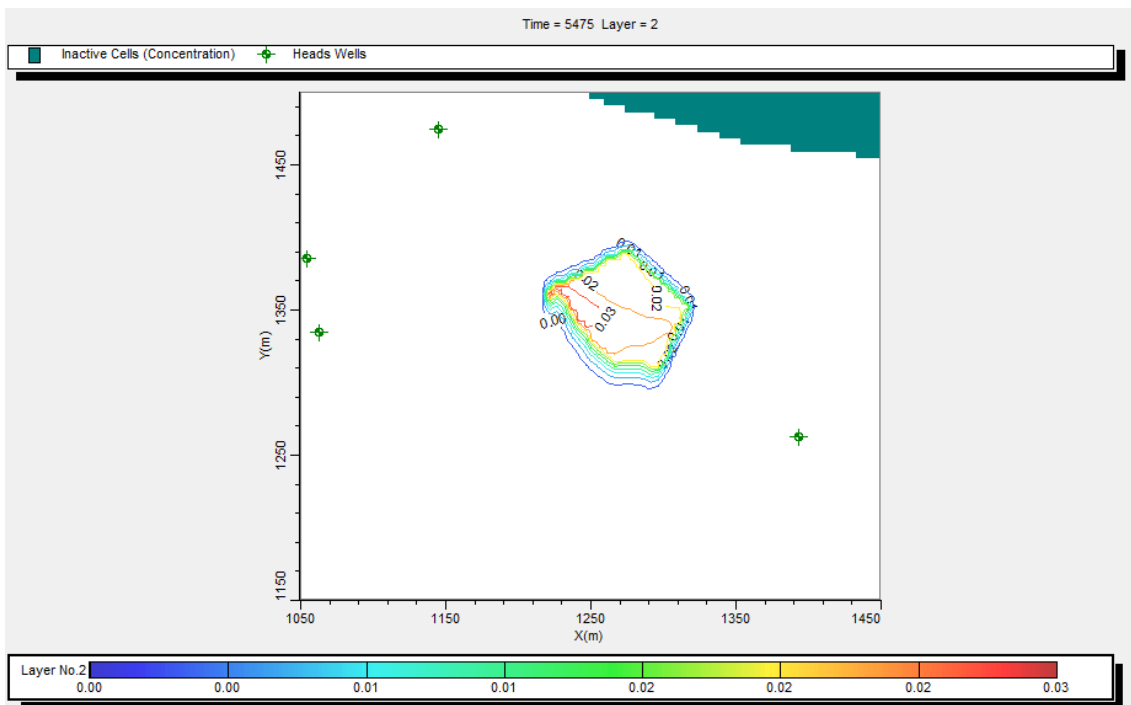


Figura 5.9: Cenário 4c, $t=5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação.

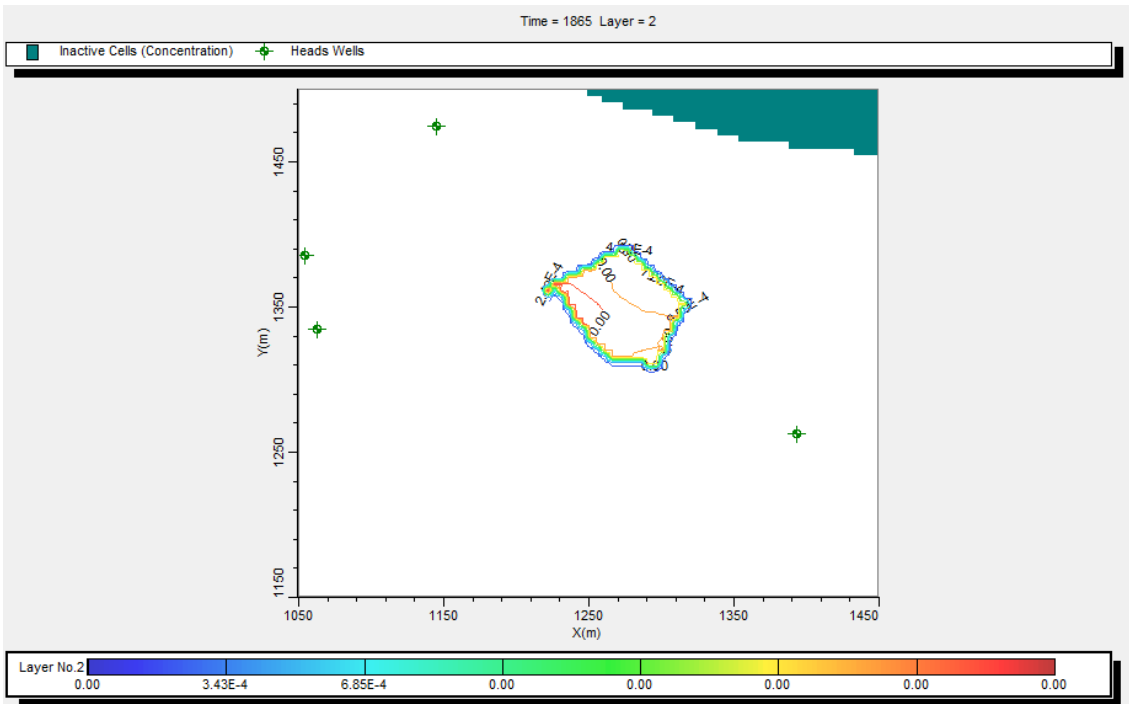


Figura 5.10: Cenário 5a, t=1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação

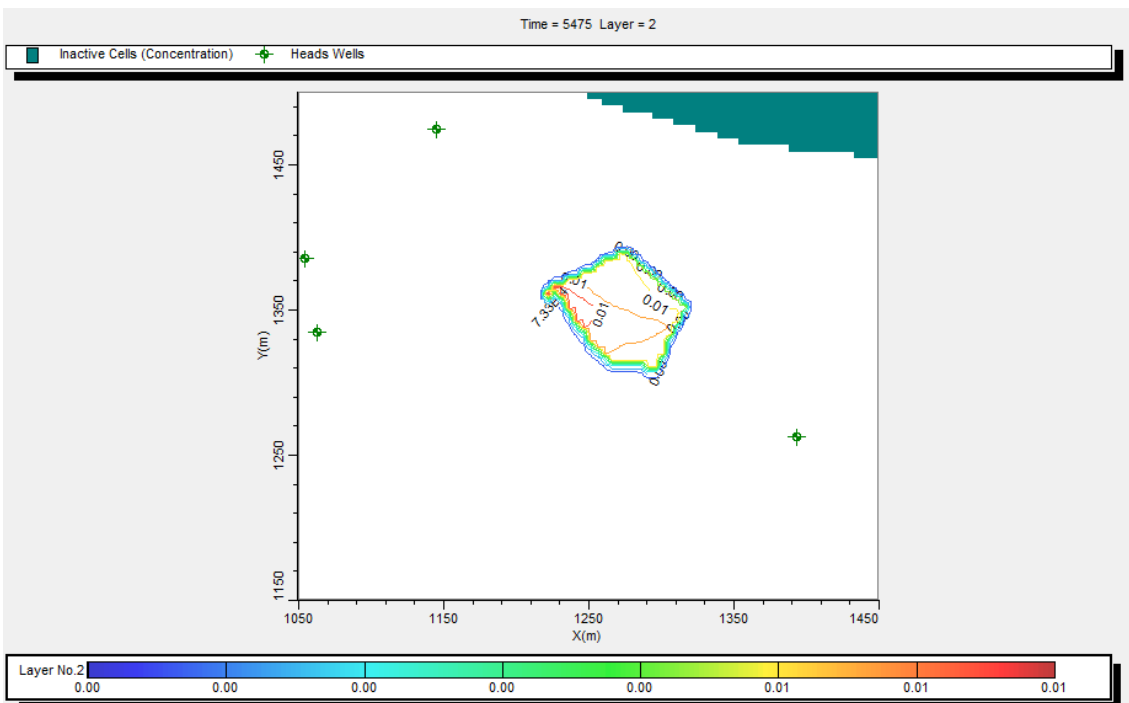


Figura 5.11: Cenário 5c, t=5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção sem biodegradação

As figuras 5.12 a 5.15 representam a seção transversal das simulações dos cenários 2 e 5, nos intervalos 1865 e 5475 dias. Da mesma forma tem-se que com o aumento da sorção a extensão e as concentrações do naftaleno na fase dissolvida são reduzidas (5.12 e 5.14), porém com o aumento do intervalo de tempo das simulações tem-se que a extensão e a concentração do naftaleno sofrem um acréscimo (5.13 e 5.15). Quanto maior a sorção menor o efeito do tempo de simulação nos resultados.

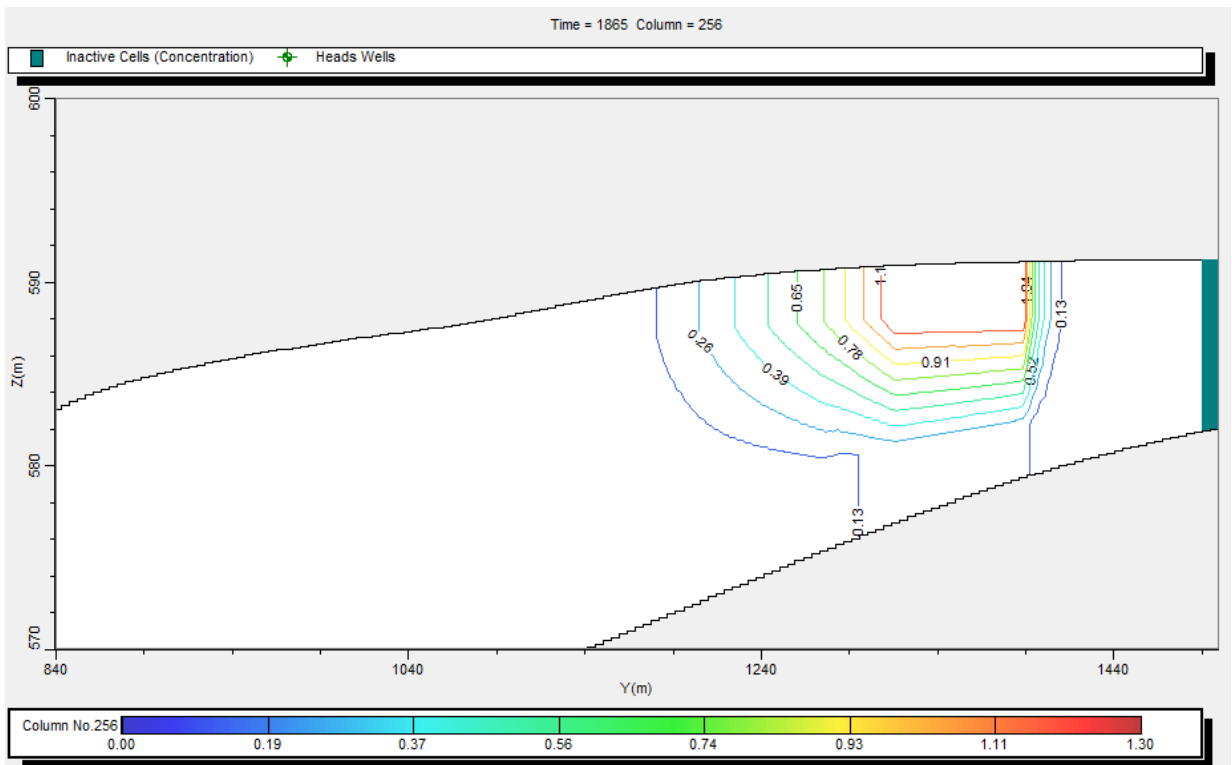


Figura 5.12: Seção do cenário 2 a, $t=1865$ dias, com sorção sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

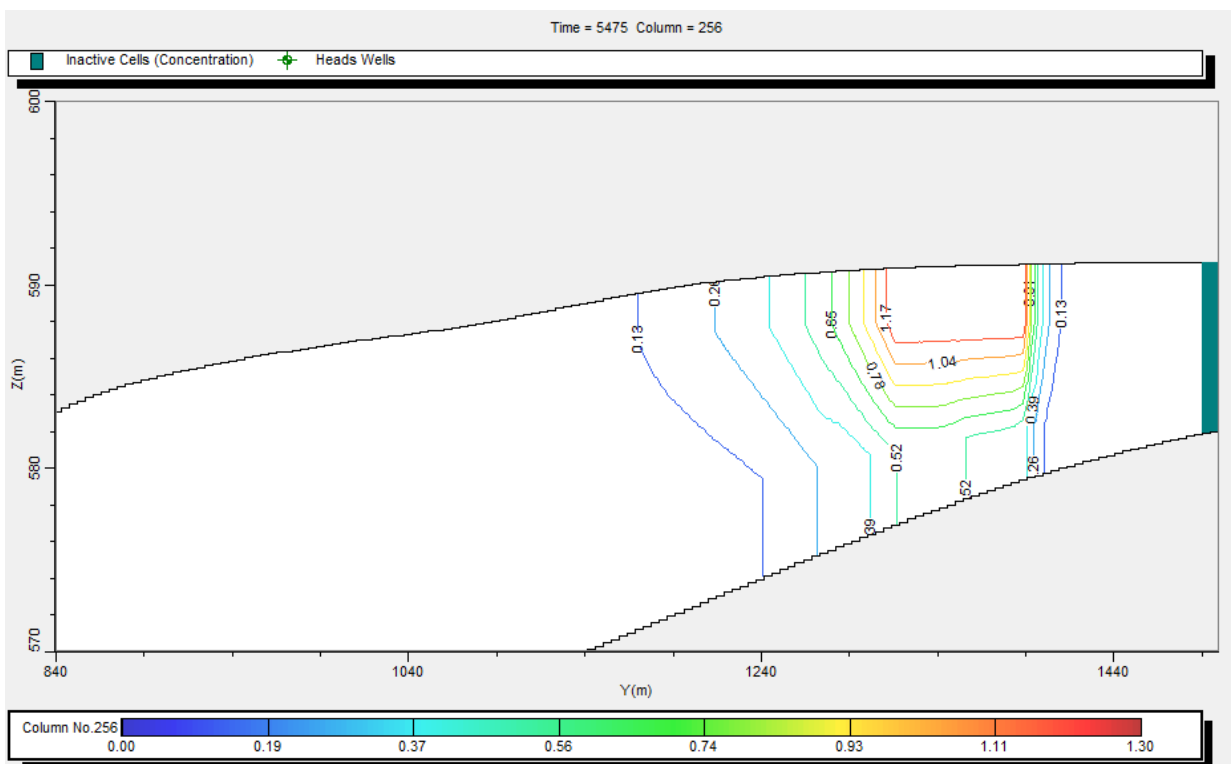


Figura 5.13: Seção do cenário 2c, $t= 5475$, com sorção sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

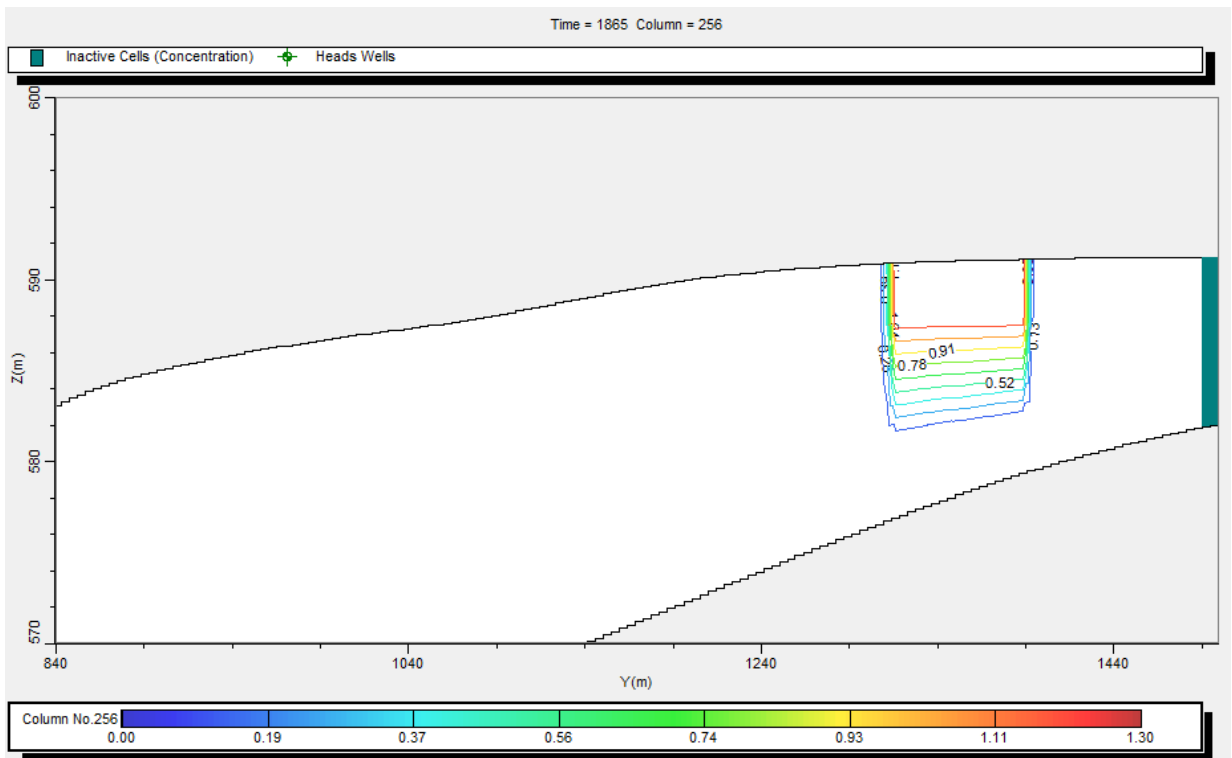


Figura 5.14: Seção do cenário 5a, $t = 1865$, com sorção sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

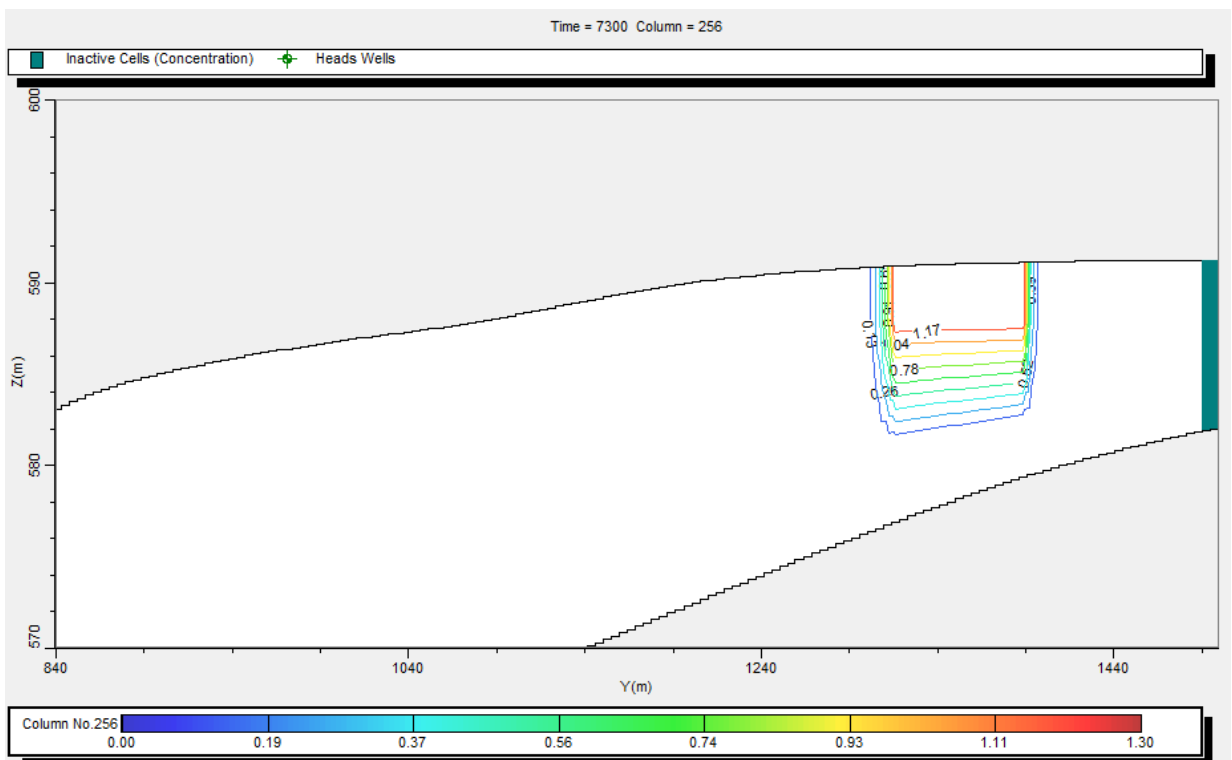


Figura 5.15: Seção do cenário 5c, $t = 5475$, com sorção sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

Os resultados para os cenários de biodegradação sem efeito de sorção estão listados na tabela 5.2. Nesta tabela são apresentadas as concentrações de contaminação para a zona saturada, extensão e profundidade máxima da pluma para as zonas saturada e não saturada.

Os cenários de biodegradação foram simulados com um intervalo de tempo maior, primeiro por não haver capacidade infinita de sorção, e segundo para melhor avaliar o cenário de tempo de meia-vida de 7 anos (cenário 9).

Ressalta-se que a concentração máxima apresentada neste estudo se refere à área localizada na zona saturada logo abaixo da contaminação apresentada na figura 3.10.

Tabela 5.3: Resultado da simulação dos cenários 6 a 9

| Cenário | dias | Sorção K_d | Biodegradação K_{mobile} (dias ⁻¹) | Pluma máxima zona insaturada (m) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona saturada (m) |
|---------|------|-----------------|---|----------------------------------|-------------------------|--|--------------------------------|
| 6a | 1895 | - | 0.027 (< 1 mês) | 110 | 8.5 | 0.01 | 100 |
| 6b | 3650 | - | 0.027 (< 1 mês) | 110 | 8.5 | 0.01 | 100 |
| 6c | 5475 | - | 0.027 (< 1 mês) | 105 | 8.5 | 0.01 | 95 |
| 6d | 7300 | - | 0.027 (< 1 mês) | 105 | 8.5 | 0.01 | 95 |
| 7a | 1895 | - | 0.008 (3 meses) | 130 | 9 | 0.05 | 130 |
| 7b | 3650 | - | 0.008 (3 meses) | 120 | 8 | 0.04 | 120 |
| 7c | 5475 | - | 0.008 (3 meses) | 120 | 8 | 0.04 | 110 |
| 7d | 7300 | - | 0.008 (3 meses) | 110 | 8 | 0.04 | 105 |
| 8a | 1895 | - | 0.0027 (8,5 meses) | 185 | 9 | 0.13 | 170 |
| 8b | 3650 | - | 0.0027 (8,5 meses) | 160 | 9 | 0.13 | 145 |
| 8c | 5475 | - | 0.0027 (8,5 meses) | 140 | 9 | 0.13 | 135 |
| 8d | 7300 | - | 0.0027 (8,5 meses) | 140 | 9 | 0.14 | 130 |
| 9a | 1895 | - | 0.00027 (7 anos) | 310 | 16 | 0.43 | 225 |
| 9b | 3650 | - | 0.00027 (7 anos) | 270 | 17 | 0.58 | 235 |
| 9c | 5475 | - | 0.00027 (7 anos) | 250 | 16.5 | 0.63 | 220 |
| 9d | 7300 | - | 0.00027 (7 anos) | 200 | 15 | 0.48 | 185 |

Em relação aos cenários de biodegradação sem sorção, quanto menor o tempo de meia-vida, mais rápida e a degradação, e menores os valores de concentração, extensão e profundidade da pluma de contaminação na zona saturada (figuras 5.16, 5.17 e 5.18).

O cenário com meia vida de sete anos (cenário 9) apresentou a priori um aumento nos valores de concentração (figura 5.16), extensão máxima e profundidade da pluma (figura 5.17 e 5.18), similar a tendência do cenário 1 “branco”. Após o cenário de simulação de dez anos a tendência foi invertida, reflexo atual da biodegradação lenta.

Por exemplo, em relação ao alcance da pluma, após dez anos o cenário com meia-vida de sete anos apresentou tendência similar aos demais cenários.

Os cenários 6, 7 e 8 possuem meia-vida inferior ao tempo inicial muito abaixo do cenário de simulação de cinco anos, não apresentando variações expressivas ao longo do tempo.

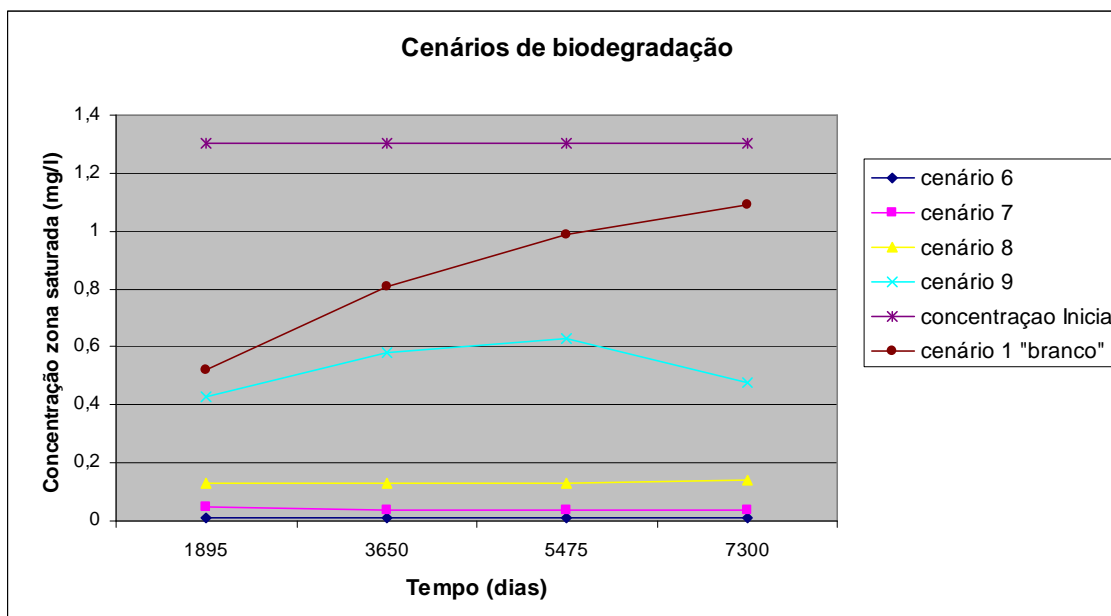


Figura 5.16: Concentração em mg/l na zona saturada para cenários de biodegradação simuladas no Modflow

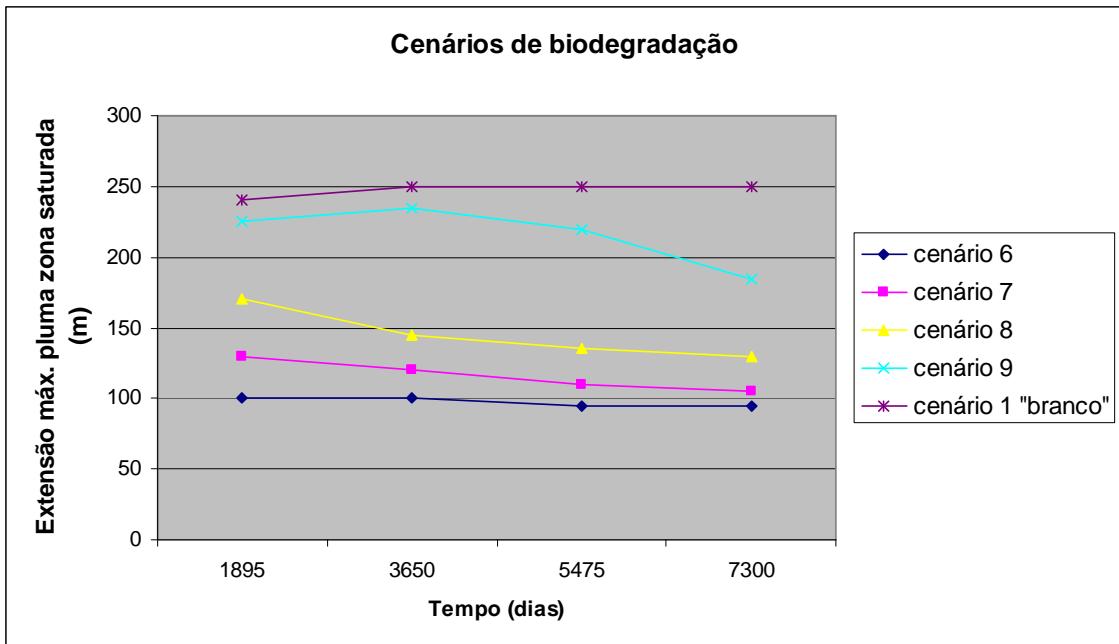


Figura 5.17: Extensão máxima da pluma da zona saturada para os cenários de biodegradação.

Em relação à profundidade da pluma, o cenário de meia-vida de sete anos conseguiu alcançar em média o dobro da profundidade dos demais (figura 5.18).

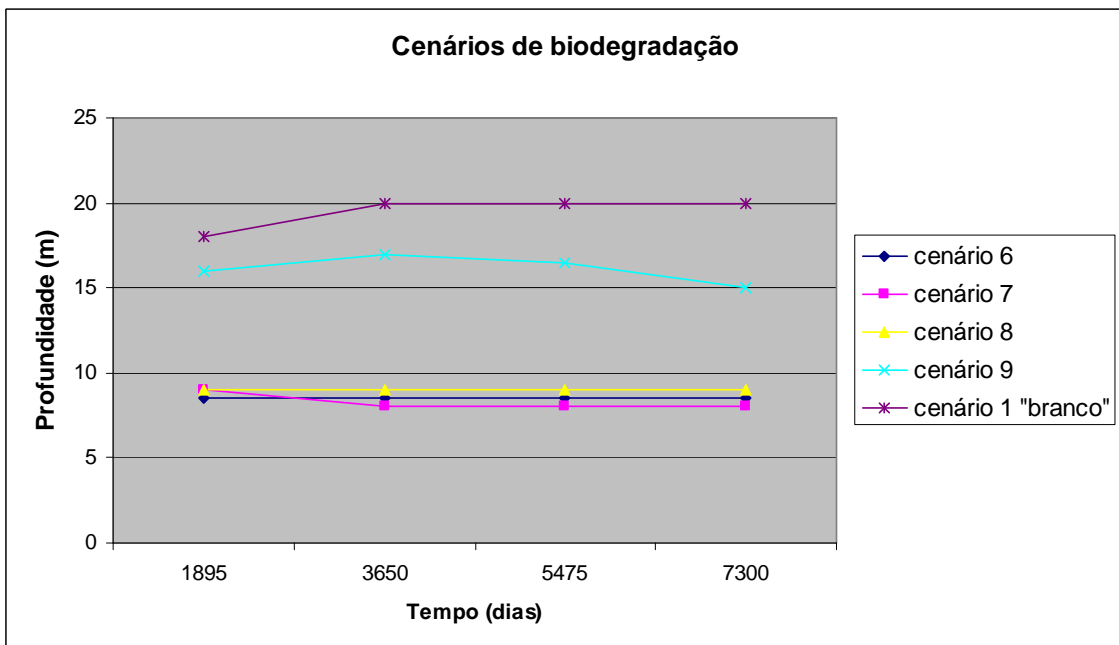


Figura 5.18: Profundidade da pluma na zona saturada para os cenários de biodegradação

Abaixo as figuras 5.19 a 5.22 apresentam a evolução da pluma de contaminação na zona saturada em relação ao tempo de meia-vida do naftaleno, para simulação de 1865 dias (cenários 6 a 9). O aumento do tempo de meia-vida acarreta o aumento da extensão da pluma, assim como a concentração de naftaleno na fase dissolvida.

As figuras 5.23 a 5.26 são as seções destes mesmos cenários 6 a 9. O aumento do tempo de meia-vida acarreta o aumento da profundidade da pluma.

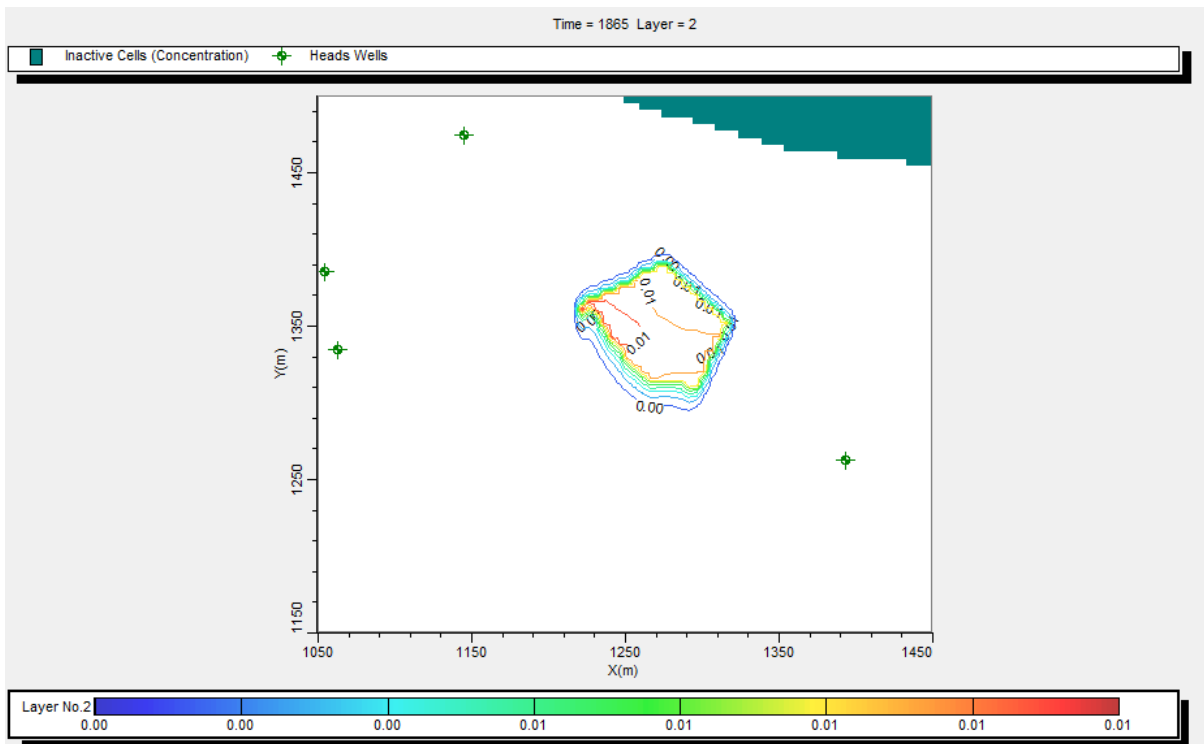


Figura 5.19: Cenário 6 a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção com biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$).

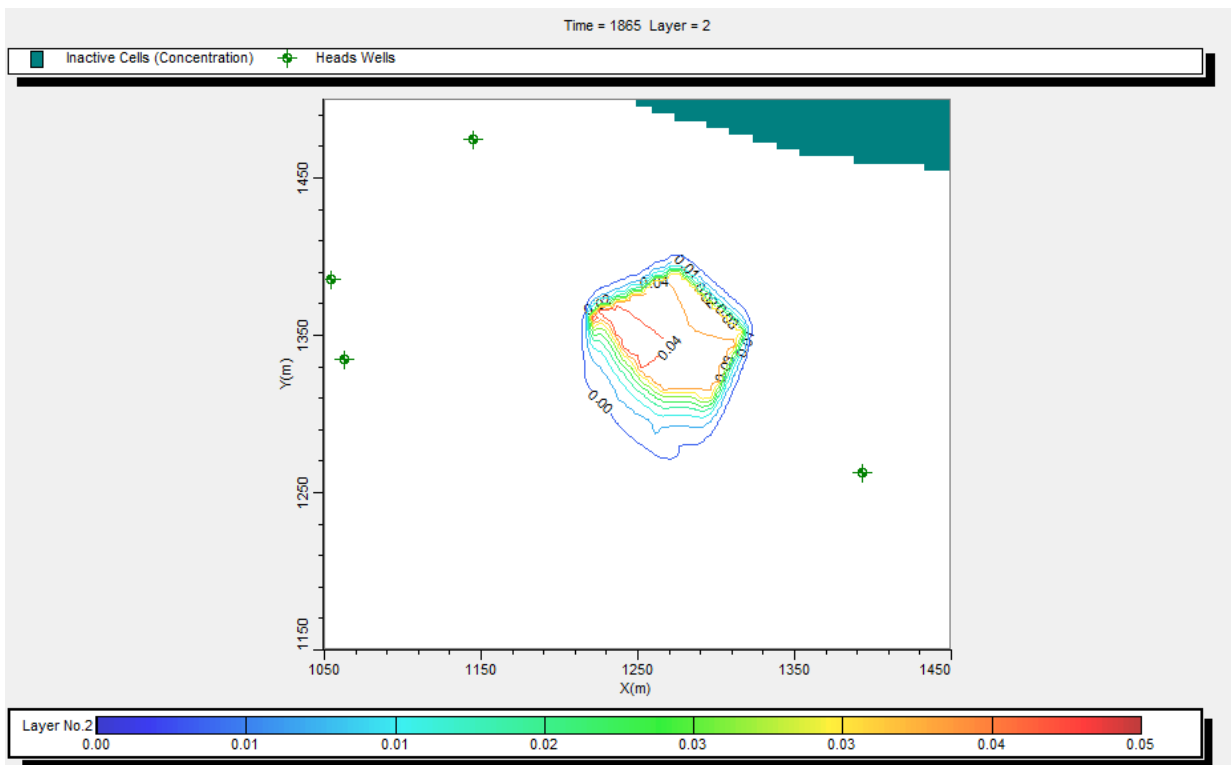


Figura 5.20: Cenário 7 a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção com biodegradação, meia-vida de noventa dias ($\lambda=0.008$).

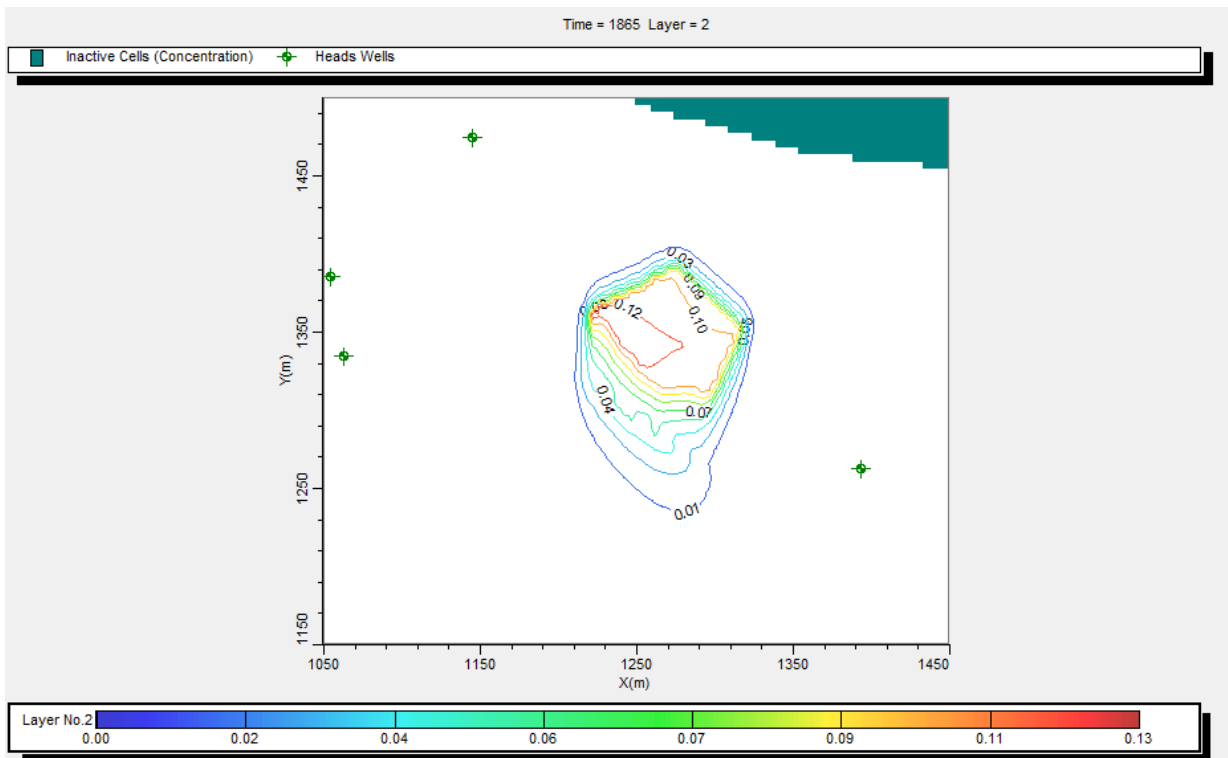


Figura 5.21: Cenário 8 a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção com biodegradação, meia-vida de oito meses ($\lambda=0.0027$).

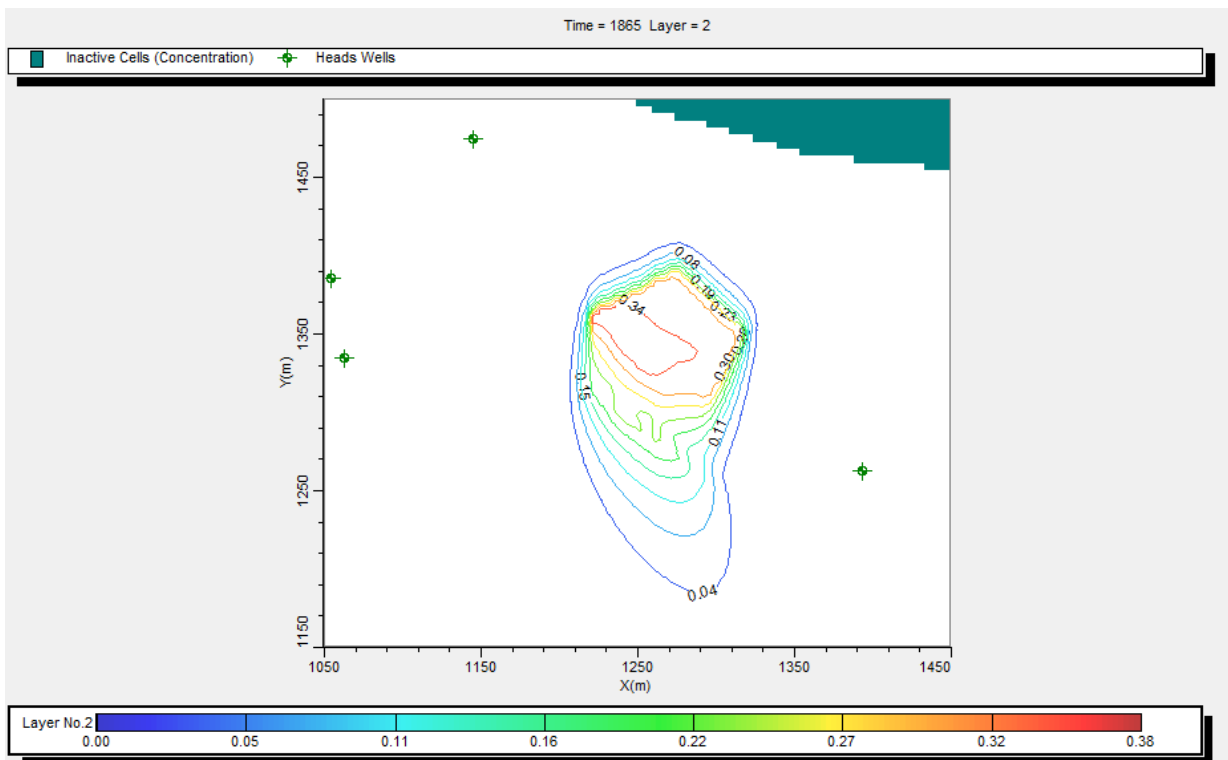


Figura 5.22: Cenário 9 a, $t=1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção com biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$).

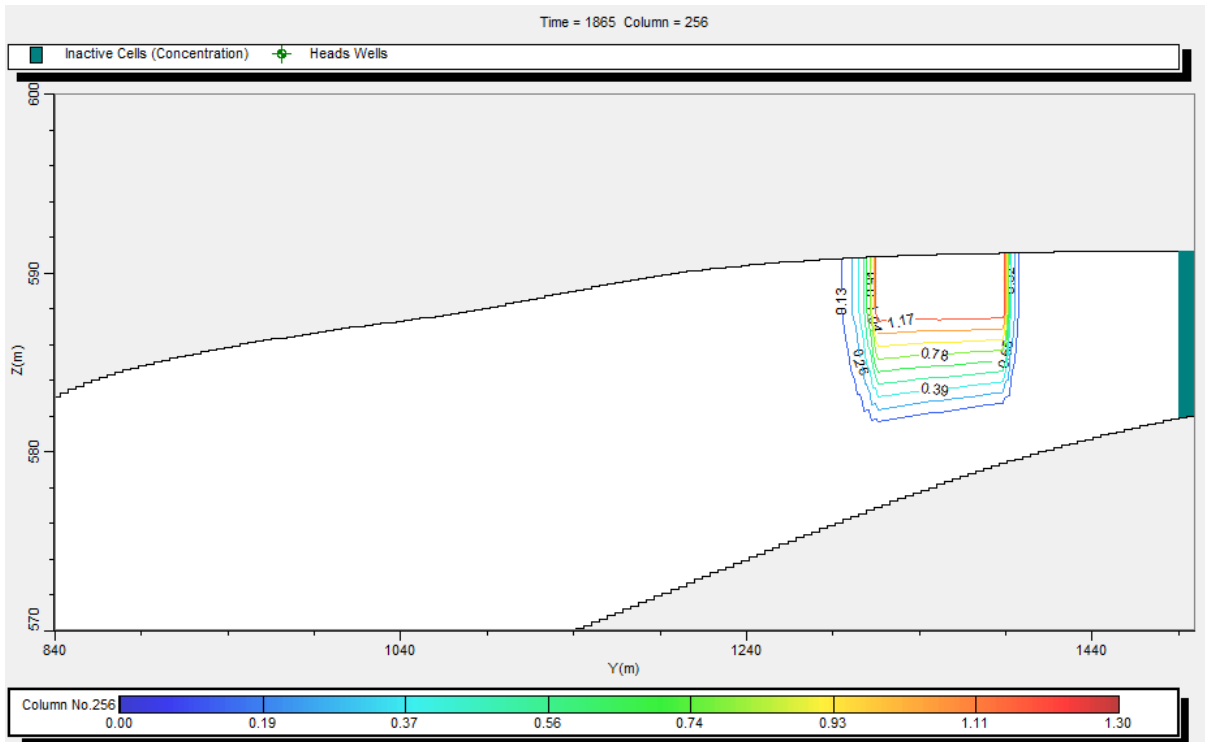


Figura 5.23: Seção do cenário 6a, $t=1865$ dias, sem sorção com biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$). Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

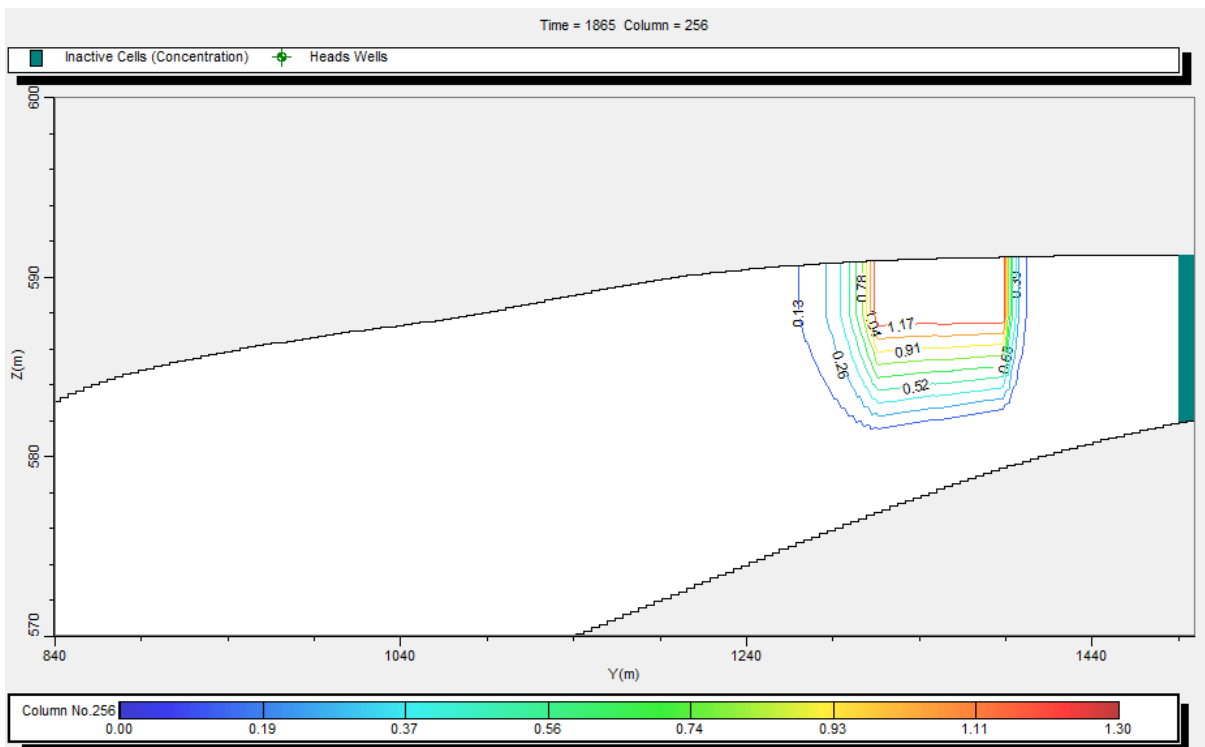


Figura 5.24: Seção do cenário 7a, $t=1865$ dias, sem sorção com biodegradação, meia-vida de noventa dias ($\lambda=0.008$). Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

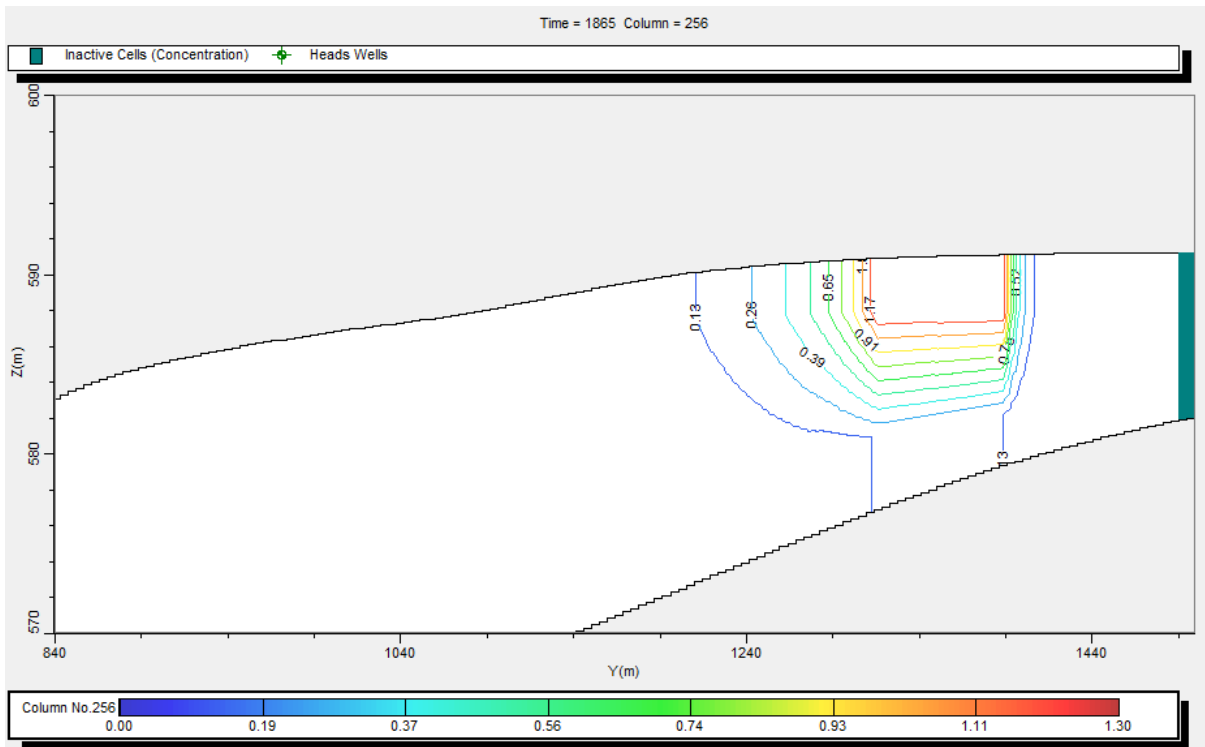


Figura 5.25: Seção do cenário 8 a, $t = 1865$ dias, sem sorção com biodegradação, meia-vida de oito meses ($\lambda=0.0027$). Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

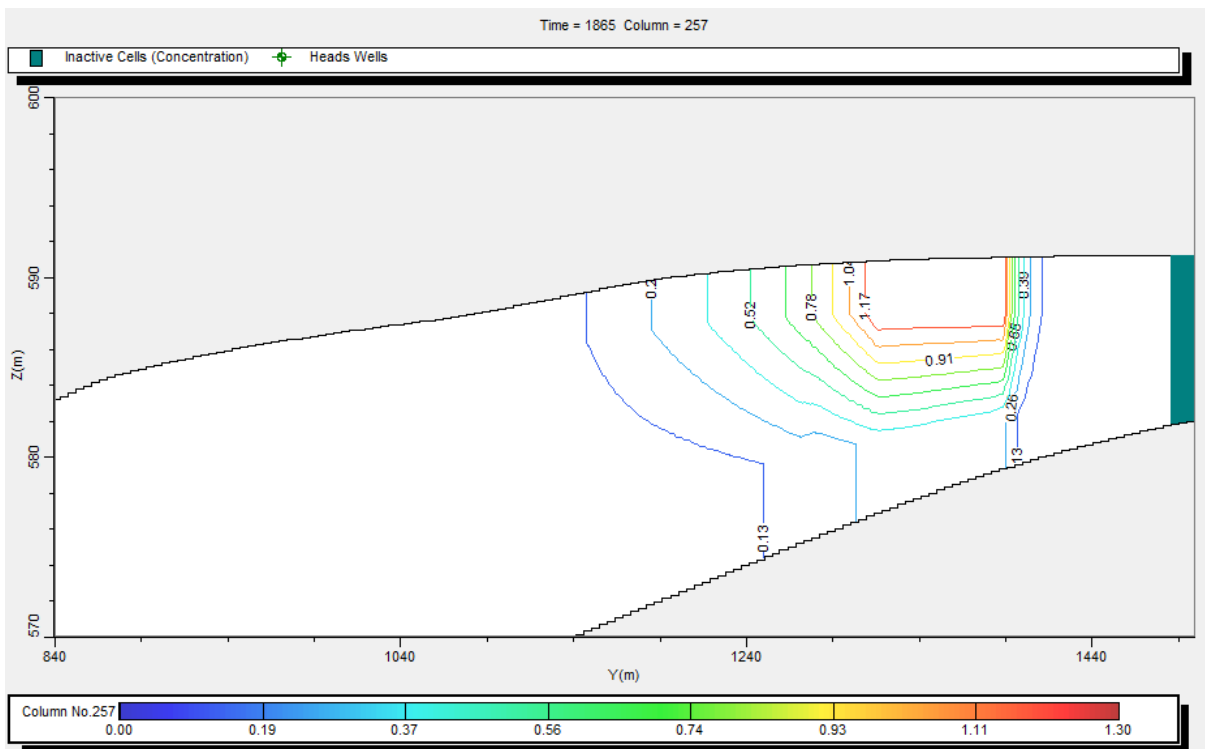


Figura 5.26: Seção do cenário 9 a, $t = 1865$ dias, sem sorção com biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$). Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

Na figura 5.27 tem-se a evolução da extensão máxima da pluma na zona saturada em relação à extensão máxima da pluma na zona saturada no cenário 1 (branco).

Como esperado, a maior redução foi obtida para o cenário 6, cujo tempo de meia-vida é de 25 dias, seguido pelo cenário 7, meia-vida de 3 meses, cenário 8, meia-vida de 8,5 meses, por fim cenário 9, meia-vida de aproximadamente 7 anos.

Enquanto o cenário 6 alcançou patamares de 60% de redução da extensão máxima da pluma, o cenário 9 ficou próximo a 25% para o tempo de 20 anos.

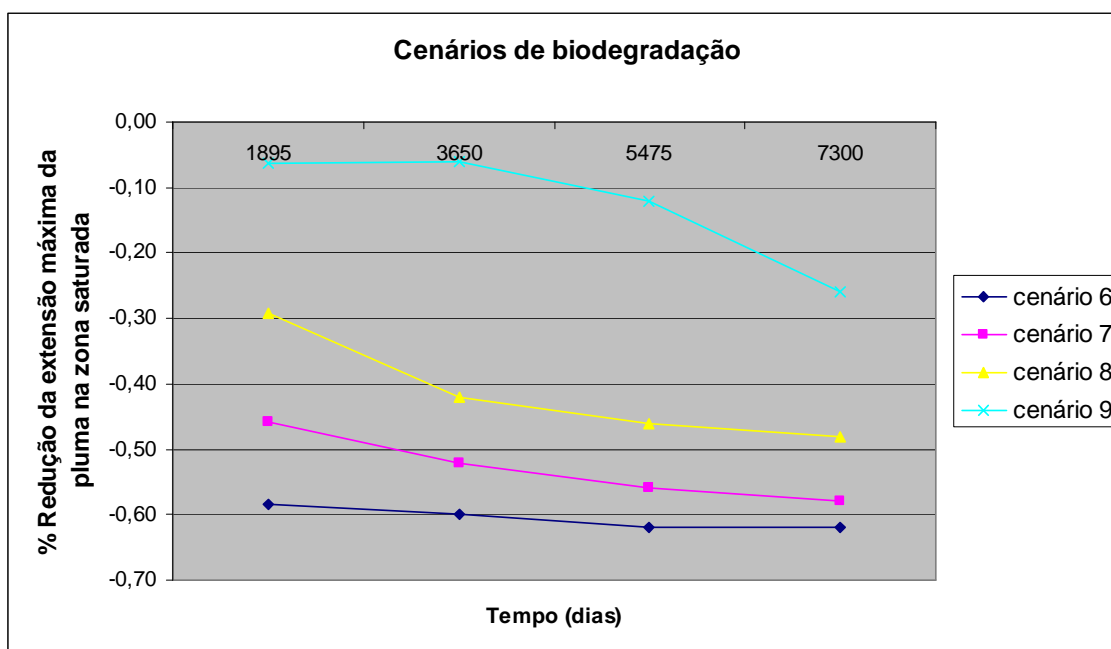


Figura 5.27: Redução da extensão máxima da pluma na zona saturada em relação ao cenário 1 “branco”

Na tabela 5.4 se encontram os resultados da simulação dos cenários de sorção com biodegradação. A sorção foi mantida constante e os tempos de meia-vida foram sendo alterados.

Tabela 5.4: Resultado da simulação dos cenários 10 a 13

| Cenário | dias | Sorção K_d (l/Kg) | Biodegradação K_{mobile} (dias ⁻¹) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona saturada (m) |
|---------|------|---------------------------|---|----------------------------|--|--------------------------------------|
| 10a | 1895 | 1.29 | 0.027 (< 1 Mês) | 8,5 | 0,01 | 105 |
| 10b | 3650 | 1.29 | 0.027 (< 1 Mês) | 8,5 | 0,01 | 110 |
| 10c | 5475 | 1.29 | 0.027(< 1 Mês) | 8,5 | 0,01 | 100 |
| 11a | 1895 | 1.29 | 0.008 (3 meses) | 8,5 | 0,03 | 110 |
| 11b | 3650 | 1.29 | 0.008 (3 meses) | 8,5 | 0,04 | 120 |
| 11c | 5475 | 1.29 | 0.008 (3 meses) | 8,5 | 0,04 | 120 |
| 12a | 1895 | 1.29 | 0.0027 (8,5 meses) | 8,5 | 0,04 | 110 |
| 12b | 3650 | 1.29 | 0.0027 (8,5 meses) | 8,5 | 0,06 | 130 |
| 12c | 5475 | 1.29 | 0.0027 (8,5 meses) | 9 | 0,08 | 130 |
| 13a | 1895 | 1.29 | 0.00027 (7 anos) | 8,5 | 0,04 | 110 |
| 13b | 3650 | 1.29 | 0.00027 (7 anos) | 9 | 0,08 | 130 |
| 13c | 5475 | 1.29 | 0.00027 (7 anos) | 9 | 0,12 | 135 |

Os cenários com sorção e biodegradação, cenários 10 a 13, adotaram valor baixo de sorção igual a 1,29 l/Kg, considerando como já informado que a zona saturada está em média a dez metros de profundidade, e a sorção ocorre nos minerais do solo. O valor de 1,29 l/Kg representa uma fração orgânica de 0,1%.

O cenário 10, que apresenta a biodegradação mais rápida, ou seja, menor tempo de meia-vida (vinte e cinco dias) apresentou uma redução em média de 85% do valor da concentração com o mesmo valor de sorção sem biodegradação – cenário3 (figura 5.28). O cenário 3 é tomado como referência para os resultados e será usado como cenário branco por apresentar mesmo valor de sorção.

O cenário 11, que possui um tempo de meia-vida de três meses ficou na média de 50% de redução da concentração. O cenário 12, tempo de meia-vida de oito meses, ficou na média de 25% e o cenário 13, tempo de meia-vida de sete anos, na média de 6% (figura 5.28).

Como esperado, quanto maior o tempo de meia-vida, mais rápida a biodegradação e maior a redução da concentração do naftaleno na fase dissolvida.

É importante destacar que o maior valor de concentração que estamos avaliando nestes cenários é o cenário 3c com 0,13mg/l, que representa 10% do valor de concentração do naftaleno na fase dissolvida inserida na simulação. Ou seja, mesmo uma redução de 85% do valor de concentração do cenário 3 é pouco representativa perto do valor original. A maior parte do naftaleno se encontra na sorvido nos minerais do solo (representa fase orgânica).

Não foram simulados cenários com valor maior de sorção devido à profundidade da zona saturada (dez metros).

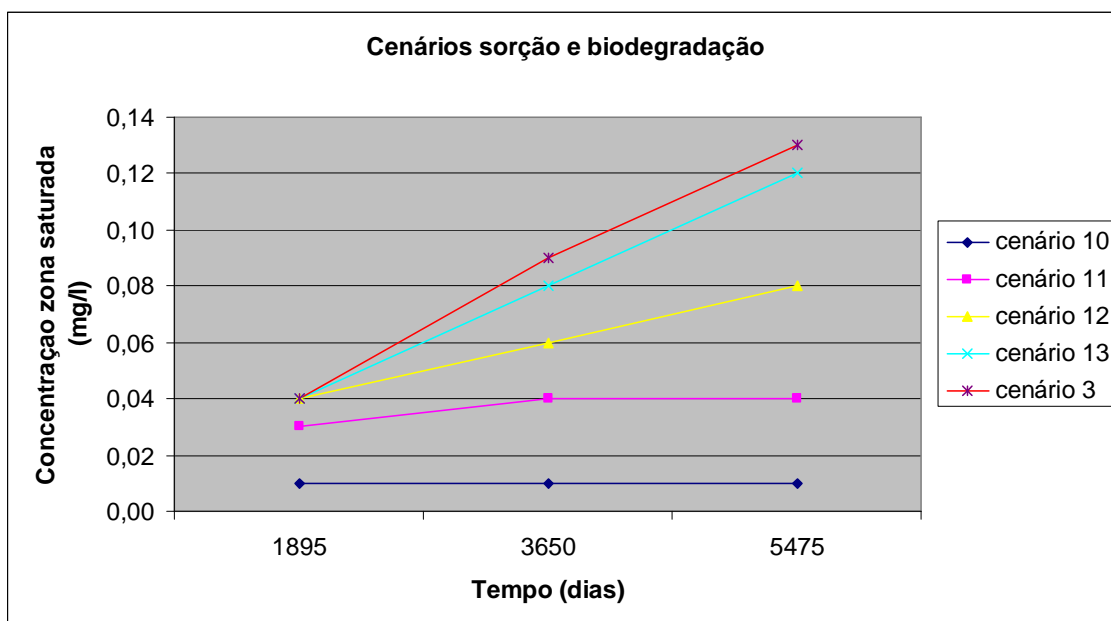


Figura 5.28: Concentração máxima na zona saturada para os cenários de sorção e biodegradação em mg/l.

A extensão máxima da pluma de contaminação dos cenários 10 a 13 sofreram menor impacto de redução comparado a concentração do naftaleno destes mesmos cenários em relação ao cenário 3. O cenário 10 apresentou em média 15% de redução do valor da profundidade em relação ao cenário 3, e o cenário 11 média de 6% de redução. O cenário 12 e 13 praticamente não sofreram alteração em relação ao cenário 3, com o mesmo valor de sorção sem biodegradação (figura 5.29).

Em relação à profundidade não ocorreu praticamente variação dos valores em relação ao cenário 3.

Os efeitos da alteração da meia-vida do naftaleno foram mais efetivos para a concentração máxima da fase dissolvida do que para a extensão e profundidade da pluma. O tempo de meia-vida está ligado à degradação do naftaleno, e a redução da pluma só é possível quando do consumo total do elemento, o que pode ser considerado reflexo dos resultados obtidos.

É interessante notar que a teoria indica a dificuldade da biodegradação dos HPA devido, entre outros fatores, a sua forte sorção no solo. Esta dificuldade foi inserida no modelo pelo K_{sorbed} , que foi zerado em todas as simulações. Sendo assim, a biodegradação dependia somente da concentração de naftaleno na fase dissolvida,

que é baixa em relação à concentração simulada de naftaleno. Ressalta-se que o Modflow não é um sistema multifásico, e a fase livre não está contemplada no modelo.

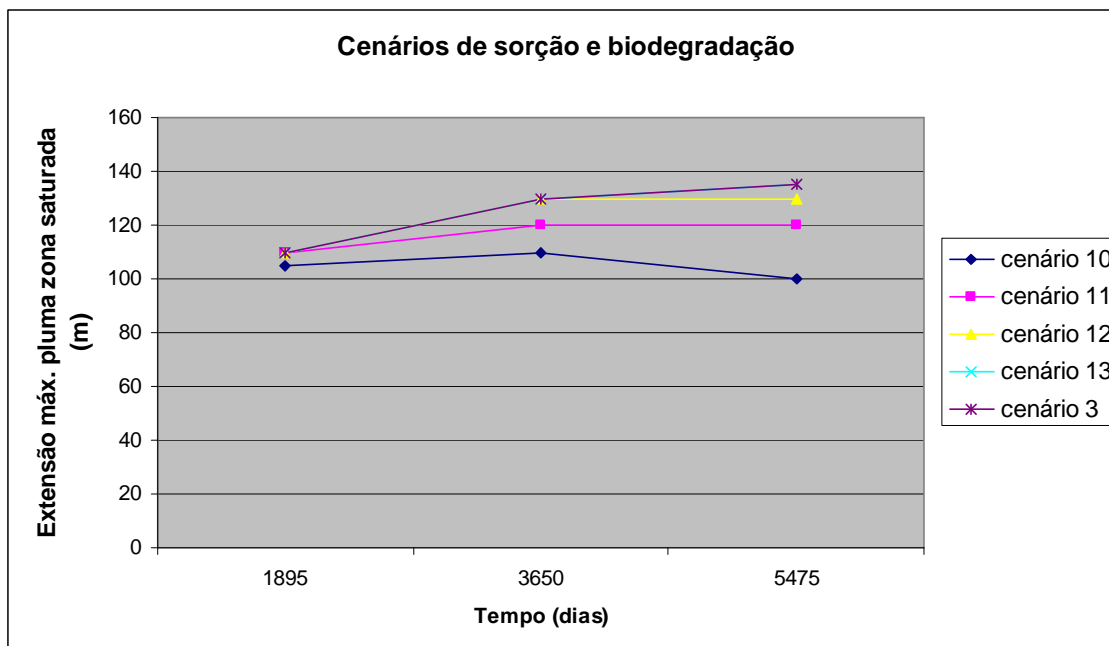


Figura 5.29: Extensão máxima na zona saturada para os cenários de sorção e biodegradação em mg/l

A biodegradação foi, portanto, como esperado efetiva para baixos valores de meia-vida nas simulações. Porém, os valores de concentração de naftaleno na fase dissolvida eram baixos mesmo para um valor de sorção baixo. A dificuldade da biodegradação dos HPAs está relacionada não somente a fatores do processo de biodegradação (oxigênio dissolvido, temperatura), mas à concentração do naftaleno na fase dissolvida, onde pode ocorrer a biodegradação. As maiores concentrações de naftaleno estão na fase sorvida e na fase livre.

Nas figuras 5.30, 5.32, 5.34 e 5.36 tem-se que a pluma e a concentração aumentam com o aumento do tempo de meia-vida dos cenários 10 a 13, com menor impacto a partir do cenário 11. Os cenário 12 e 13 não apresentaram alterações no valor de concentração máxima na fase dissolvida (biodegradação lenta).

Nas figuras 5.31, 5.33, 5.35 e 5.37 tem-se que para simulações em intervalos de tempo maiores (quinze anos) em relação a intervalos menores (cinco anos), há pequeno aumento dos valores de concentração e extensão máxima da pluma de contaminação (5.31 e 5.33). Os cenário 12 e 13, entretanto, apresentaram aumento da concentração e extensão da pluma mais consideráveis, duas e três vezes em relação a concentração e aumento de 20% em relação a extensão máxima da pluma de contaminação (5.35 e 5.37).

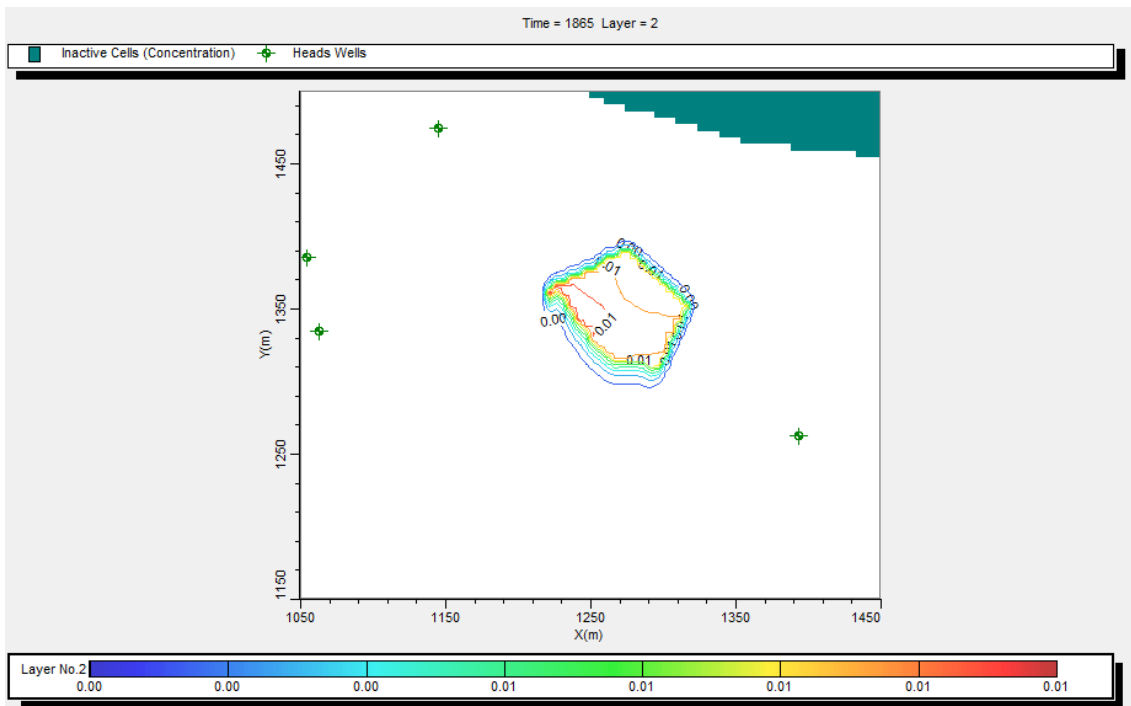


Figura 5.30: Cenário 10a, t=1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$).

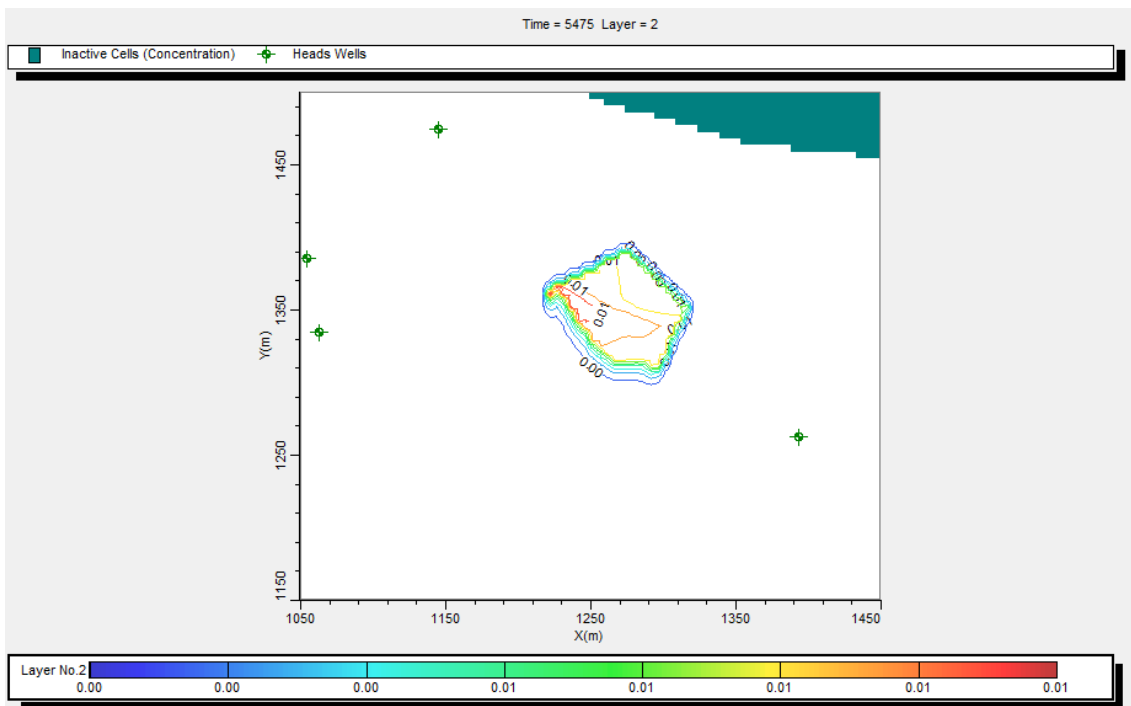


Figura 5.31: Cenário 10c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$).

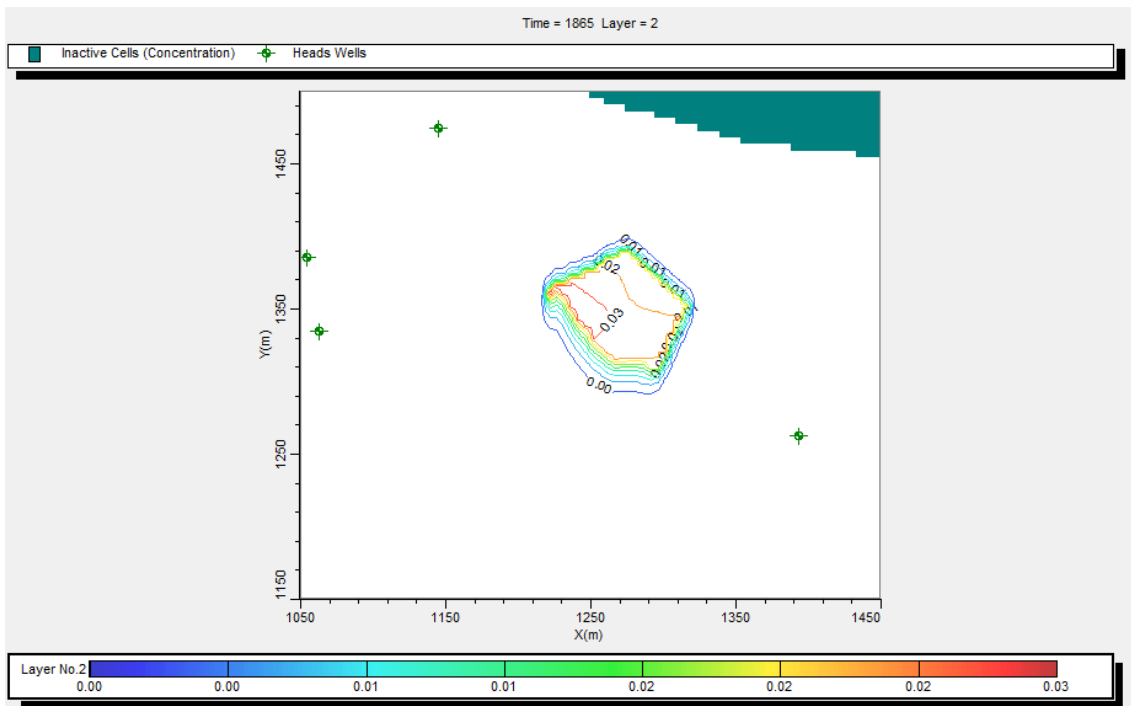


Figura 5.32: Cenário 11a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de noventa dias ($\lambda=0.008$).

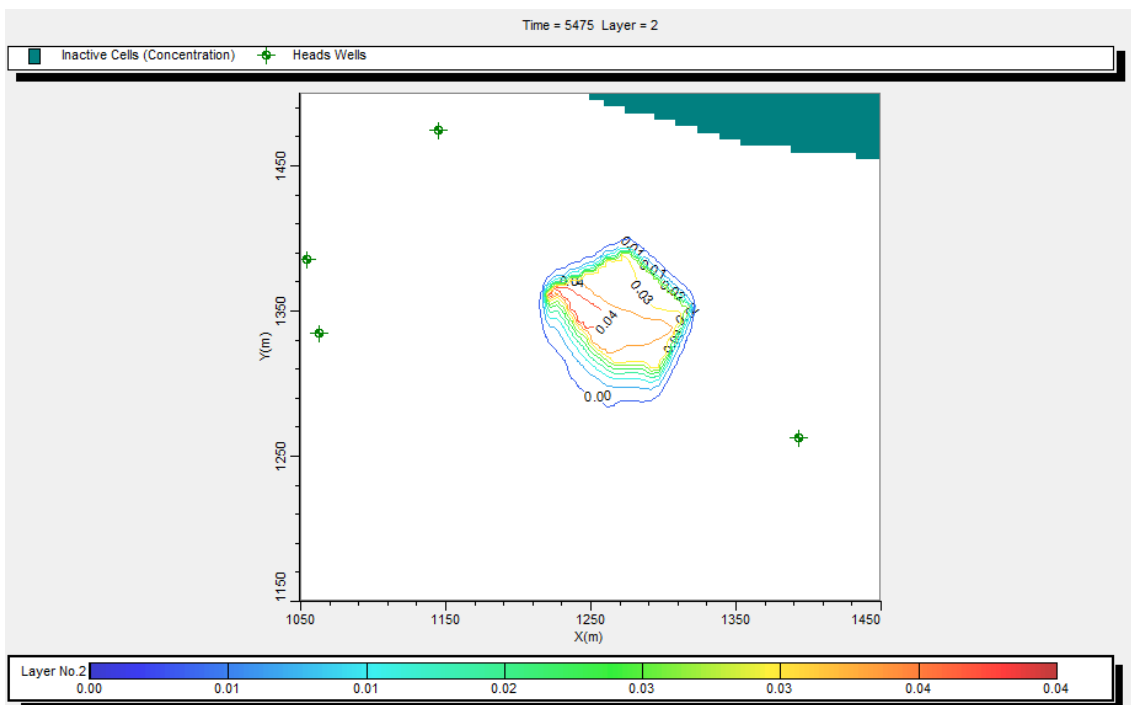


Figura 5.33: Cenário 11c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de noventa dias ($\lambda=0.008$).

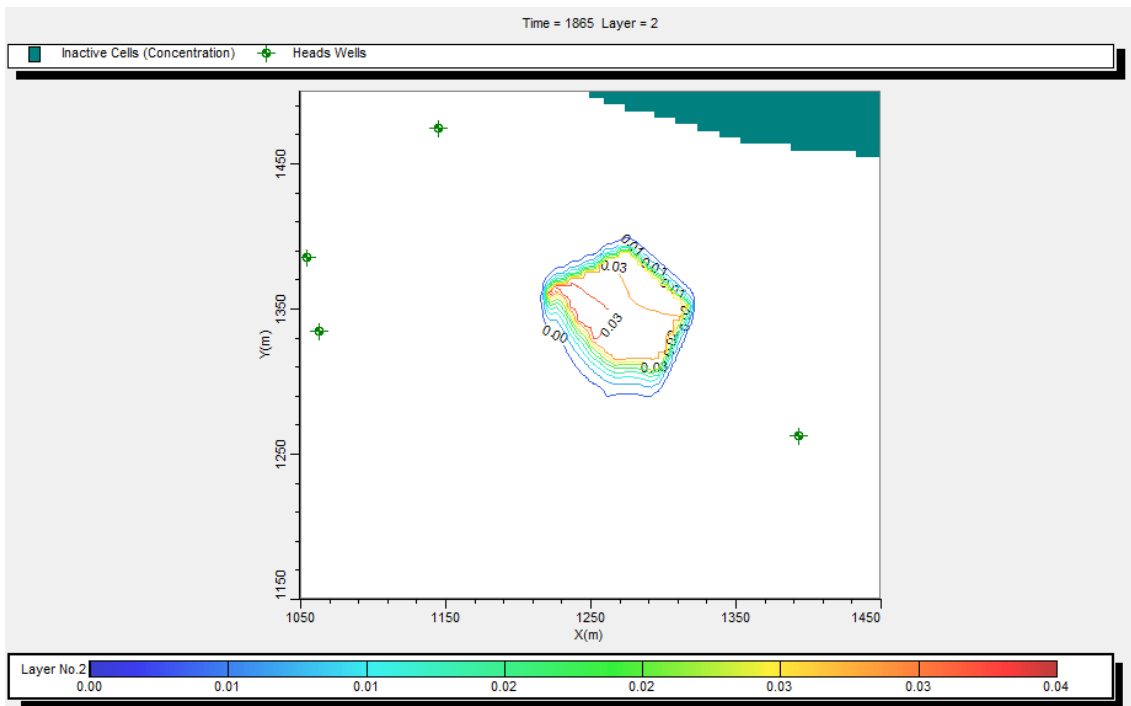


Figura 5.34: Cenário 12a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de oito meses ($\lambda=0.0027$).

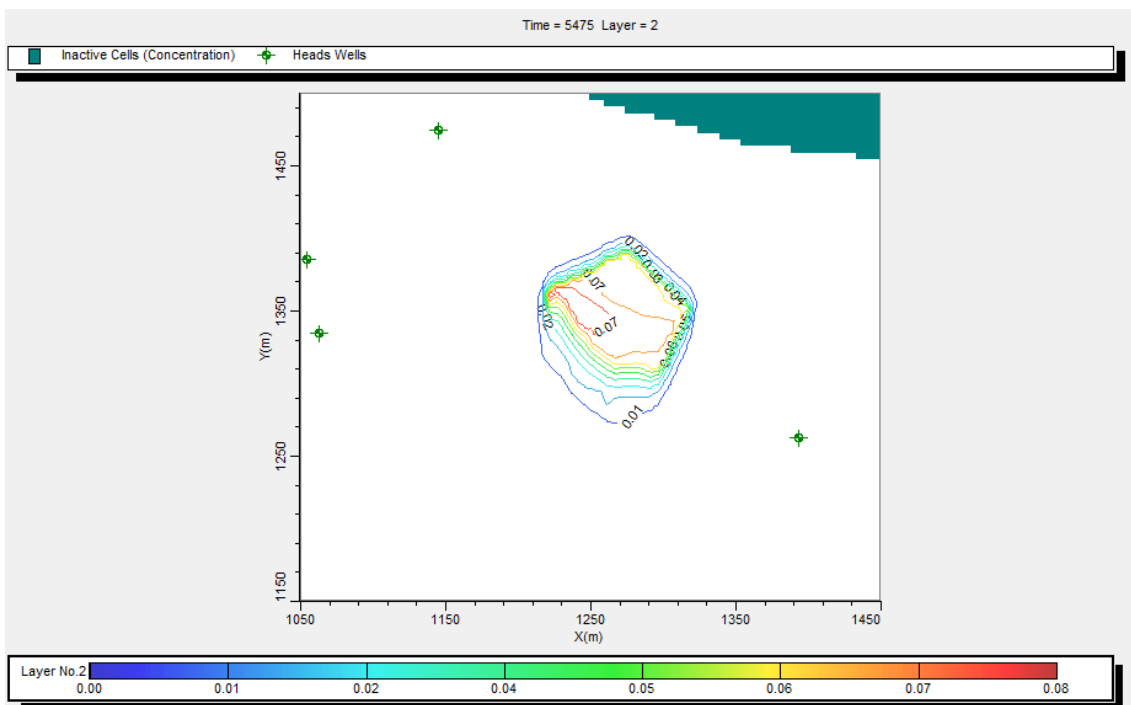


Figura 5.35: Cenário 12c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de oito meses ($\lambda=0.0027$).

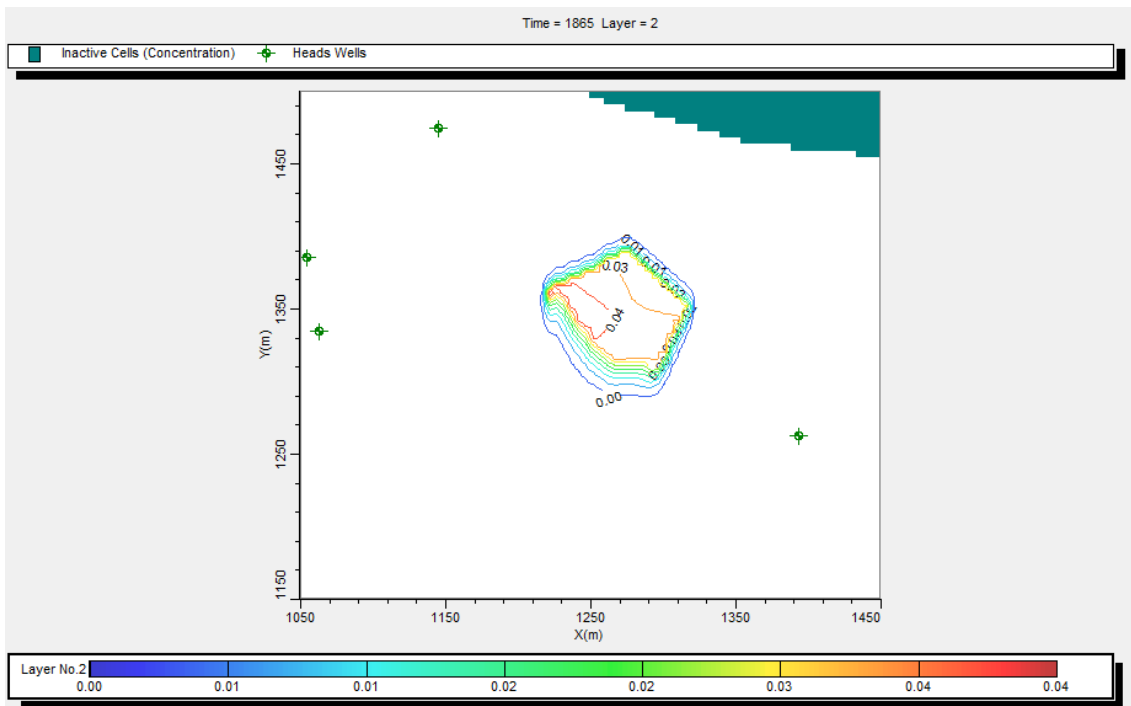


Figura 5.36: Cenário 13a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$).

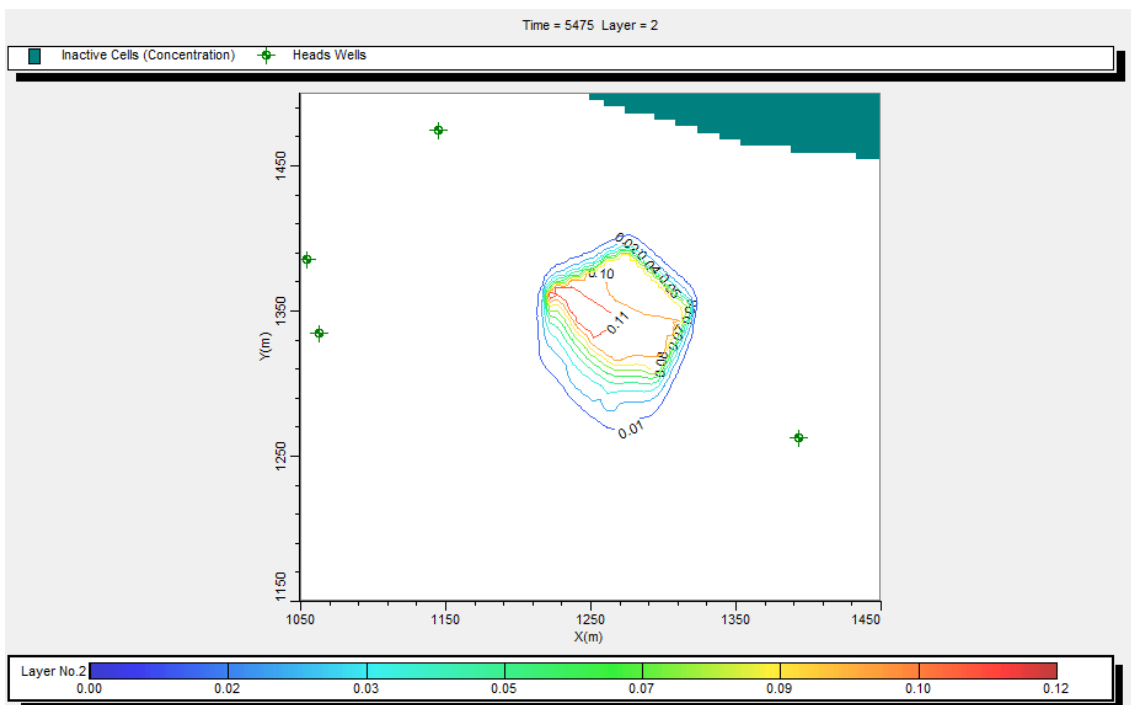


Figura 5.37: Cenário 13c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$).

Nas figuras 5.38 a 5.41 tem-se que, como já relatado, a profundidade praticamente se mantém apesar da alteração do tempo de meia-vida e intervalos de tempo das simulações

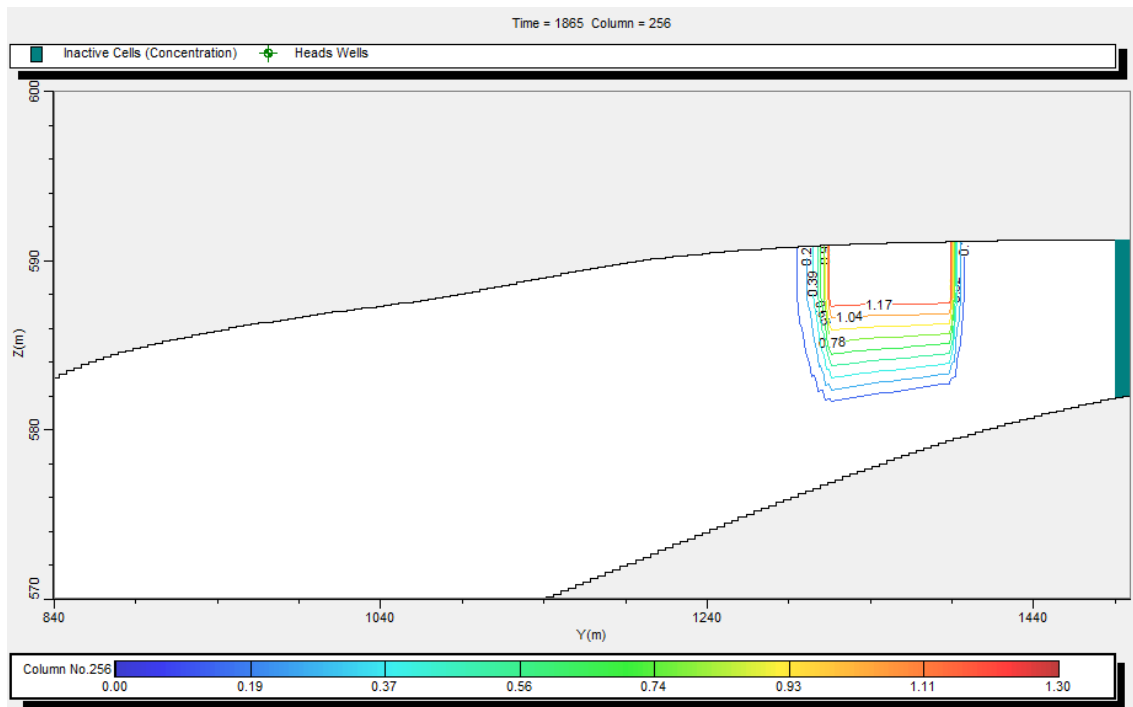


Figura 5.38: Seção do cenário 10a, $t= 1865$ dias, sorção e biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$). Valores de concentração em mg/l.

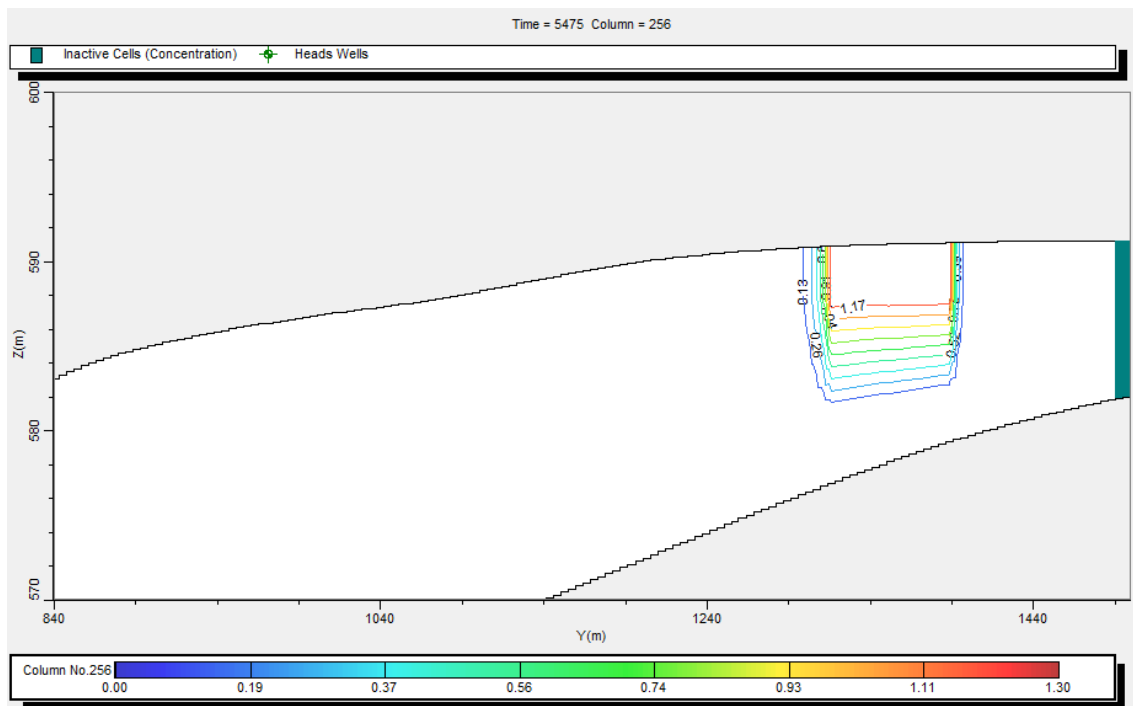


Figura 5.39: Seção do cenário 10c, $t= 5475$ dias, sorção e biodegradação, meia-vida de vinte e cinco dias ($\lambda=0.027$). Valores de concentração em mg/l.

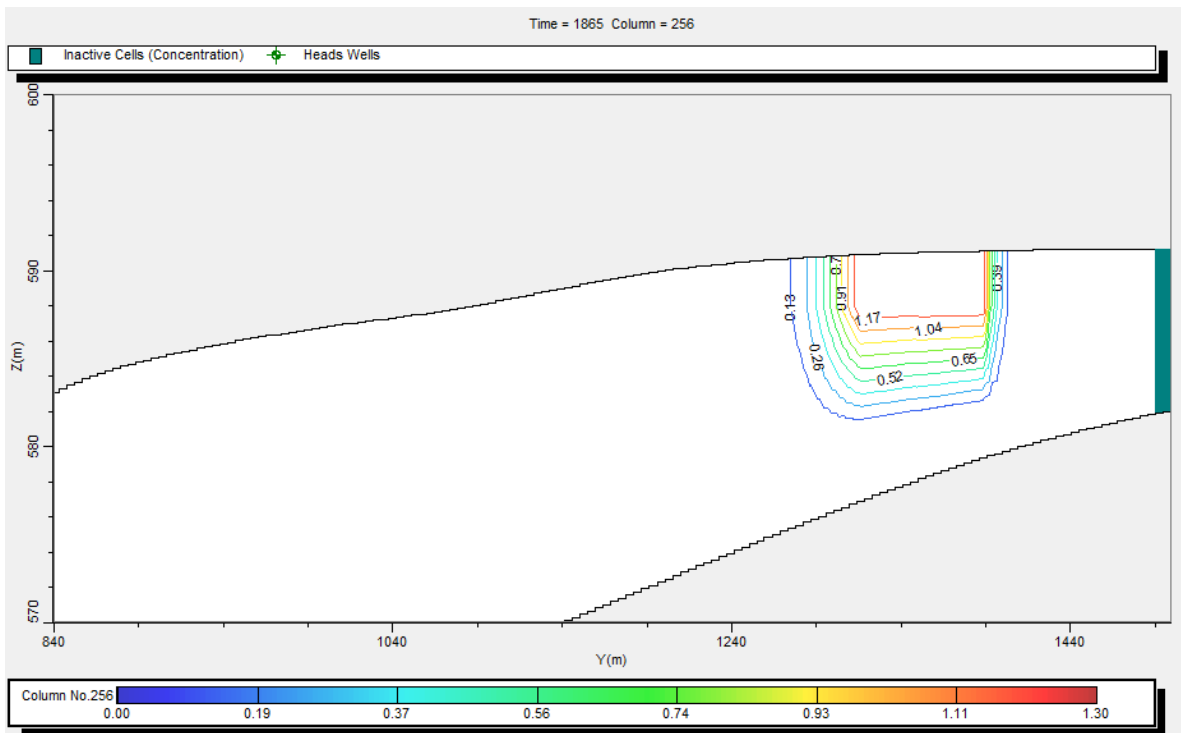


Figura 5.40: Seção do cenário 13a, $t= 1865$ dias, sorção e biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$). Valores de concentração em mg/l.

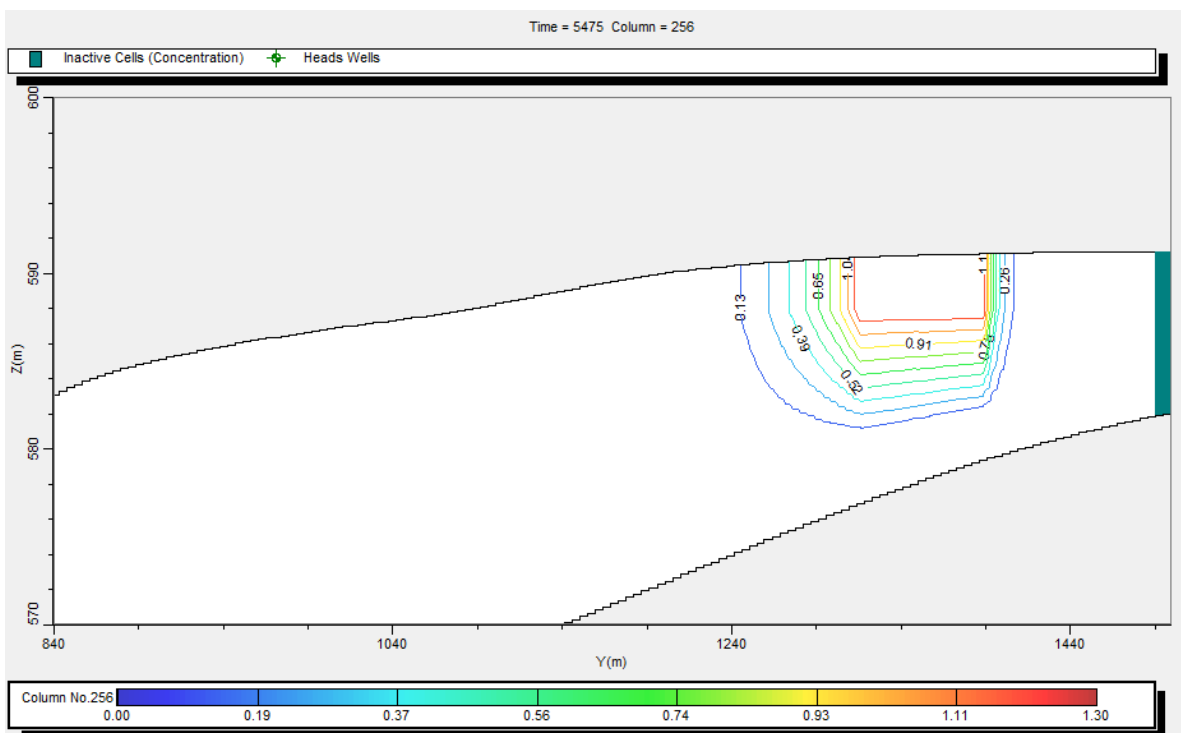


Figura 5.41: Seção do cenário 13c, $t= 5475$ dias, sorção e biodegradação, meia-vida de sete anos ($\lambda=0.00027$). Valores de concentração em mg/l.

Os cenários de bombeamento foram simulados com um valor de sorção constante igual a 1,29, e fração orgânica igual a 0,1%. A sorção foi mantida seguindo a mesma teoria dos cenários 10 a 13, ou seja, foi mantida um pequeno valor de sorção referente à sorção que pode ocorrer nos minerais do solo, uma vez que a zona saturada se encontra a cerca de dez metros de profundidade.

Os cenários 14 a 17 são alternativos aos cenários 10 a 13, porém ao invés de aplicar biodegradação do naftaleno dissolvido nas simulações, foram simulados cenários com bombeamento do naftaleno dissolvido.

Os resultados da simulação dos cenários 10 a 13 estão na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultado da simulação dos cenários 14 a 17.

| Cenário | dias | Sorção K_d (l/Kg) | Vazão do poço (m ³ /dia) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona satura da (m) |
|---------|------|---------------------------|---|----------------------------|---|---------------------------------------|
| 14 | 1865 | 1,29 | P1 = 0.2 P2 = 0.2 P3 = 0.1 | 9 | 0,04 | 110 |
| 15 | 1865 | 1,29 | P1 = 0.3 P2 = 0.4 P3 = 0.3 | 9 | 0,04 | 110 |
| 16 | 1865 | 1,29 | P1 = 2 P2 = 2 P3 = 1 | 9 | 0,03 | 105 |
| 17 | 1865 | 1,29 | P1 = 3 P2 = 4 P3 = 3 | 9 | 0,04 | 90 |

Da mesma forma que os cenários com biodegradação e sorção (10 a 13), os cenários 14 a 17 foram referenciados ao cenário 3, com sorção idêntica sem qualquer tipo de intervenção.

Na figura 5.42 tem-se que a variação da concentração foi insignificante mesmo aumentando a vazão dos poços de bombeamento. O cenário 16 para o cenário 17 apresentou na verdade um acréscimo de concentração.

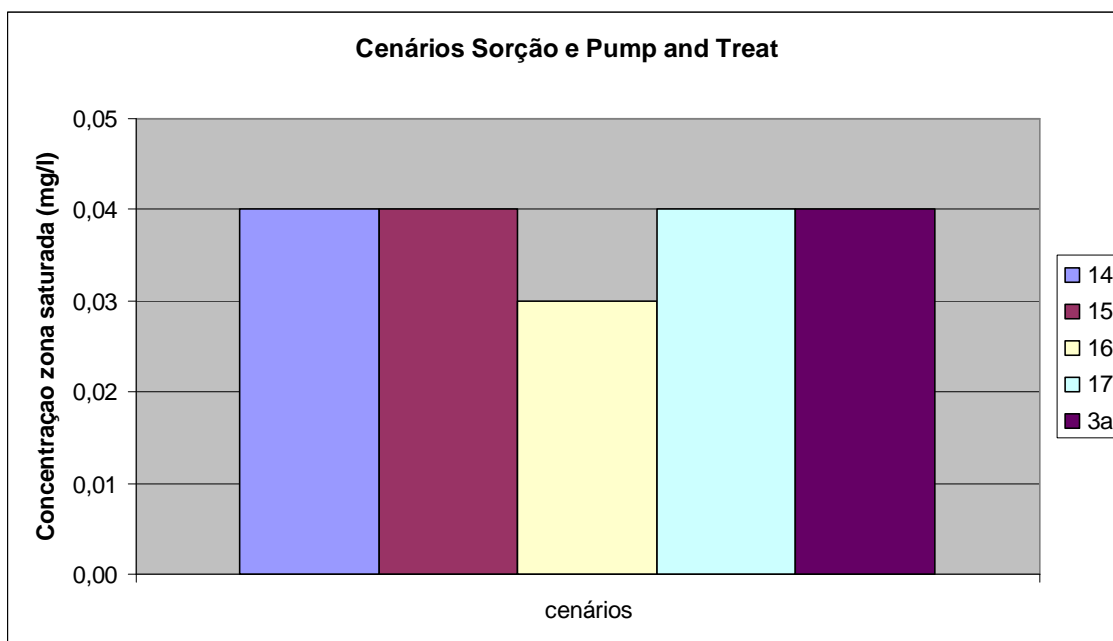


Figura 5.42: Concentração máxima de naftaleno em mg/l na zona saturada para cenários com sorção e *pump-and-treat*

A extensão máxima da pluma de contaminação máxima não sofreu alteração para os cenários 14 e 15 (figura 5.43). Os cenários 16 e 17 apresentaram uma redução de 5% e 18%, respectivamente, em relação a extensão máxima da pluma.

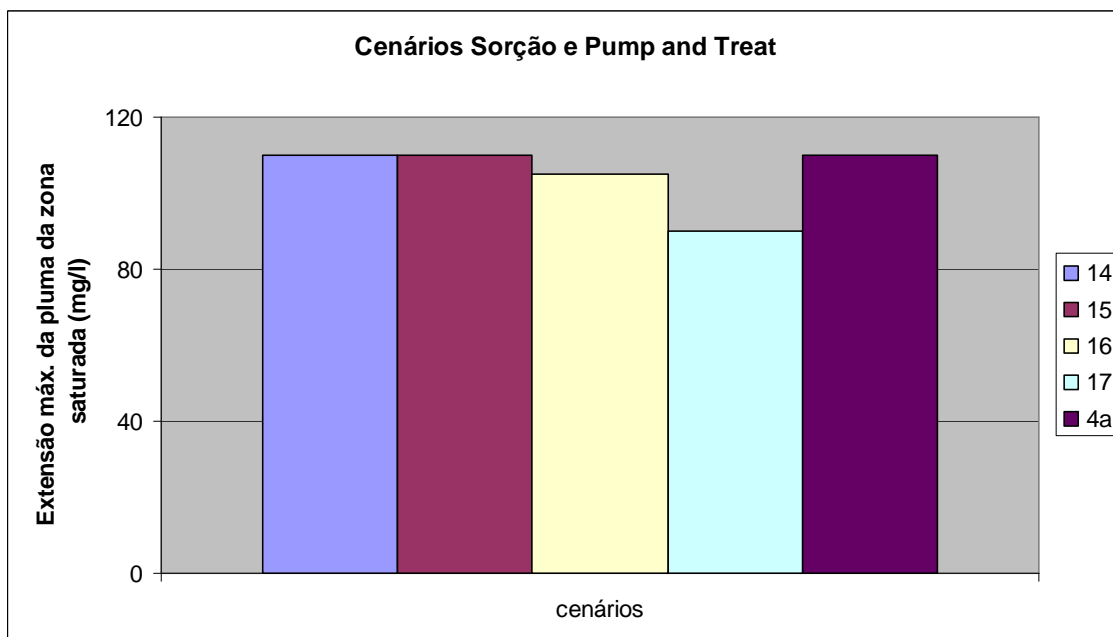


Figura 5.43: Extensão máxima de naftaleno em mg/l na zona saturada para cenários com sorção e *pump-and-treat*

Nas figuras 5.44 a 5.47 vemos que a concentração máxima se mantém a mesma, com alteração da área onde estas concentrações se apresentam, ou seja, área onde a concentração é 0,04 mg/l é reduzida com o aumento da vazão de bombeamento.

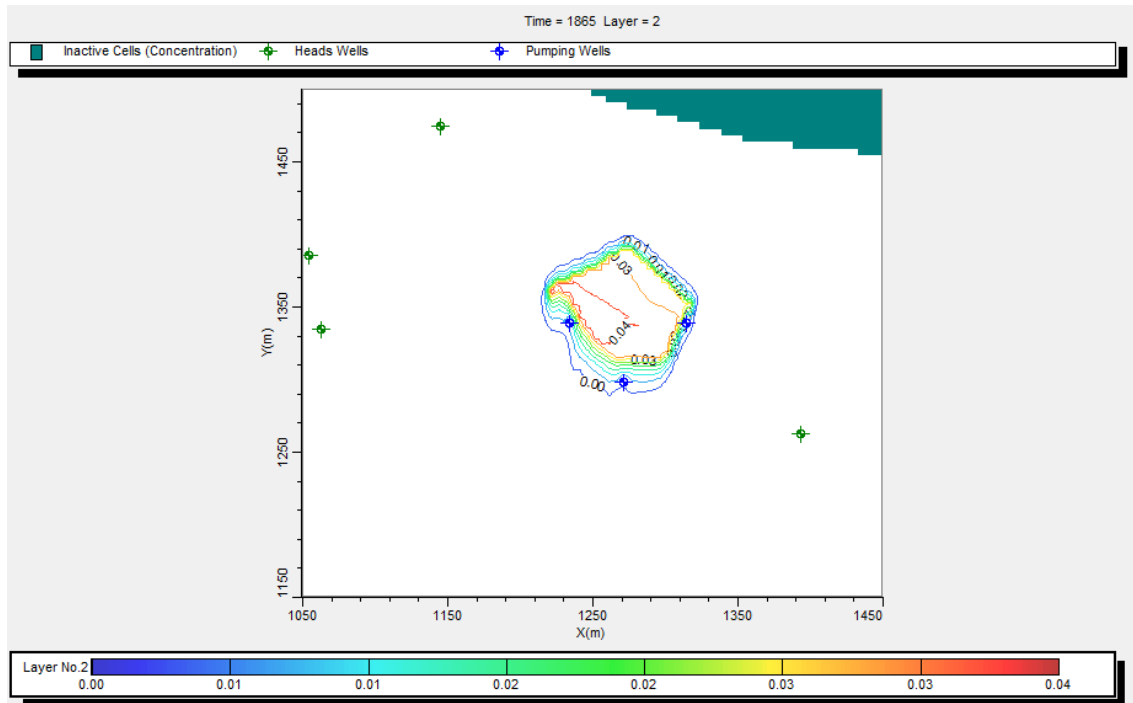


Figura 5.44: Cenário 14, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e *pump-and-treat*.

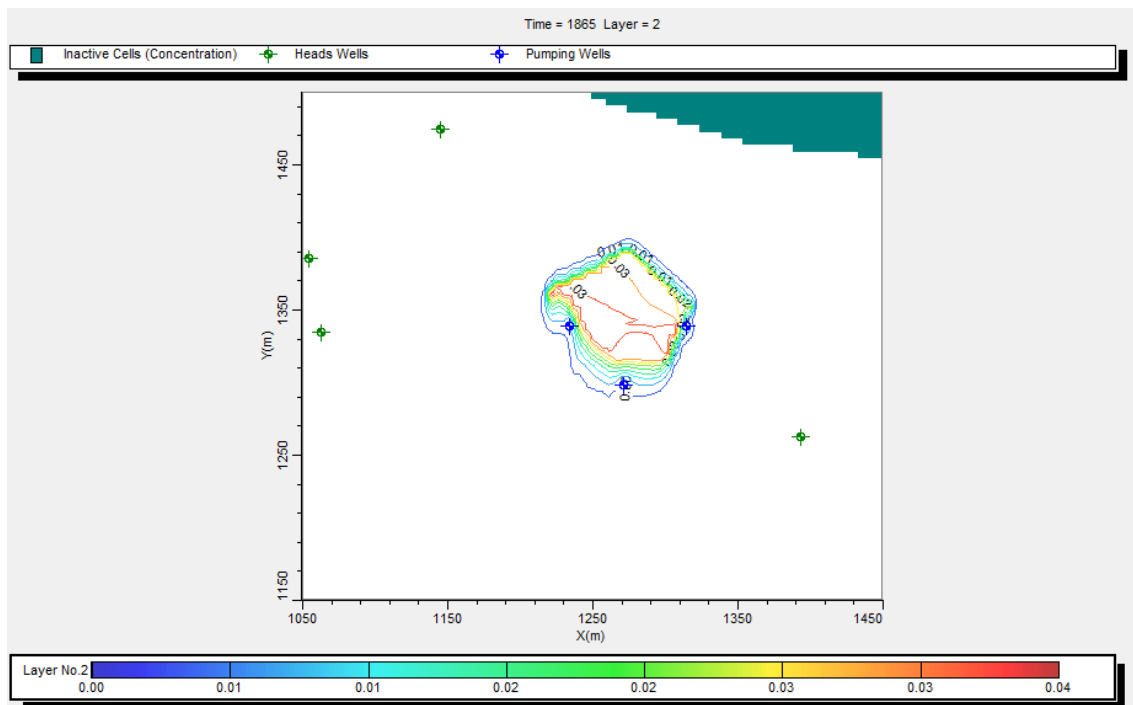


Figura 5.45: Cenário 15, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e *pump-and-treat*.

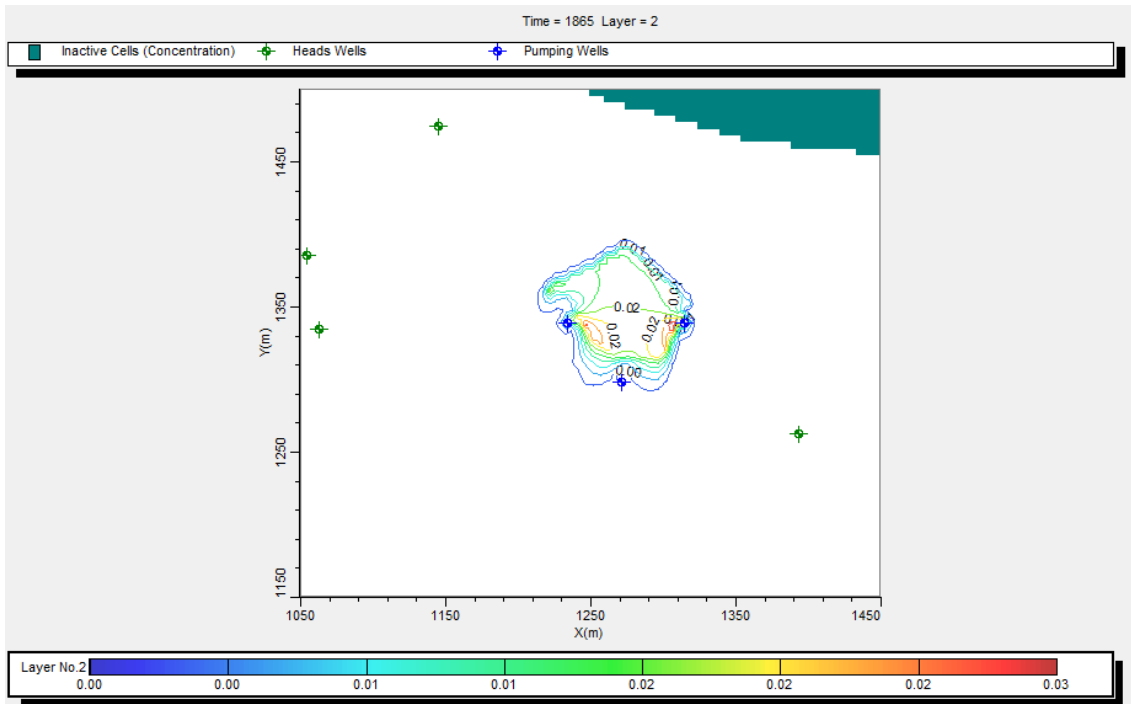


Figura 5.46: Cenário 16, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e *pump-and-treat*.

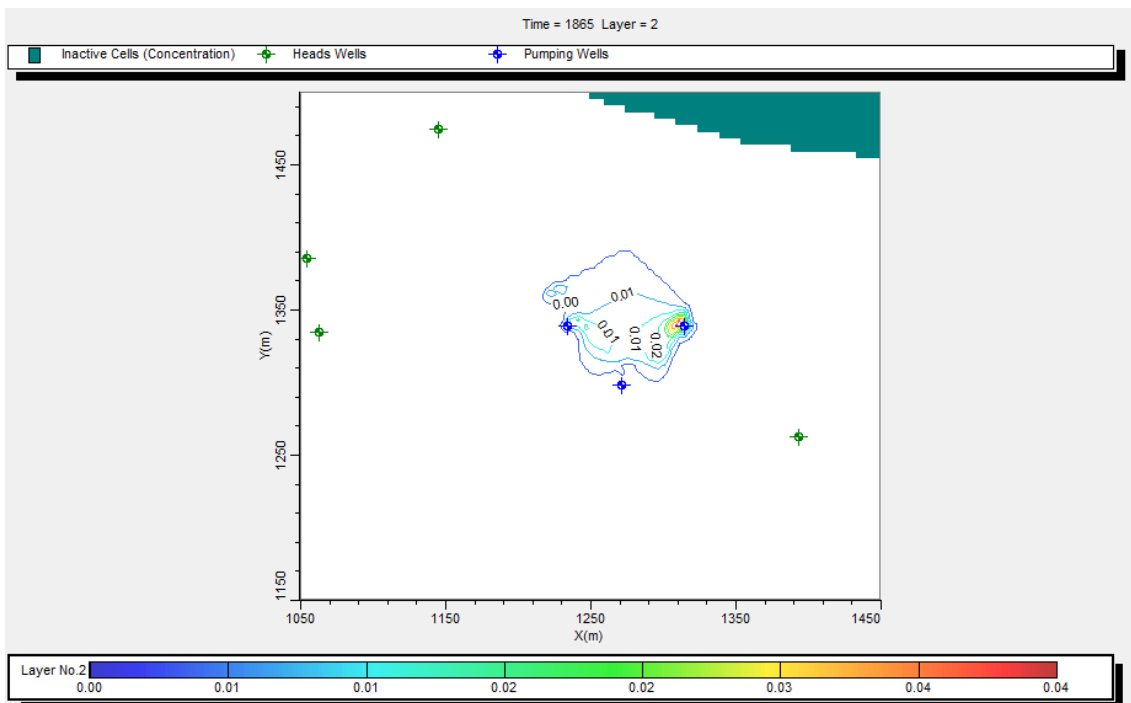


Figura 5.47: Cenário 17, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sorção e *pump-and-treat*.

A seção destas simulações não apresentam maiores alterações (figuras 5.48 a 5.51)

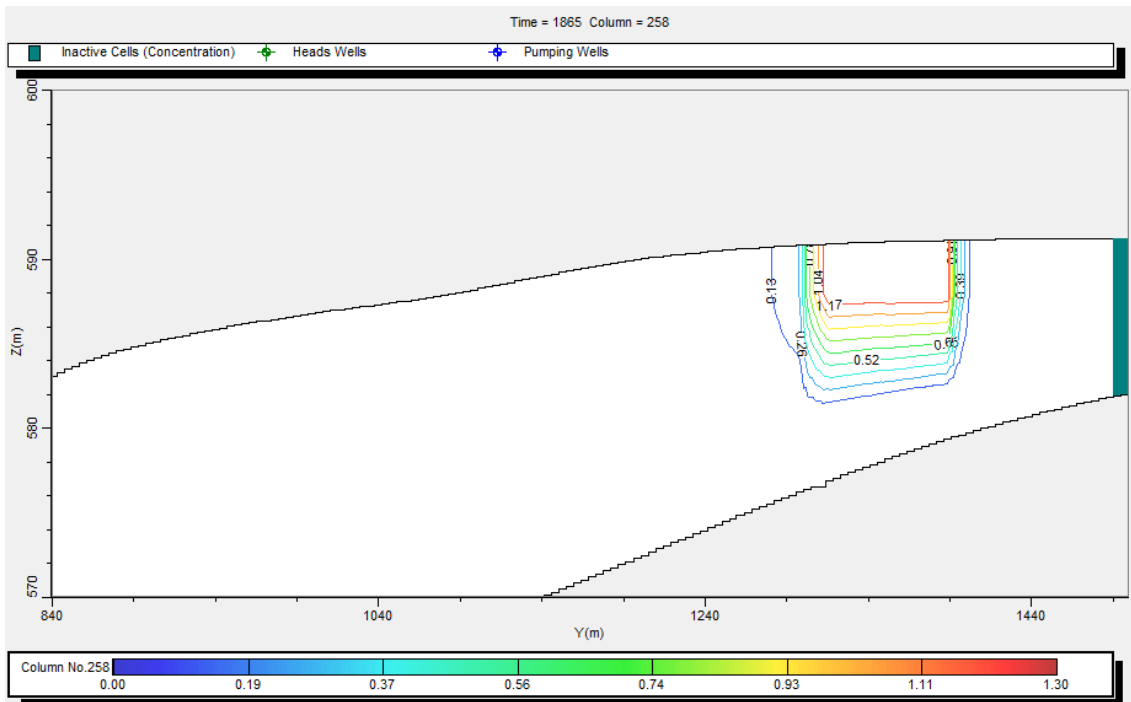


Figura 5.48: Seção do cenário 14, t = 1865 dias, sorção e *pump-and-treat*. Valores de concentração em mg/l.

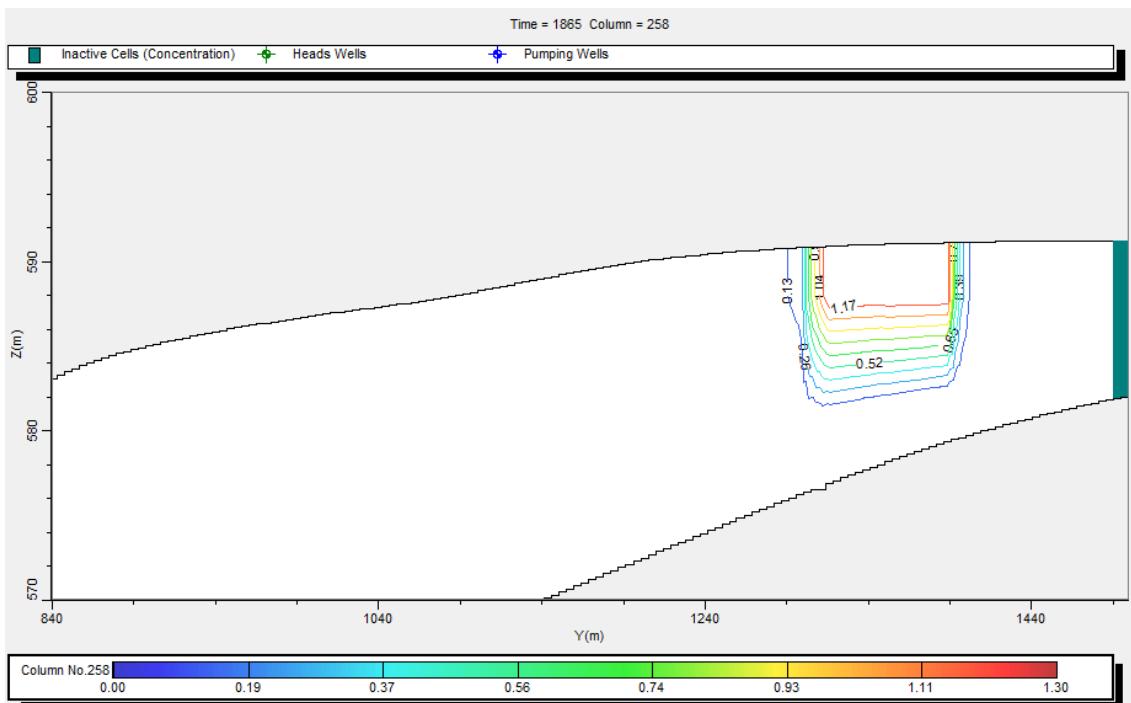


Figura 5.49: Seção do cenário 15, t = 1865 dias, sorção e *pump-and-treat*. Valores de concentração em mg/l.

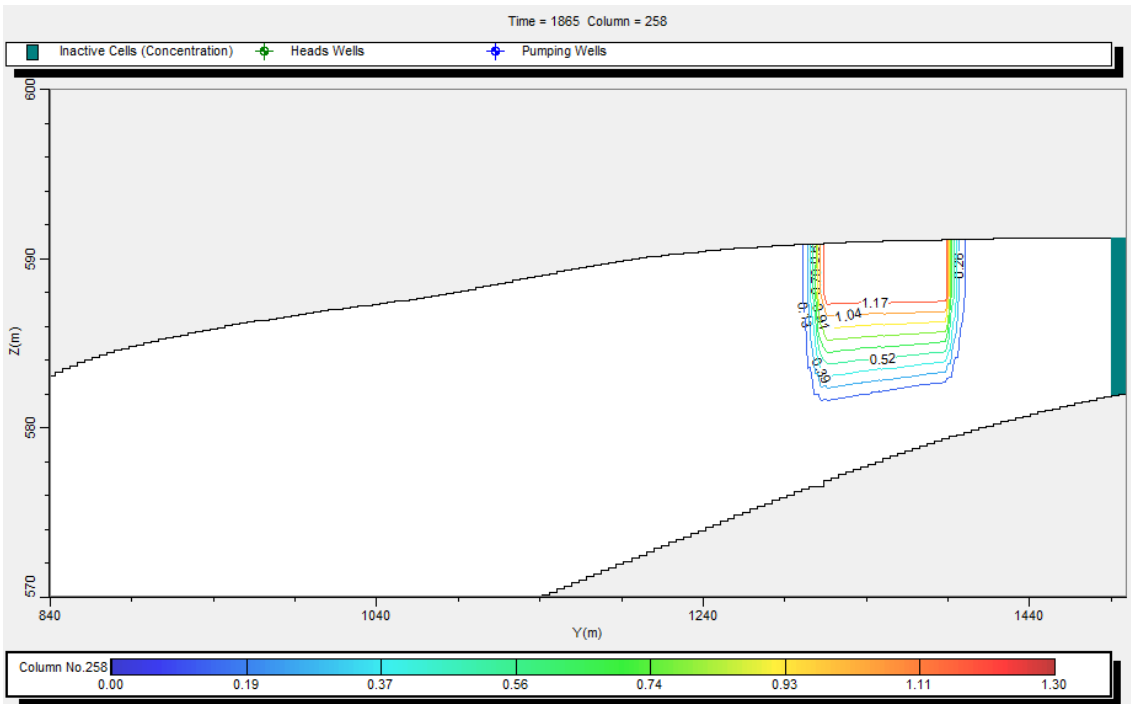


Figura 5.50: Seção do cenário 16, $t = 1865$ dias, sorção e *pump-and-treat*. Valores de concentração em mg/l.

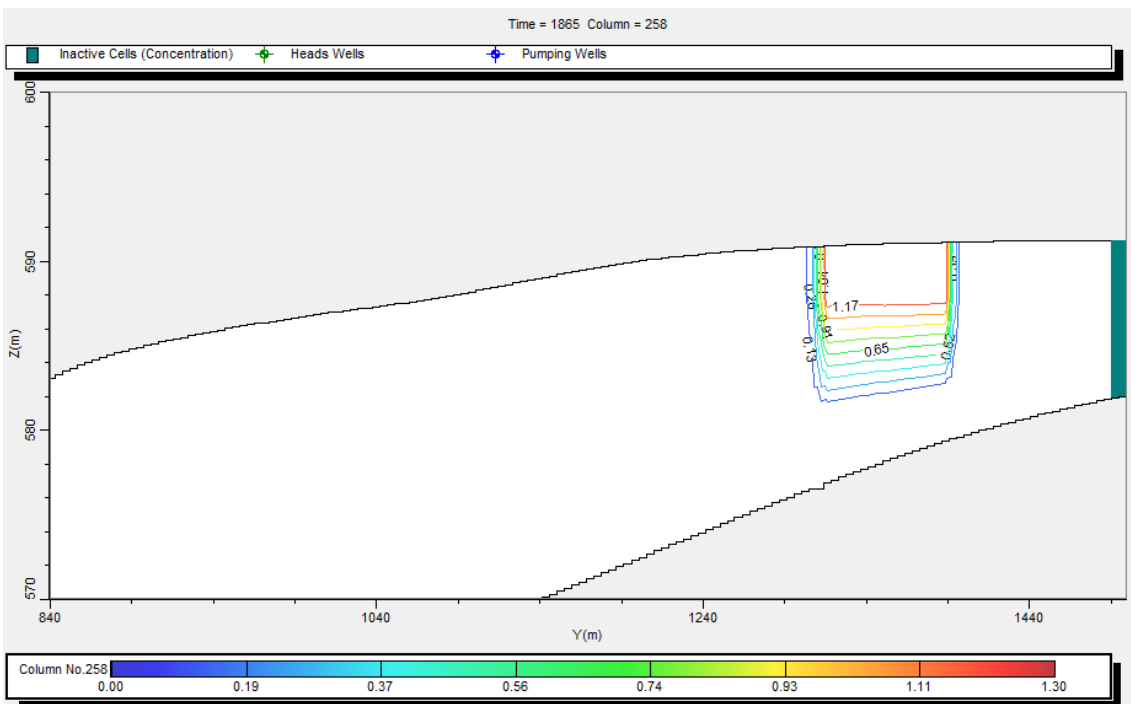


Figura 5.51: Seção do cenário 17, $t = 1865$ dias, sorção e *pump-and-treat*. Valores de concentração em mg/l.

O fato não chega a surpreender visto que a teoria indica que a tecnologia *pump-and-treat* para HPA tem resultados mais eficientes combinado com outros métodos de remediação. O bombeamento na presença de NAPLs é mais complexo comparado a um cenário onde a contaminação se encontra integralmente na fase dissolvida. O DNAPL é a situação mais complexa dentre os NAPLs tanto para localização quanto para remoção. A simulação no Modflow é realizada na fase dissolvida.

Da mesma forma que os cenários de biodegradação e sorção, a concentração de naftaleno que pode ser bombeada está na fase dissolvida, sendo que a maior parte do naftaleno está na fase sorvida, apesar do baixo valor de sorção aplicado, e fase livre.

Por fim, para o último cenário, que utilizou a Isoterma de Langmuir ao invés da Isoterma Linear, sem biodegradação ou qualquer outra intervenção, foram obtidos os resultados apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 Resultados das simulações do cenário 18

| Cenário | Dias | Sorção K_d (l/Kg) | β (Kg/Kg) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona satura da (m) |
|---------|------|---------------------------|--------------------|----------------------------|---|---|
| 18a | 1865 | 1,29 | 0,002 | 17 | 0,51 | 220 |
| 18b | 3650 | 1,29 | 0,002 | 17 | 0,83 | 260 |
| 18c | 5475 | 1,29 | 0,002 | 18 | 1,01 | 260 |

A tabela 5.6 apresenta o cenário 18 simulado para cinco, dez e quinze anos. A sorção utilizado foi idêntica ao cenário 3, porém adotando-se a Isoterma de Langmuir e o valor do parâmetro β que representa a quantidade máxima de soluto que pode ser absorvido pelo sólido (MM^{-1}) estabelecido em 0,002 Kg/Kg. Conforme esperado os valores de concentração em mg/l na fase dissolvida foram bem superiores aos valores simulados para o cenário 3. Para maiores intervalos tem-se que a concentração e extensão da pluma aumentaram.

A concentração máxima de naftaleno na zona saturada ficou cerca de treze vezes maior no tempo de cinco anos quando comparada ao valor de concentração obtido no cenário 3 para o mesmo período (figura 5.52). Com o aumento do intervalo de tempo simulado a diferença entre as concentrações entre os cenários 18 e 3 se reduz para

cerca de sete vezes. Sendo assim a diferença entre os resultados da Isoterma Linear e de Langmuir é representativa.

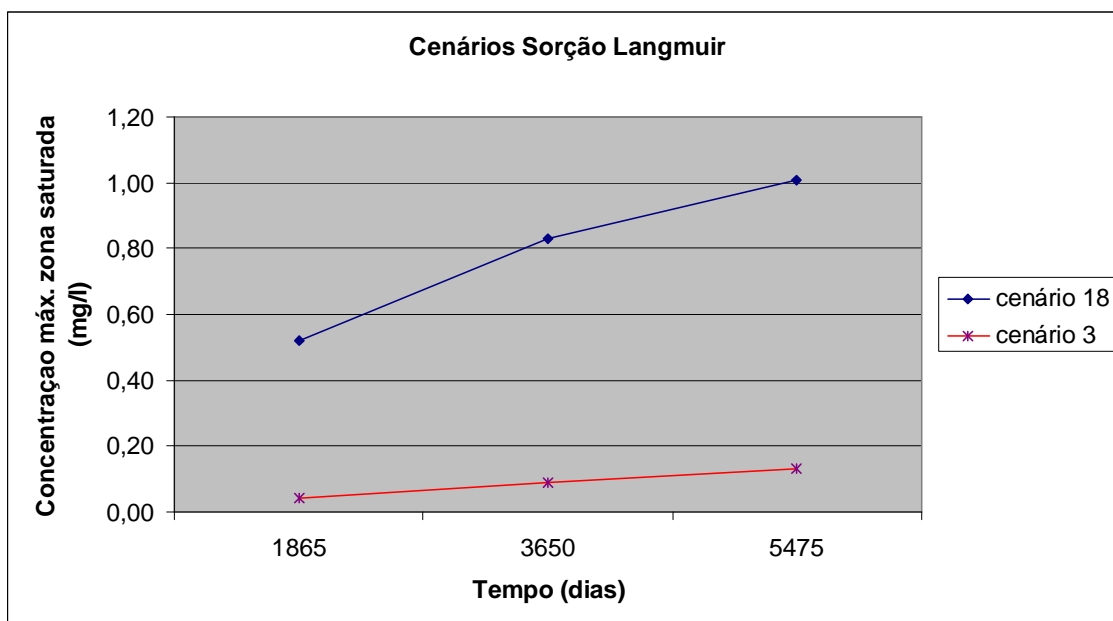


Figura 5.52 Concentração em mg/l na zona saturada para cenários de sorção não linear simuladas no Modflow

A extensão máxima em metros da pluma de contaminação obtida nas simulações dos cenários 18 em relação ao cenário 3 se mantém ao longo da simulação cerca de duas vezes maior (figura 5.53).

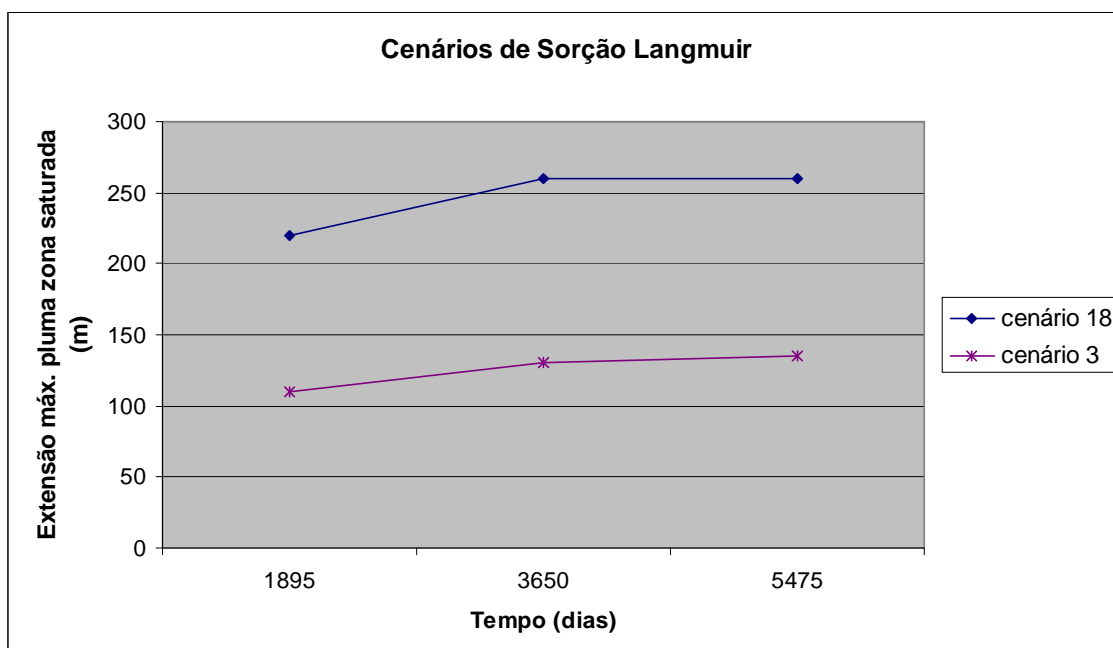


Figura 5.53 Extensão máxima em metros da pluma da zona saturada para cenários de sorção não linear simuladas no Modflow

A profundidade máxima em metros da pluma de contaminação obtida nas simulações dos cenários 18 em relação ao cenário 3 se mantém ao longo da simulação cerca de duas vezes maior (figura 5.54).

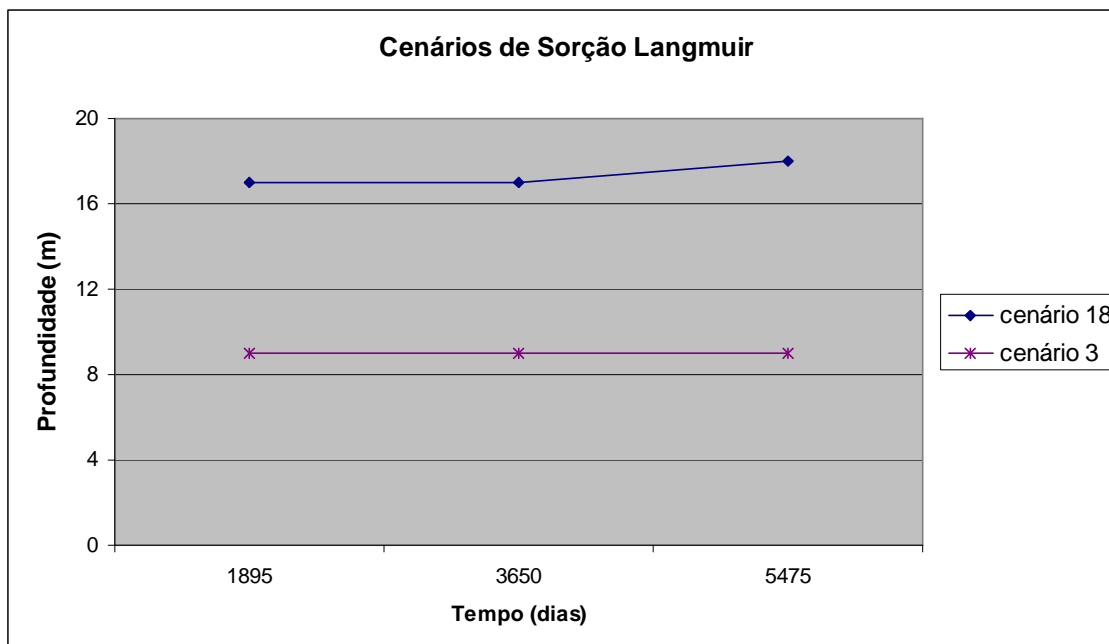


Figura 5.54 Profundidade máxima em metros da pluma da zona saturada para cenários de sorção não linear simuladas no Modflow

As diferenças entre os resultados obtidos nos cenários que utilizaram a Isoterma Linear e a Isoterma de Langmuir foram bem significativas, mesmo no caso da Isoterma Linear com baixo valor de sorção.

O aumento da pluma é controlado pela razão de transferência de massa e formação da fase dissolvida de contaminação. As eficiências de remoção da contaminação obtidas em campo ficam abaixo de 60 a 70% e há muitas incertezas sobre números da remediação. Isto é, não se sabe o quão bem um processo se comportará e como ele pode ser otimizado (SOGA *et al*, 2004).

De forma geral, é interessante notar que o modelo considera um sistema em equilíbrio durante toda a simulação, ou seja, a massa total de contaminação não foi alterada por perdas e/ou ganhos entre fases líquida, gasosa e livre.

A área de contato entre a fase livre e a zona saturada é importante fator a ser avaliado para a avaliação da transferência de massa de contaminantes. Este contato varia de

acordo com o nível de água, ou seja, não é homogêneo e um modelo estacionário não representa a real transferência de massa.

A sorção representa um grupo de interações entre o solo e o contaminante que não levam em consideração a natureza do processo. Portanto podem ser de natureza física e/ou química. Cada interação desta, portanto, pode ser regida por parâmetros distintos. Os parâmetros físico-químicos podem ser representados pela solubilidade, gradiente de concentração, diferença de carga elétrica, enquanto que os processos químicos por parâmetros que afetem a constante de equilíbrio de uma reação, por exemplo. Para este último, a temperatura é um parâmetro muito importante que afeta a termodinâmica do contaminante.

Na equação governante do MT3D não há dessorção, não há perdas para a fase gasosa por partição ou alterações na solubilidade do naftaleno. Não é esperado, pela teoria, que estas perdas sejam significativas para simulação de cenários sem intervenção, e a simplificação das equações governantes é aceitável para a maioria dos casos. Trata-se de valores pequenos perto das grandezas tratadas na equação governante do pacote de transporte de massa utilizado.

Se a sorção é um grande entrave para a biodegradação, assim como para o bombeamento, a reversão do processo é importante para possibilitar a plena recuperação de uma área impactada com HPA.

O equilíbrio de fases é uma limitação do Modflow para HPA, visto que a eficiência de remediação de NAPL considera a reversão de processos que elevem a saturação do contaminante na água, ou seja, perda de massa do NAPL e das demais fases para a fase dissolvida (SOGA *et al*, 2004).

Nos últimos anos foram realizados estudos sobre a remoção de contaminantes NAPLs do solo e de águas subterrâneas. Nesta linha, as técnicas de remediação utilizando tratamento térmico, em geral vapor ou até mesmo vapor de alta pressão, vem ganhando espaço no mercado.

BENNER *et al* apresentaram um caso de contaminação de solo com NAPL (tolueno, etilbenzeno, solventes halogenados e xilenos), onde foi promovida uma remediação com *air sparging*. Ao final da remediação a degradação microbiológica removeu 23% da massa inicial de contaminação e apenas 6% foi removida por processo físico de *stripping*, totalizando 29% de remoção em massa NAPL (SOGA *et al*, 2004).

Udell e McCarter conduziram um teste com vapor em solo contaminado com pentaclorofenol. A recuperação superou 80% de remoção em massa (SOGA *et al*, 2004). Outros trabalhos de remediação utilizando vapor apresentaram patamares de remoção da ordem de 80%, e aumento da dessorção e solubilidade de contaminantes na água.

A biodegradação é estabelecida por uma equação de decaimento de primeira ordem. Não há como simular mudanças no cenário que possam afetar a biodegradação, somente com alterações no tempo de meia-vida. E é conhecido que diversos fatores podem afetar a biodegradação. Caso o interesse seja avaliar alterações na velocidade de biodegradação por alterações de parâmetros tais como temperatura, oxigênio dissolvido, nutrientes, o MT3D não consegue alterar diretamente a razão da biodegradação. Esta simplificação dificulta a simulação do modelo aproximada ao cenário real. No caso de avaliação de uma biorremediação o modelo é ainda mais simplificado.

6. CONCLUSÕES

O estudo paramétrico dos cenários de sorção, de biodegradação e de sorção mais biodegradação, mostrou que os resultados das simulações do Modflow ficaram dentro do esperado pela teoria.

Pelo estudo paramétrico, a biodegradação e o *pump-and-treat* dependiam da massa de contaminante disponível na fase dissolvida para a sua efetividade. Quanto maior a concentração de contaminante na fase dissolvida melhor a efetividade do processo no Modflow. Porém, quando comparamos a efetividade da biodegradação em relação ao *pump-and-treat* para tempo de simulação de cinco anos (tabela 6.1), os resultados da biodegradação com meia-vida variando de um e três meses (cenários 10a e 10b) são um pouco mais favoráveis quando comparados aos resultados da técnica *pump-and-treat* (cenários 14 a 17). Em relação ao parâmetro de extensão da pluma, a técnica *pump-and-treat* com maiores vazões (5 a 10 m³/dia, cenários 16 e 17) apresentou resultado um pouco superior comparada a técnica de biodegradação, cenários 10a a 13a (tabela 6.1). Ressalta-se que a diferença destes cenários em relação ao cenário com sorção sem biodegradação (cenário 3a) é muito pequena, mesmo para biodegradação rápida do contaminante e vazões consideráveis de bombeamento.

Em síntese, pela tabela 6.1, podemos concluir que a sorção foi o fator mais importante para o estudo de transporte de HPA em águas subterrâneas. Pelo estudo paramétrico as variações dos resultados dos cenários de sorção com a introdução da biodegradação ou do *pump-and-treat* foram pequenas para as simulações de cinco anos. Já os cenários com sorção (ex. cenário 3a) mostraram reduções significativas de concentração e extensão da pluma de contaminante em relação ao cenário 1.

Ainda pela tabela 6.1, tomando o cenário 1 como base, onde não ocorre nem a sorção e nem a biodegradação, comparando o cenário 3a, onde a sorção é equivalente a uma fração de matéria orgânica no solo de 0,1%, com os cenários 6a a 9a, sem sorção e com biodegradação, tem-se que estes últimos só conseguem resultados de redução da concentração e da extensão da pluma similares ao cenário de sorção (cenário 3a) quando o tempo de meia-vida é pequeno (cenário 6a). Esta conclusão reforça a importância da sorção no transporte de HPA, mesmo que estes valores sejam relativamente baixos, como no caso do cenário 3a.

A biodegradação conseguiu resultados mais expressivos quando comparados aos cenários com sorção sem biodegradação para tempos de simulação superiores a cinco anos e com tempos de meia-vida menores (figura 5.28).

Tabela 6.1 Quadro comparativo de cenários simulados no Modflow para cinco anos

| Cenários 1865 dias (~ 5 anos) | Sorção Kd (l/Kg) | Biodegradação K _{mobile} (dias ⁻¹) | Vazão do poço (m ³ /dia) | Profundidade máxima (m) | Concentração máxima zona saturada (mg/l) | Pluma máxima zona satura da (m) |
|-------------------------------------|------------------------|--|---|----------------------------|---|---|
| Cenário 1a | - | - | - | 18 | 0.52 | 240 |
| Cenário 3a | 1,29 | - | - | 9 | 0,04 | 110 |
| Cenário 6a | - | 0.027 (< 1 mês) | - | 8.5 | 0.01 | 100 |
| Cenário 7a | - | 0.008 (3 meses) | - | 9 | 0.05 | 130 |
| Cenário 8a | - | 0.0027 (8,5 meses) | - | 9 | 0.13 | 170 |
| Cenário 9a | - | 0.00027 (7 anos) | - | 16 | 0.43 | 225 |
| Cenário 10a | 1,29 | 0.027 (< 1 mês) | - | 8,5 | 0,01 | 105 |
| Cenário 11a | 1,29 | 0.008 (3 meses) | - | 8,5 | 0,03 | 110 |
| Cenário 12a | 1,29 | 0.0027 (8,5 meses) | - | 8,5 | 0,04 | 110 |
| Cenário 13a | 1,29 | 0.00027 (7 anos) | - | 8,5 | 0,04 | 110 |
| Cenário 14 | 1,29 | - | 0,5 | 9 | 0,04 | 110 |
| Cenário 15 | 1,29 | - | 1,0 | 9 | 0,04 | 110 |
| Cenário 16 | 1,29 | - | 5,0 | 9 | 0,03 | 105 |
| Cenário 17 | 1,29 | - | 10,0 | 9 | 0,04 | 90 |

Em relação às limitações e possibilidades de simulação do transporte de contaminantes na água subterrânea utilizando o Modflow tem-se que o sistema, por não ser multifásico, simplifica os processos que envolvem transferência de massa entre os sistemas líquido, sólido e vapor.

Para os cenários de transporte de HPA na água subterrânea visando à avaliação da atenuação natural do contaminante no ambiente, é esperado, pela teoria, que a transferência de massa seja baixa, ou seja, ocorrência de baixas taxas de desorção, e baixas taxas de dissolução de contaminantes da fase livre ou fase gasosa. Nestes casos a simplificação do sistema Modflow, que não é multifásico, pode ser aceitável. Sendo assim, para casos menos complexos e sem a aplicação de processos cujo objetivo seja a transferência de massa para a fase dissolvida, o Modflow permite avaliar a extensão de uma pluma de contaminação de HPA. Ressalta-se que a maior parte da contaminação pode estar na fase livre ou sorvida, e no caso a contaminação em questão está na fase dissolvida.

Os resultados da aplicação de processos de biodegradação ou *pump-and-treat* em cenários de sorção reforçam que para aumentar a eficiência de remoção de um NAPL, como os HPA, é preciso aumentar a transferência de massa do NAPL para a fase dissolvida, seja pela aceleração do processo de dessorção, seja pela saturação do contaminante na água. A simulação destes cenários não é possível pelo pacote de transporte do Modflow utilizado.

Nos casos onde o objetivo seja avaliar a aplicação de uma biorremediação, no intuito de acelerar a biodegradação dos HPA, ou mesmo uma avaliação mais criteriosa da biodegradação, o pacote MT3D é simplificado, pois não permite inclusão e/ou alteração dos parâmetros chave que regem a biodegradação (ex. oxigênio dissolvido e a temperatura). Pelo pacote MT3D utilizado só é possível alterar o tempo de meia-vida do contaminante.

Por fim, as diferenças entre os resultados obtidos nos cenários que utilizaram a Isoterma Linear e a Isoterma de Langmuir foram bem significativas.

De qualquer forma, para permitir uma melhor avaliação dos resultados obtidos neste estudo utilizando o Modflow é preciso confrontar os mesmos com resultados de um cenário real.

Por fim, a escolha do modelo matemático deve ser realizada de forma criteriosa, em função do objetivo do trabalho e características do local.

A recomendação para um estudo posterior é realizar um conjunto de simulações de transporte de contaminantes no Modflow para um cenário de contaminação real, podendo inclusive alterar o pacote de transporte de contaminantes para posterior comparação.

Outro estudo interessante seria encontrar um ou mais parâmetros a serem acompanhados em processos de remediação de NAPL que pudessem indicar a eficiência de uma remediação para um cenário típico de contaminação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, A., 2005, *Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque De Caxias/RJ*. Tese de M.Sc., Ciências Agrárias/UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

ALBERTO, M.C. 2005, *Fluxo da água subterrânea em sistema de encosta-rio, município de Paulínia: caracterização e simulação numérica*. Tese de M.Sc., UNESP/IGCE, Rio Claro, SP, Brasil.

ALEXANDER, M. 1977 in CUNHA, M. B., BIANCHINI JUNIOR, I, 1999, “Degradação Anaeróbia de *Cobomba Piauhyenses* e *Scirpus Cubensis*: Cinética de Formação de Gases”, ***Acta Limnológica Brasiliensia***, v. 11, n. 1, pp. 15-26.

ASTM E-1739-95, 2002, *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Site*, ASTM International, USA.

BAEHR (1987) in FETTER, C. W., 1999, *Contaminant Hydrogeology*, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall.

BEAR (1972) in COSTA, P. O. S., 2002, “*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BEDIENT, P. B., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J., 1994, *Groundwater Contamination*, chapters 6, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall PTR.

BOOPATHY, 2000, in JACQUES, R. J. S., BENTO, F. M. ANTONIOLLI, Z. I., CAMARGO, F. A. O., 2007, “Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos”, ***Ciência Rural, Santa Maria***, v.37, n.4 (jul-ago), pp.1192-1201.

BORGES, 1996 in COSTA, P. O. S., 2002, “*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BOUCHEZ *et al.*, 1996 *in* FURLAN JÚNIOR, O. 2006, “*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*”. Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

BRANDAO, R.L.S., 2002, “*Contaminação de Poços Rasos no Bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por Derramamento de Gasolina: Concentração de BTEX e Avaliação da Qualidade da Água Consumida pela População*”. Tese de D.Sc., Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Departamento de Saneamento Ambiental, Rio de Janeiro-RJ.

BROWN *et al.*, 1978 *in* OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis*”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

CAMPOS, T. M. P., 1991 *in* COSTA, P. O. S., 2002, “*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARDOSO, L. C. S., 2004, **Logística do Petróleo: transporte e armazenamento**. Rio de Janeiro: Interciência. 192p.

CELINO, J. J., CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., SANCHEZ, G. M., 2008, “*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos entre Sedimento e Água nos Ecossistemas Costeiros e Estuarinos*”, *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, p. 183, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 11-14 Nov.

CHANG, B.V.; SHIUNG, S.Y.; YUAN, S.Y., 2002, “*Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil*”, ***Chemosphere***, n. 48, pp. 717-724.

CHAPELLE (1994) *in* CORSEUIL, H. X., MARINS, M. D. M., 1997, “*Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave?*”, ***Revista Engenharia Sanitária e Ambiental***, v.2, n.2, p.50-54.

CHEN, W., HOU, L., LUO, X., ZHU, L., 2009, "Effects of Chemical Oxidation on Sorption and Desorption of PAHs in Typical Chinese Soils", **Environmental Pollution**, n. 157, pp. 1894-1903.

CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H., 1979, "A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds,," **Science** n. 206: pp. 831-832.

CLEMENT, T. P., 1997, *RT3D – A Modular Computer Code for Simulation Reactive Multi-Species Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems*, Version 1.0. Battelle Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA.

CORSEUIL, H. X., MARINS, M. D. M., 1997, "Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave?", **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54.

CORSEUIL, H. X., 2004 in ABDANUR, A., 2005, *Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque De Caxias/RJ*. Tese de M.Sc., Ciências Agrárias/UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

COSTA, A. F., 2001 in FURLAN JÚNIOR, O. 2006, "*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*". Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

COSTA, P. O. S., 2002, "*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*". Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CUNHA, M. B., BIANCHINI JUNIOR, I, 1999, "Degradação Anaeróbia de *Cobomba Piauhyenses* e *Scirpus Cubensis*: Cinética de Formação de Gases", **Acta Limnológica Brasiliensis**, v. 11, n. 1, pp. 15-26.

DAS, N., CHANDRAN, P., 2010, "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview", **Biotechnology Research International**, vol. 2011, Article ID 941810, 13 pages.

DAVIS *et al.*, 1991 in CUNHA, M. B., BIANCHINI JUNIOR, I, 1999, “Degradação Anaeróbia de *Cobomba Piauhyenses* e *Scirpus Cubensis*: Cinética de Formação de Gases”, **Acta Limnológica Brasiliensia**, v. 11, n. 1, pp. 15-26.

DUARTE, A. A. L. S., PINHO, J. L. S., BOAVENTURA, R. A. R., VIEIRA. J. M. p, 1999. “Aplicação de Modelos Matemáticos ao Estudo da Dispersão Longitudinal no Rio Mondego”. *Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa*, Coimbra.

ELBACHA, A. T., 1989 – “*Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos*”, Tese de M. SC., Departamento de Engenharia Civil/PUC-Rio. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

EPA, 1996a, *Pump-and-Treat Ground-Water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners*. United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington. DC, p. 74.

EPA 542-R-98-015, 1998, *Pump and Treat In Situ Bioremediation of Contaminated Groundwater at the French Ltd. Superfund Site, Crosby, Texas*. In: *Remediation Case Studies: Innovative Ground Treatment Technologies*, v.11, pp. 73-90, September, 1998.

EPA 542-R-98-015, 1998, *Pump and Treat In Situ Bioremediation of Contaminated Groundwater at the Libby Groundwater Superfund Site, Libby, Montana*. In: *Remediation Case Studies: Innovative Ground Treatment Technologies*, v.11, pp. 109-130, September, 1998.

EPA, 1999, *Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons*. U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet, National Risk Management Research Laboratory.

EVANS, W. C., 1977, “Biochemistry of the Bacterial Catabolism of Aromatic Compounds in Anaerobic Environments”, **Nature**, n. 270, 17–22.

EWEIS *et al.*, 1998 in ABDANUR, A., 2005, *Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque De Caxias/RJ*. Tese de M.Sc., Ciências Agrárias/UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

FANTINATTI NETO, F. P., 2007, “*Estudo do Transporte de Contaminantes na Área de Disposição de Resíduos Sólidos da Cidade de Campos dos Goytacazes – RJ*”, Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

FAVELO, J. L., MUNIZ, A. R. , SANTOS, R.P.B., 2007, “Análise Teórico-Experimental da Dispersão de Poluentes Líquidos em Solos”, ***Engenharia Sanitária e Ambiental***, v. 12, n.4 (out a dez), pp. 410-416.

FERNANDES, 2000 *in* OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis*”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

FERRARESE, E., ANDREOTTOLA, G., OPREA, I. A., 2008, “Remediation of PAH – Contaminated Sediments by Chemical Oxidation”, ***Journal of Hazardous Material***, n. 152, pp. 128-139.

FETTER, C. W., 1999, *Contaminant Hydrogeology*, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall.

FREEZE e CHERRY, 1979 *in* COSTA, P. O. S., 2002, “*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FRITSCHÉ *et al* (2000) *in* DAS, N., CHANDRAN, P., 2010, “Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview”, ***Biotechnology Research International***, vol. 2011, Article ID 941810, 13 pages.

FURLAN JÚNIOR, O. 2006, “*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*”. Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

GROSSER *et al.*, 2000 *in* OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi*,

Florianópolis”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

HARAYAMA, S., 1997, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioremediation Design”, ***Curr. Opin. Biotechnol.***, n. 8, pp. 268-273.

HASSETT *et al*, 1989 in SAWHNEY, B. L., BROWN, 1989, K., *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, (ed.). SSSA Special Publication N° 22. American Society of Agronomy, Inc. cap 2, pp.31-44.

HUNTLEY, D., BECKETT, G.D., 2002, “Evaluating hydrocarbon removal from source zones and its effect on dissolved plume longevity and magnitude”, ***American Petroleum Institute Publication***, n. 4715, 274 p.

ISCAN, 2004 in FURLAN JÚNIOR, O. 2006, “*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*”. Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

JACQUES, R. J. S., BENTO, F. M. ANTONIOLLI, Z. I., CAMARGO, F. A. O., 2007, “Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos”, ***Ciência Rural, Santa Maria***, v.37, n.4 (jul-ago), pp.1192-1201.

JUHASZ & NAIDU, 2000 in FURLAN JÚNIOR, O. 2006, “*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*”. Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

Karickhoff, Brown, e Scott, 1979 in FETTER, C. W., 1999, *Contaminant Htdrogeology*, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall.

KENNISH, M.J., 2002 in OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis*”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

LAGREGA *et al.*, 1994 *in* COSTA, P. O. S., 2002, “Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LAMBE e WHITMAN, 1969 *in* RICHTER, B. E., 2000, “Extraction of Hydrocarbon Contamination from Soils Using Accelerated Solvent Extraction”, ***Journal of Chromatography A***, 874, pp. 217–224.

LAW *et al.*, 1997 *in* FURLAN JÚNIOR, O. 2006, “Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental”. Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

LOPES *et al.*, 1996 *in* PEREIRA NETO, A.D., MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X. O., ARBILLA, C., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., BAREK, J., 2000, “Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e seus Derivados Nitrados (NHPA): Uma Revisão Metodológica”, ***Química Nova***, v. 23 n.6, pp. 765-773.

MANUAL DE GERENCIAMENTO DE ÁREAS IMPACTADAS, CETESB, Capítulo 8, São Paulo, SP, Brasil.

MENICONI, M. F. G., 2007, “Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de Fontes em Sedimentos e Metabólitos em Bile de Peixes”. Tese de D.Sc., Departamento de Pós-graduação em Química/UFRN, Natal, RN, Brasil.

MESQUITA, A.C., 2004, “Uso das técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Recalcitrantes”. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia Civil/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MINGELGRIN, U., GERSTL, Z., 1983, “Reevaluation of Partitioning as a Mechanism of Nonionic Chemicals Adsorption in Soils”, ***Journal of Environmental Quality***, vol. 12, n. 1, pp. 1-11.

MONCADA, 2004 *in* THOME, A., KNOP, A., 2005, “Movimentos de Contaminantes no Solo”. Disponível em: <http://www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2009, 20:21h.

MORRISON, R., BOYD, R., 1994, *Química Orgânica*, 11^a. Edição, capítulo 34, Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian.

OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis*”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

OLSTHOORN (1999) in PALMA, J. B., ZUQUETTE, L. V. 2005 “*Avaliação do comportamento de frente de contaminação em função dos diferentes valores dos coeficientes de dispersividade*”. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba / PR, v. 56, pp. 21-47.

PALMA, J. B., ZUQUETTE, L. V. 2005 “*Avaliação do comportamento de frente de contaminação em função dos diferentes valores dos coeficientes de dispersividade*”. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba / PR, v. 56, pp. 21-47.

PALMA, J. B., ZUQUETTE, L. V., ELIS, V. B., 2004. “*Comportamento de Frentes de Contaminação a Partir de Modelagem com Diferentes Valores de Parâmetros de Sorção*”. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 2 (jun), pp. 175-186.

PALUDO, D., LIMAS, M. M., CORSEUIL, H. X., 2006, Intemperização de Fontes de Diesel em Sistemas Subsuperficiais, *XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*

PAULA, E. H., 1999, “*Estudo Experimental do Transporte e Retenção de Zn e Cu em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro*”. Tese de M.Sc., Departamento de Engenharia Civil/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PIGNATELLO, 1989 in SILVA, B. C. P., VIDAL, D. M., QUEIROZ, P. I. B., 2004, “Efeito da Sorção no Transporte de Contaminantes Orgânicos em Solos Argilosos”, X ENCITA, 19-20 Out.. Disponível em: <http://www.bibl.ita.br/xencita/Artigos/24.pdf>. Acessado em: 12 jul. 2009, 20:22.

PEREIRA NETO, A.D., MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X. O., ARBILLA, C., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., BAREK, J., 2000, “*Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e seus Derivados Nitrados (NHPA): Uma Revisão Metodológica*”, **Química Nova**, v. 23 n.6, pp. 765-773.

PROMMER, H., 2002, *PHT3D - A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media*, User's Manual Version 1.0, Contaminated Land Assessment and Remediation Research Centre, The University of Edinburgh, UK.

READMAN *et al.*, 1984 in CELINO, J. J., CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., SANCHEZ, G. M., 2008, "Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos entre Sedimento e Água nos Ecossistemas Costeiros e Estuarinos", *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, p. 183, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 11-14 Nov.

RICHTER, B. E., 2000, "Extraction of Hydrocarbon Contamination from Soils Using Accelerated Solvent Extraction", *Journal of Chromatography A*, 874, pp. 217–224.

ROY e GRIFFIN, 1985 in FETTER, C. W., 1999, *Contaminant Hydrogeology*, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall.

RUBIN (1983), in FETTER, C. W., 1999, *Contaminant Hydrogeology*, 2 ed, chapters 2, 3, 5, 7, New Jersey, USA, Prentice Hall.

SAMANTA, S. K., 2002, in FURLAN JÚNIOR, O. 2006, "*Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos • Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental*". Tese de M.Sc, Programa de Pós-graduação em Química/FURB, Blumenau, SC, Brasil.

SAWHNEY, B. L., BROWN, 1989, K., *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, (ed.). SSSA Special Publication N° 22. American Society of Agronomy, Inc. cap 2, pp.31-44.

SHAW, 1992 in COSTA, P. O. S., 2002, "*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*". Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, B. C. P., VIDAL, D. M., QUEIROZ, P. I. B., 2004, "Efeito da Sorção no Transporte de Contaminantes Orgânicos em Solos Argilosos", X ENCITA, 19-20 Out.. Disponível em: <http://www.bibl.ita.br/xencita/Artigos/24.pdf>. Acessado em: 12 jul. 2009, 20:22.

SISINNO, C. L. S., PEREIRA NETTO, A. D., REGO, E.C. P., LIMA, G. S. 2003, "Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos" **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, vol 19 no. 2 (Mar-Abril) pp. 671-676.

SOGA, K, PAGE, J. W. E., ILLANGASEKARE, T. H., 2004, "A Review of NAPL Source Zone Remediation Efficiency and the Mass Flux Approach", **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, pp.13-27.

SOROKIN *et al*, 1972 *in* CUNHA, M. B., BIANCHINI JUNIOR, I, 1999, "Degradação Anaeróbia de *Cobomba Piauhyenses* e *Scirpus Cubensis*: Cinética de Formação de Gases", **Acta Limnológica Brasiliensia**, v. 11, n. 1, pp. 15-26.

TERAMOTO, E. H., 2007, "*Caracterização Hidrogeológica e Simulação Numérica de Fluxo em uma Região Situada no Distrito Industrial de Paulínia (SP)*". Tese de M.Sc., UNESP/IGCE, Rio Claro, SP, Brasil.

THOME, A., KNOP, A., 2005, "Movimentos de Contaminantes no Solo". Disponível em: <http://www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2009, 20:21h.

TIEHM, A., SCHULZE, 2003, "Intrinsic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation for Groundwater Remediation", **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, vol. 58, n.4, pp. 449-462.

VISUAL MODFLOW 2009.1 User's Manual, Schlumberger Water Services.

WANG, Z.; FINGAS, M.; BLENKINSOPP, S., 1998. "Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils", **Journal of Chromatograph A**, 809, pp. 89-107.

XING *et al*, 1997 *in* CELINO, J. J., CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., SANCHEZ, G. M., 2008, "Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos entre Sedimento e Água nos Ecosistemas Costeiros e Estuarinos", *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, p. 183, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 11-14 Nov.

YONG *et al.*, 1992 in COSTA, P. O. S., 2002, “*Avaliação em Laboratório do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA*”. Tese de M.Sc. Departamento de Engenharia Civil/PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

YU, MING-HO, 2005, *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Capítulo 11.4 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, CRC Press. Disponível em: http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0708/q8_hap/haps.html. Acessado em: 11 Mar 2009 12:15h.

YUAN, S. Y. 2001, in OLIVEIRA, C. R., 2006, “*Avaliação da Biodegradação de Pireno pela Microbiota Nativa em Sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis*”. Tese de M.Sc. Departamento de Química/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

ZHENG, C., 1990, *MT3D - A Modular Three-Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reaction of Contaminants in Groundwater Systems*, S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Rockville, Maryland, USA.

ZHOU *et al.*, 1999 in CELINO, J. J., CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., SANCHEZ, G. M., 2008, “Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos entre Sedimento e Água nos Ecossistemas Costeiros e Estuarinos”, *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, p. 183, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 11-14 Nov.

ANEXO 1

CENÁRIOS SEM SORÇÃO E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIO 1)

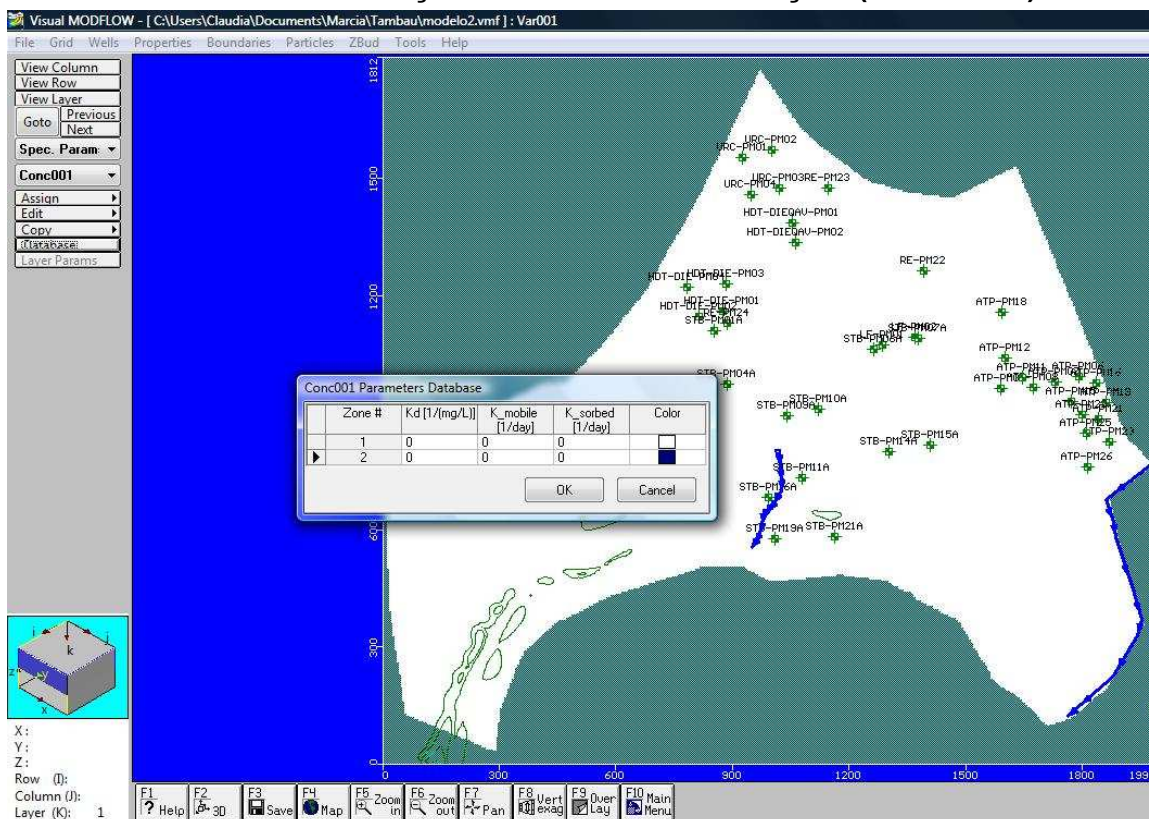


Figura A.1 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 1.

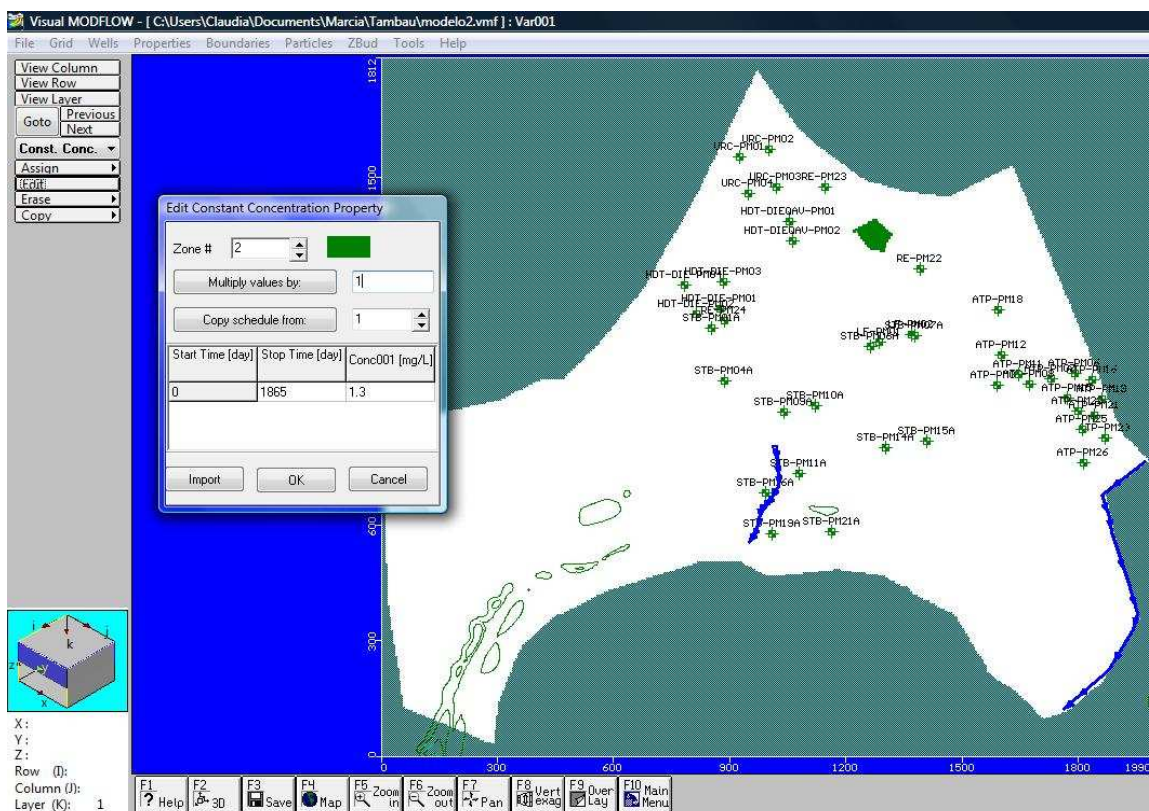


Figura A.2 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 1a.

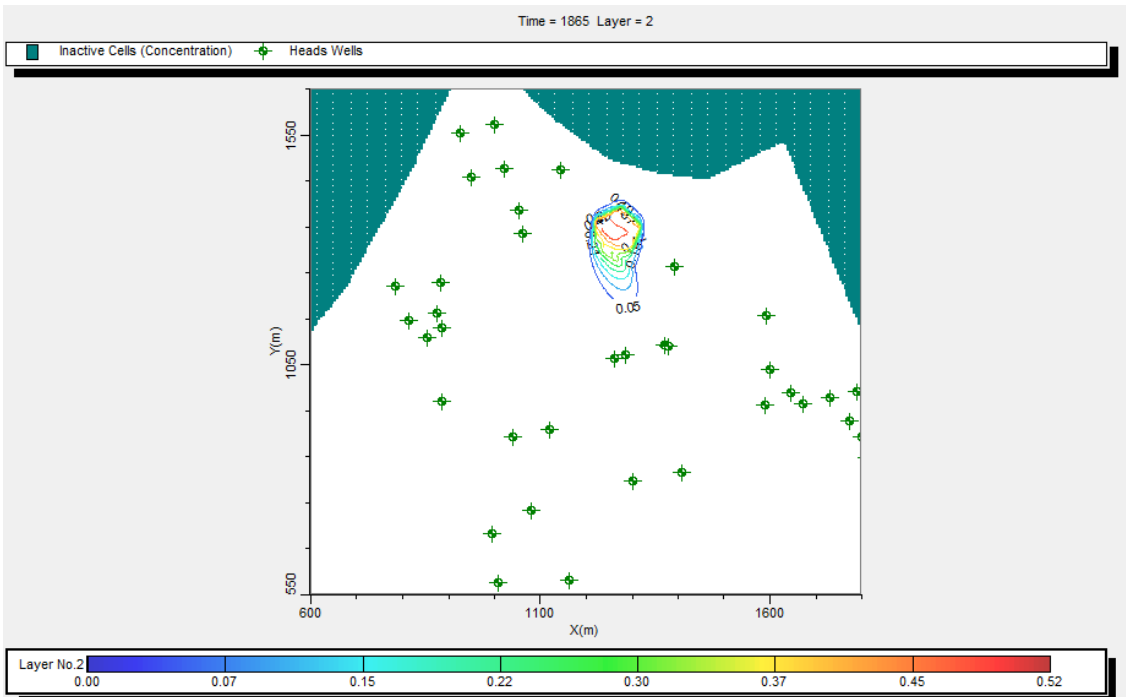


Figura A.3: Cenário 1a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção sem biodegradação.

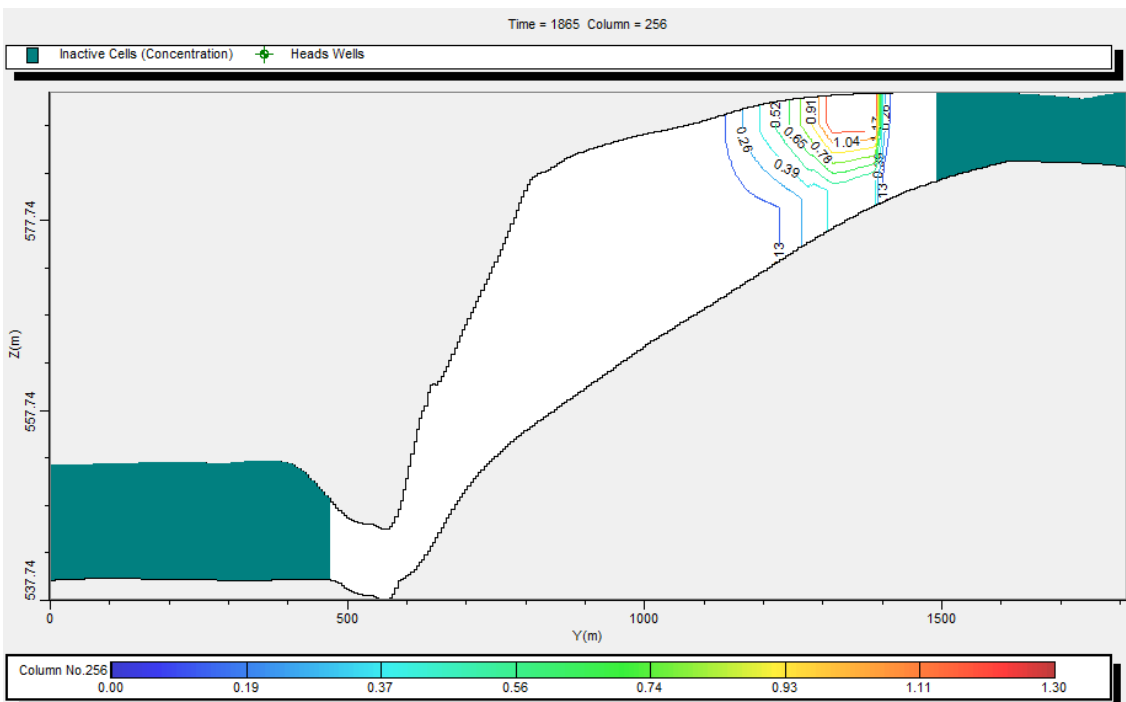


Figura A.4: Seção do cenário 1a, $t=1865$ dias, sem sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

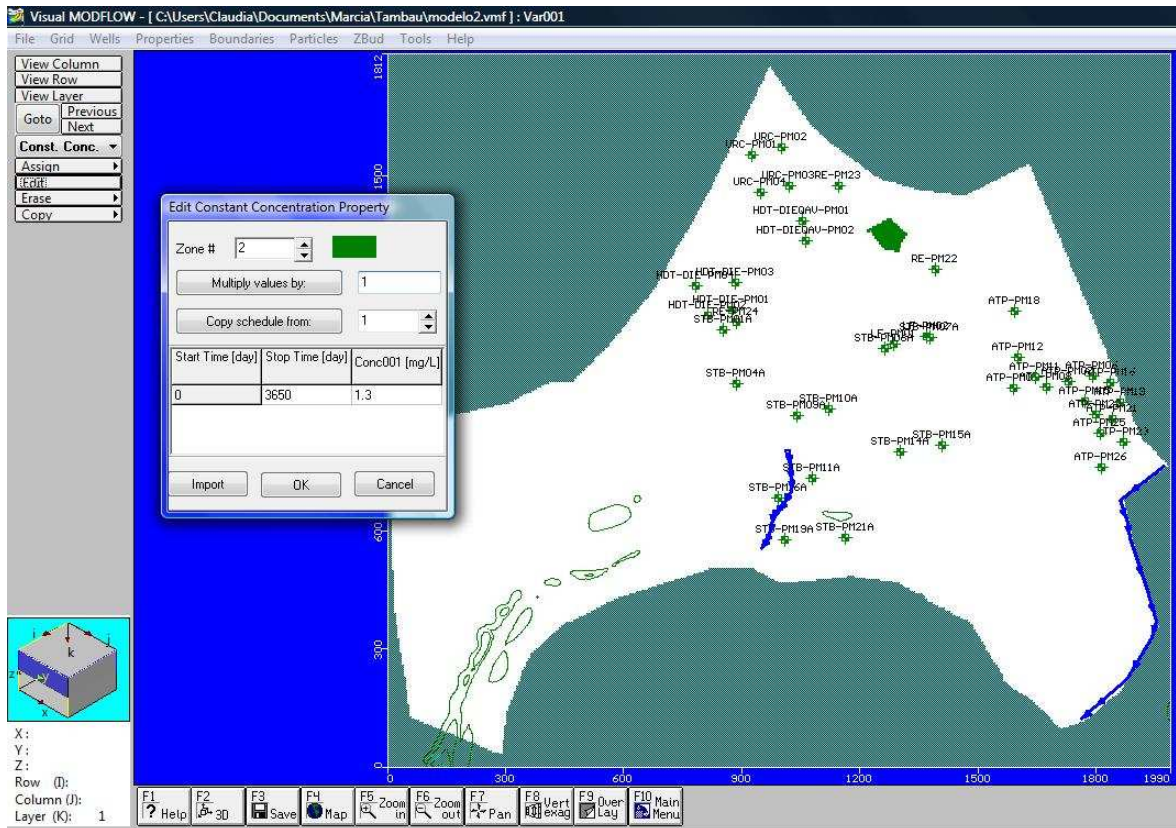


Figura A.5 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 1b.

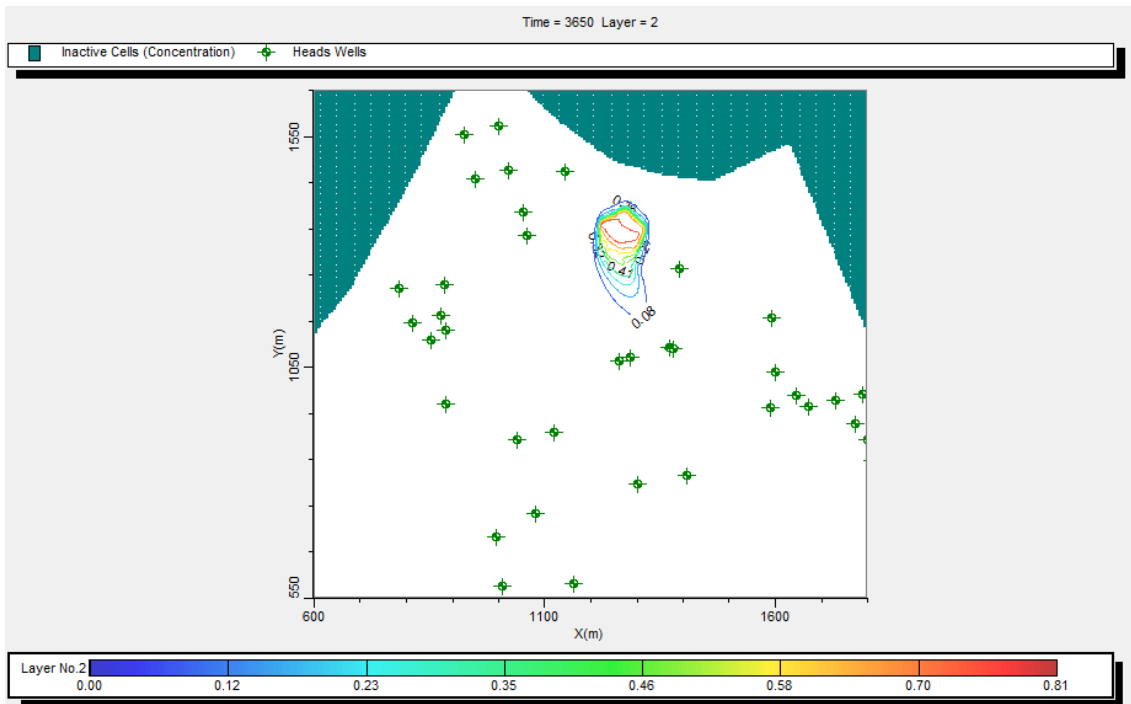


Figura A.6: Cenário 1b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e sem biodegradação.

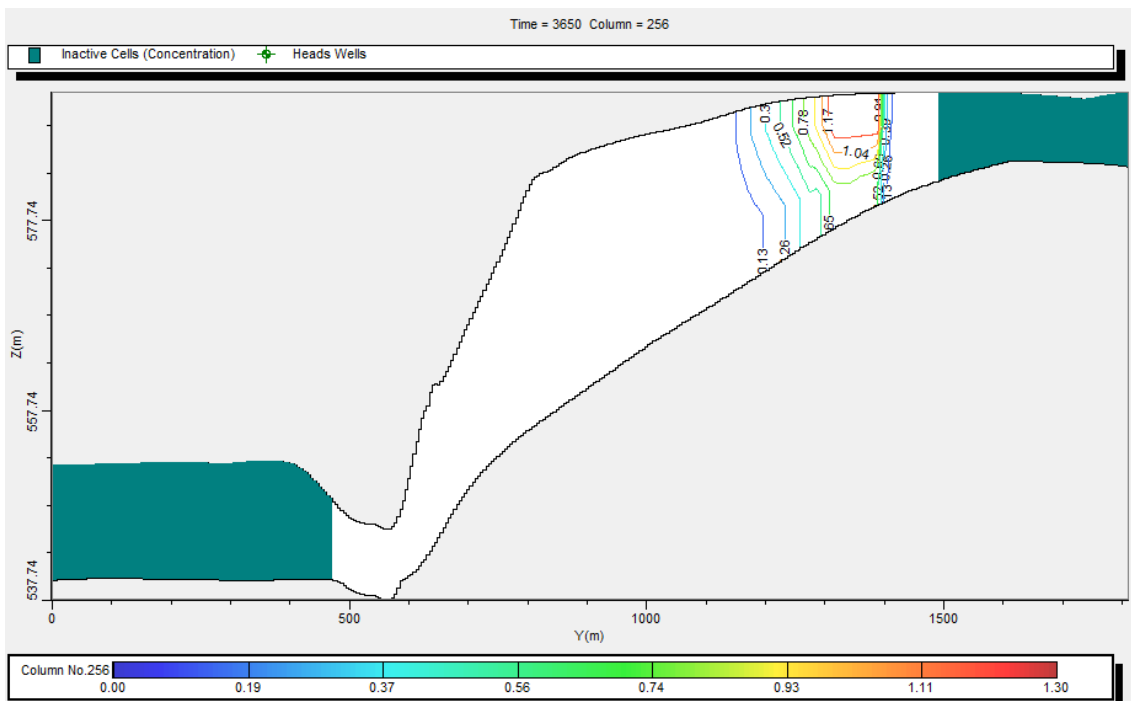


Figura A.7: Seção do cenário 1b, $t=3650$ dias, sem sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

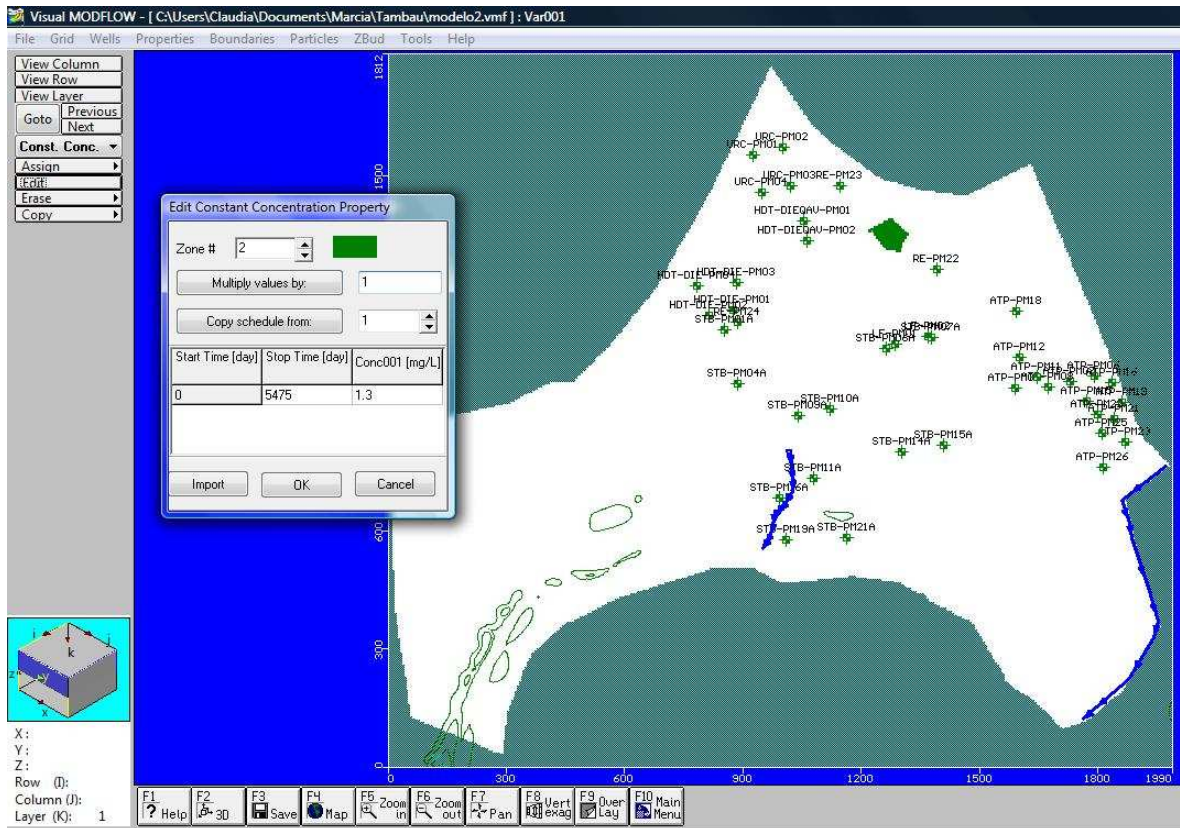


Figura A.8 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 1c.

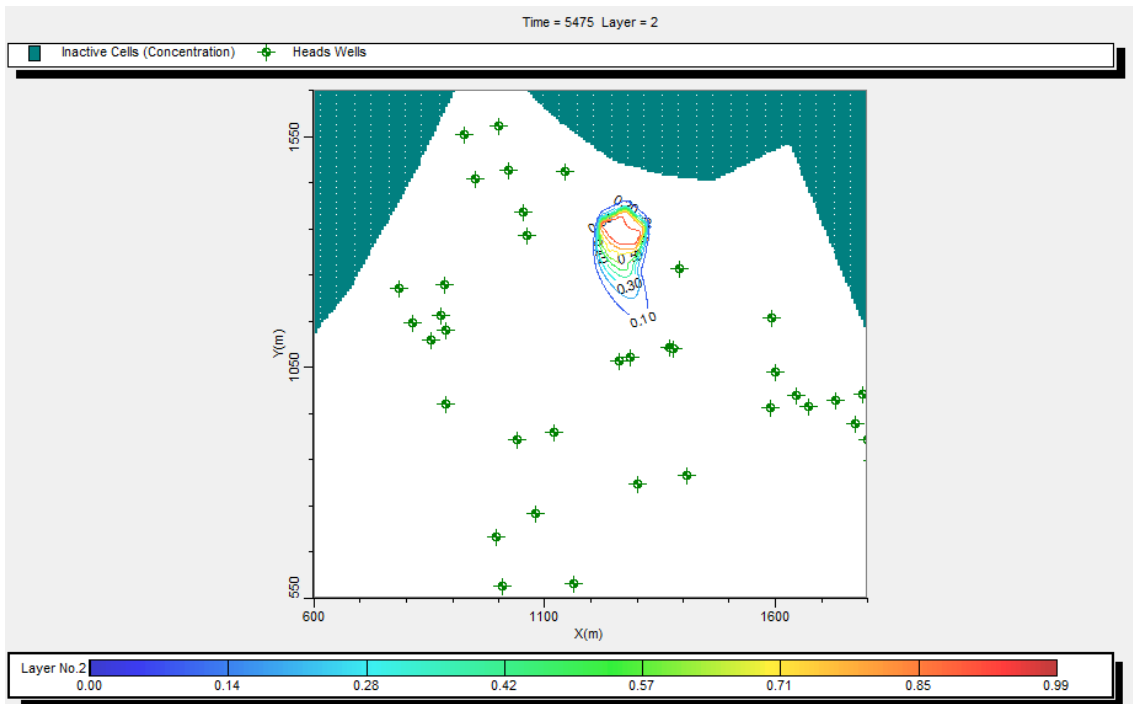


Figura A.9: Cenário 1c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e sem biodegradação.

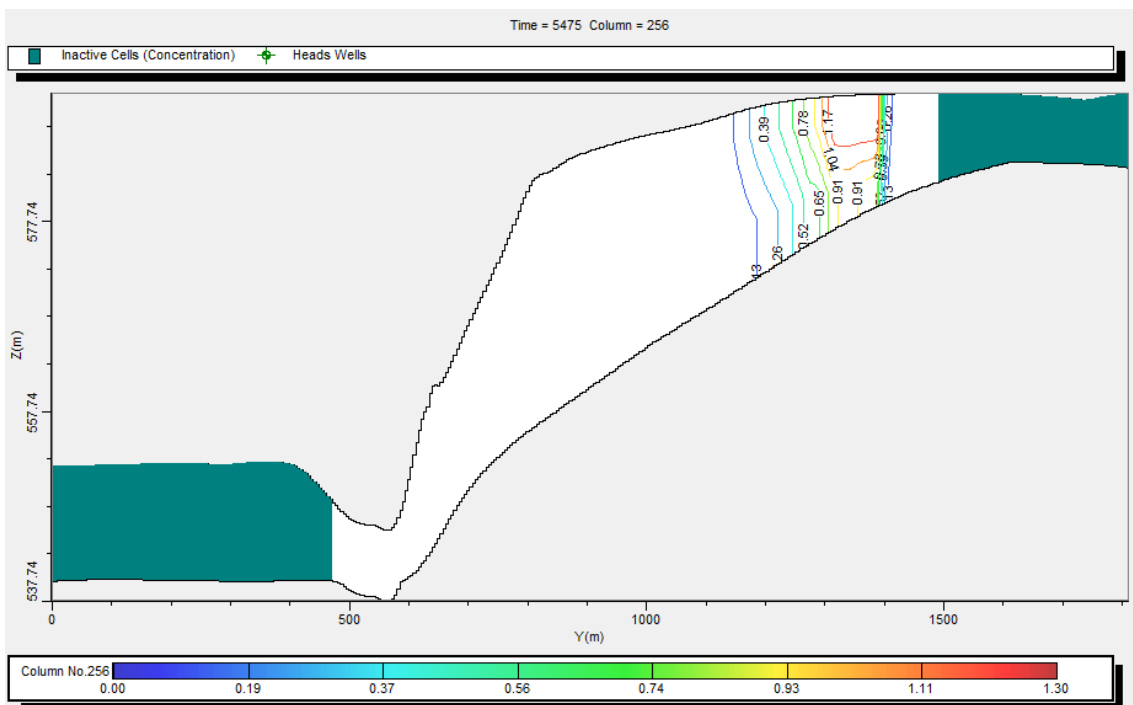


Figura A.10: Seção do cenário 1c, t=5475 dias, sem sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

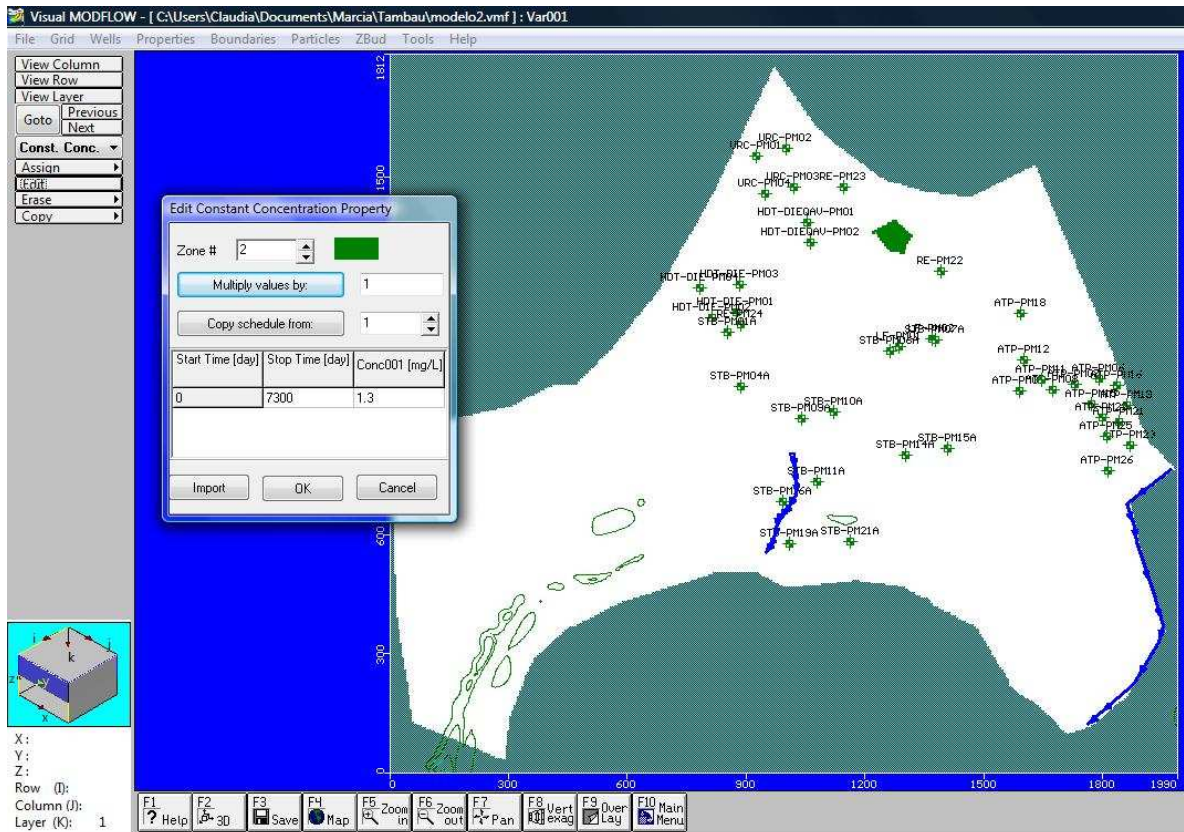


Figura A.11 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 1d.

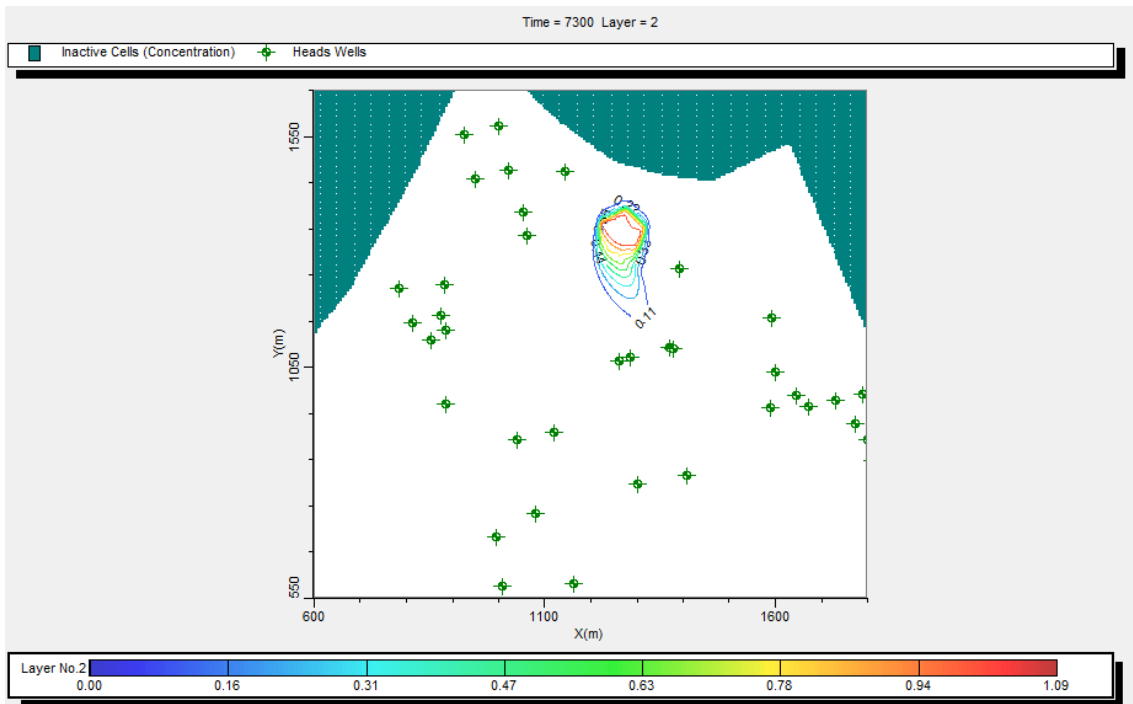


Figura A.12: Cenário 1d, $t= 7300$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e sem biodegradação.

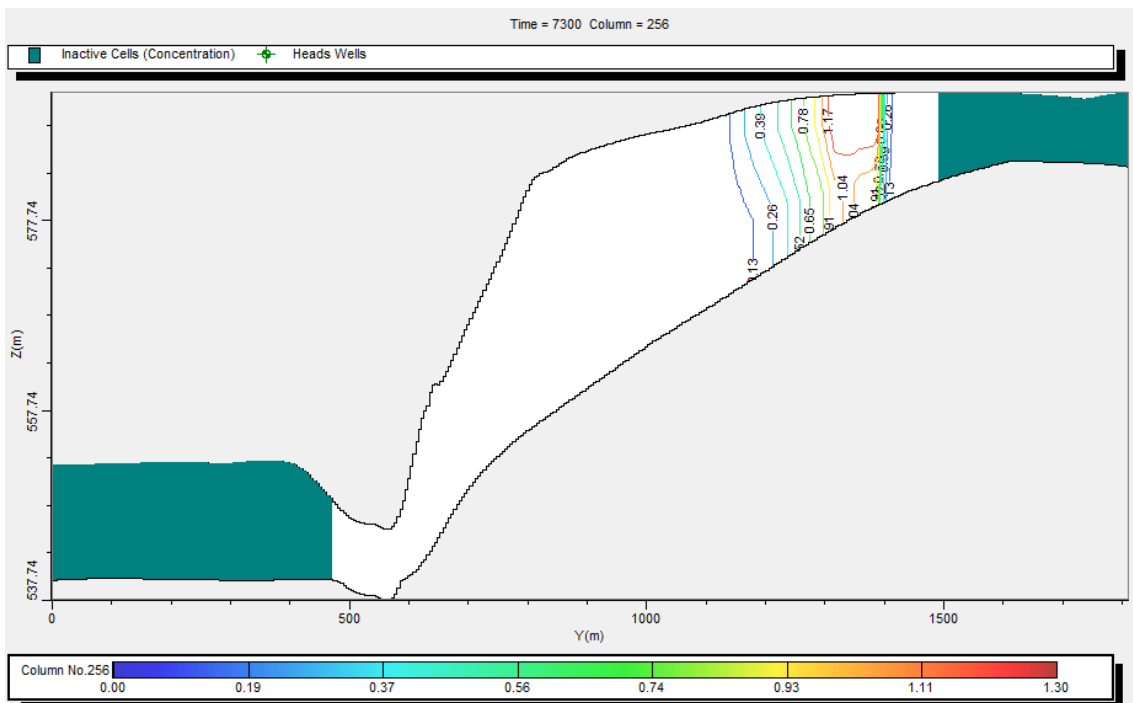


Figura A.13: Seção do cenário 1d, $t=7300$ dias, sem sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 2

CENÁRIOS COM SORÇÃO E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 2,3,4 e 5)

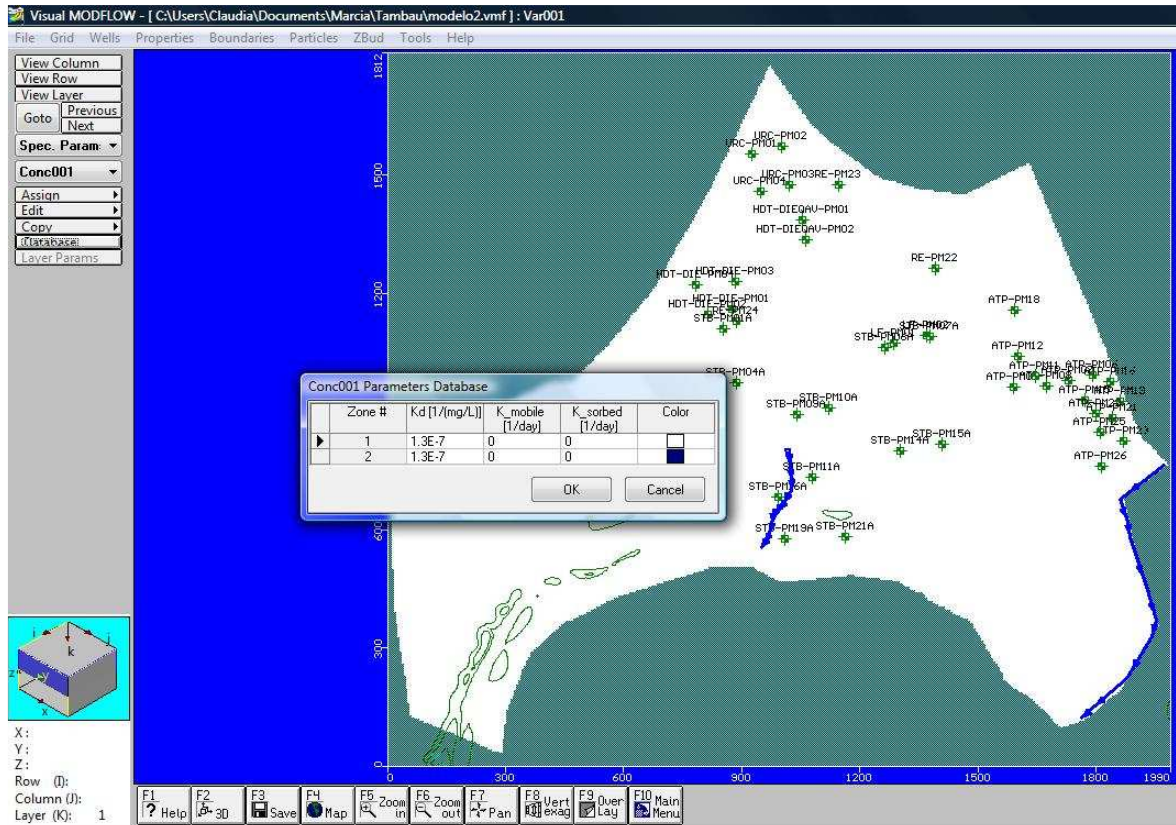


Figura A.14 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 2.

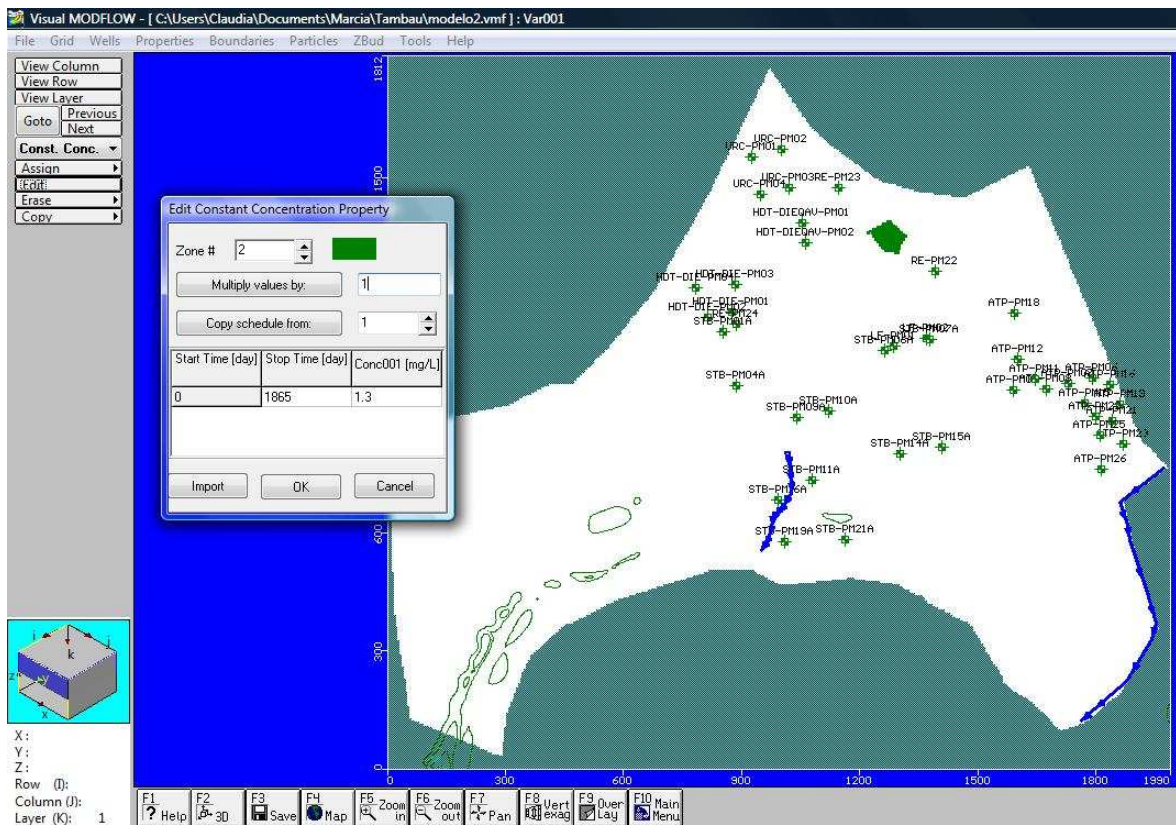


Figura A.15 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 2a.

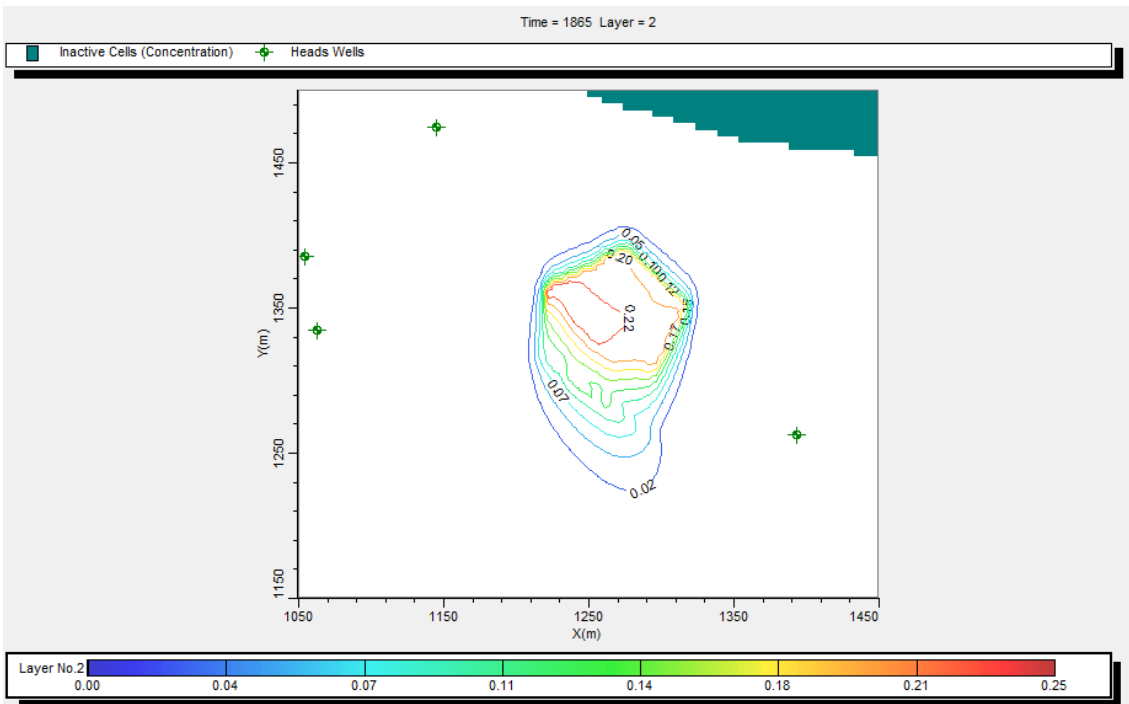


Figura A.16: Cenário 2a, $t= 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

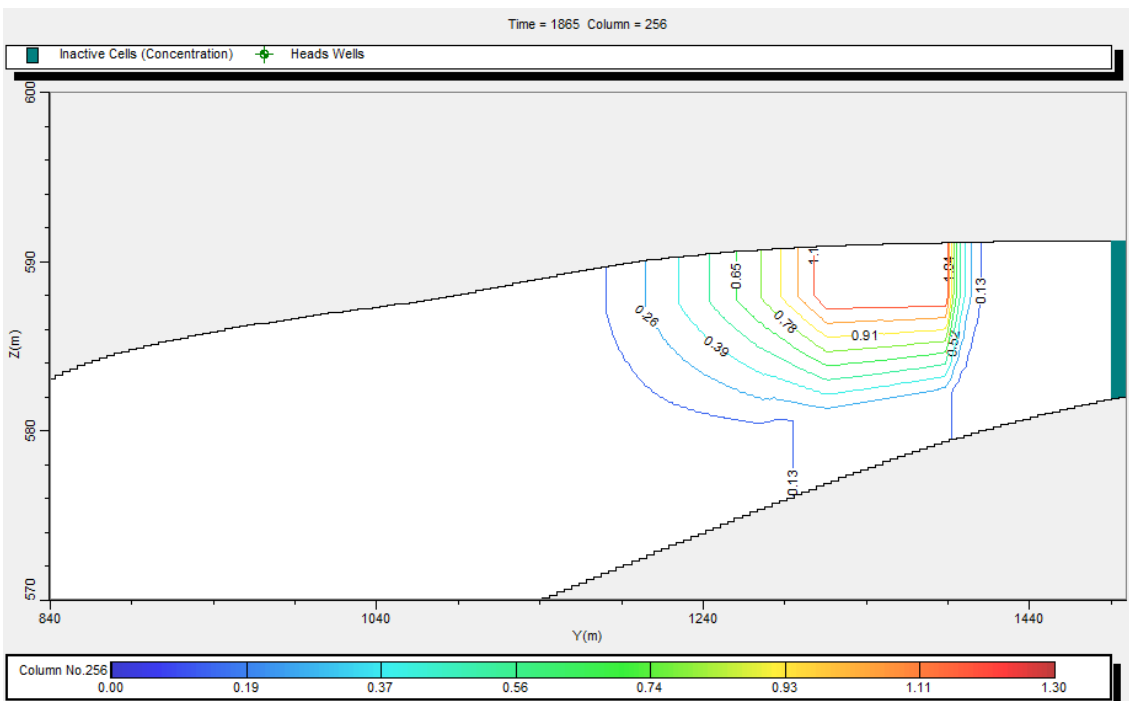


Figura A.17 Seção do cenário 2a, $t=1865$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

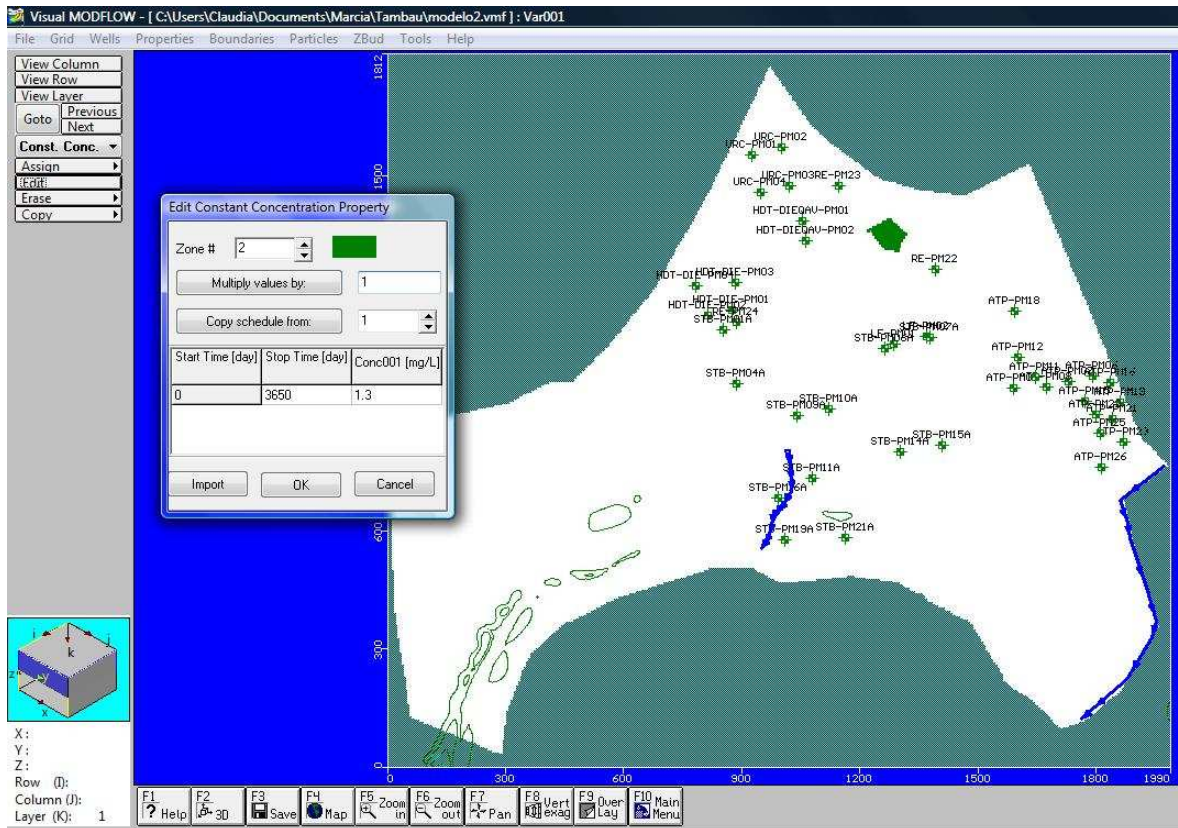


Figura A.18 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 2b.

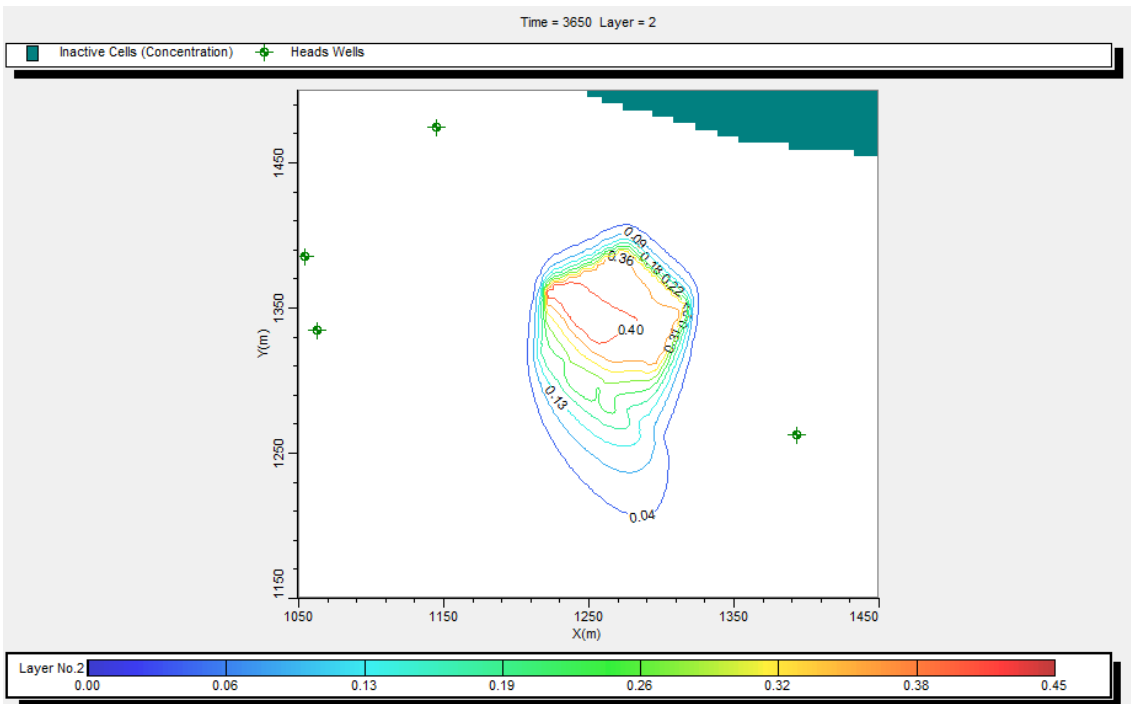


Figura A.19: Cenário 2b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação

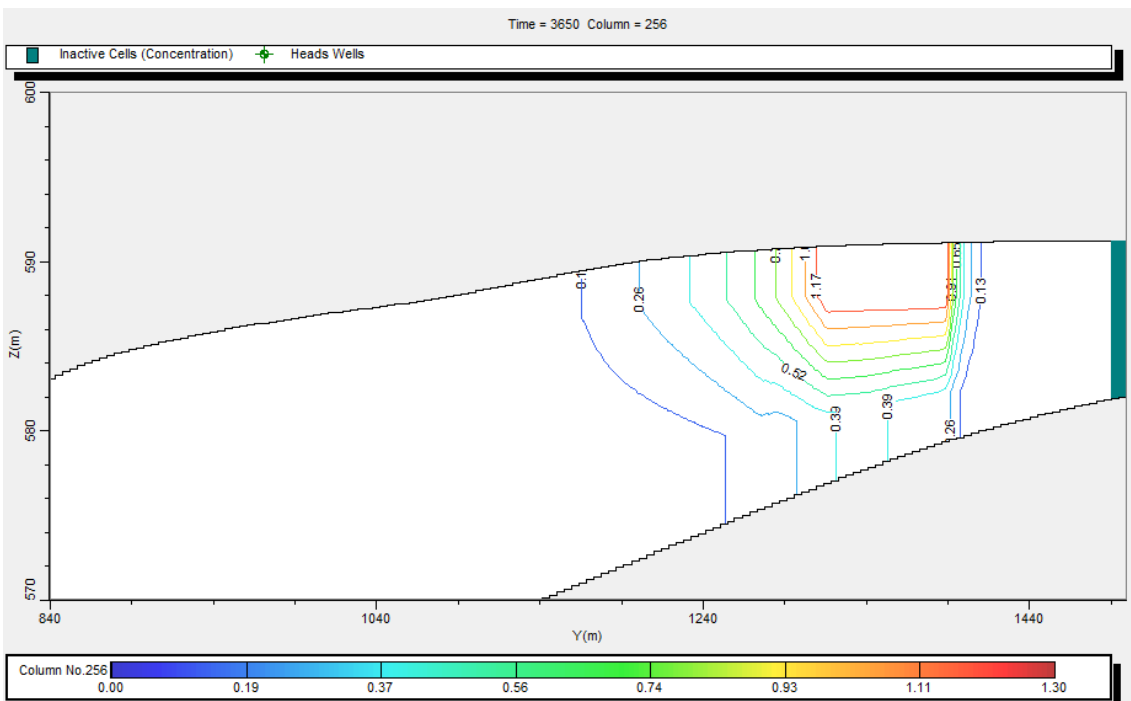


Figura A..20: Seção do cenário 2b, $t=3650$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

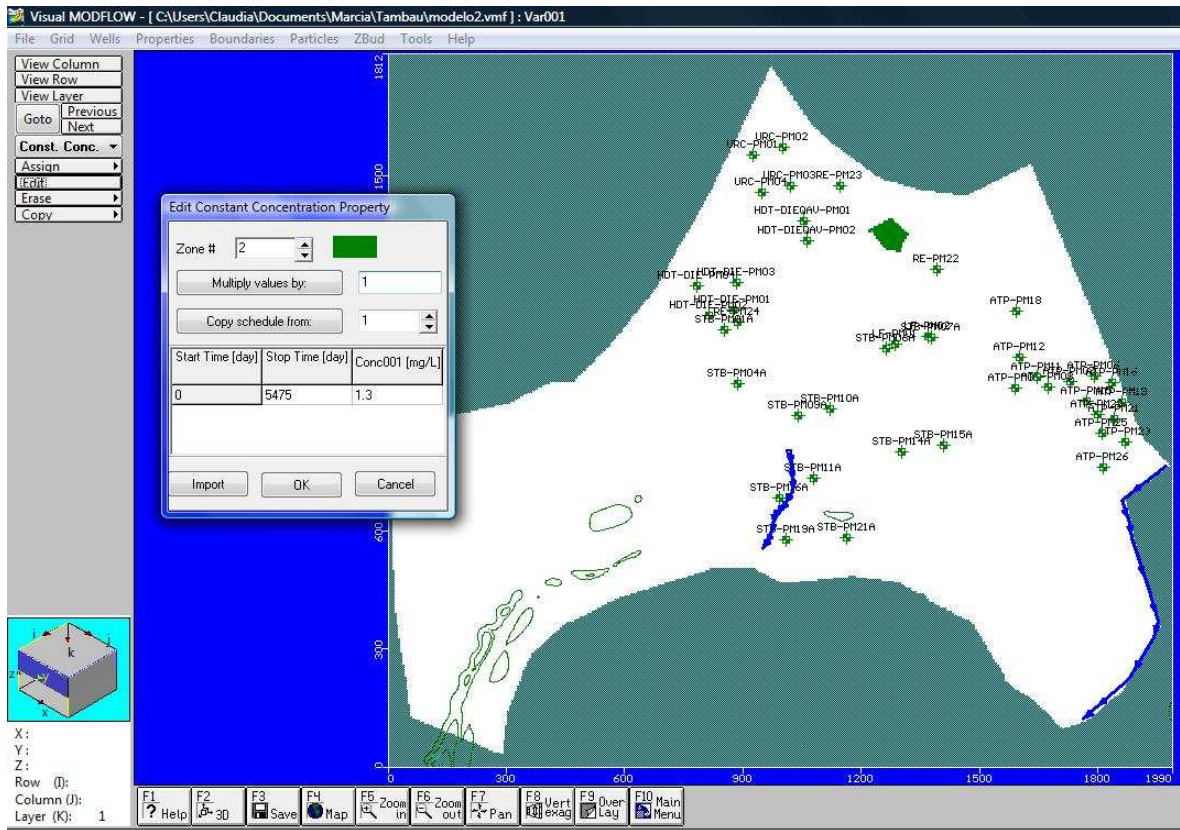


Figura A.21 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 2c.

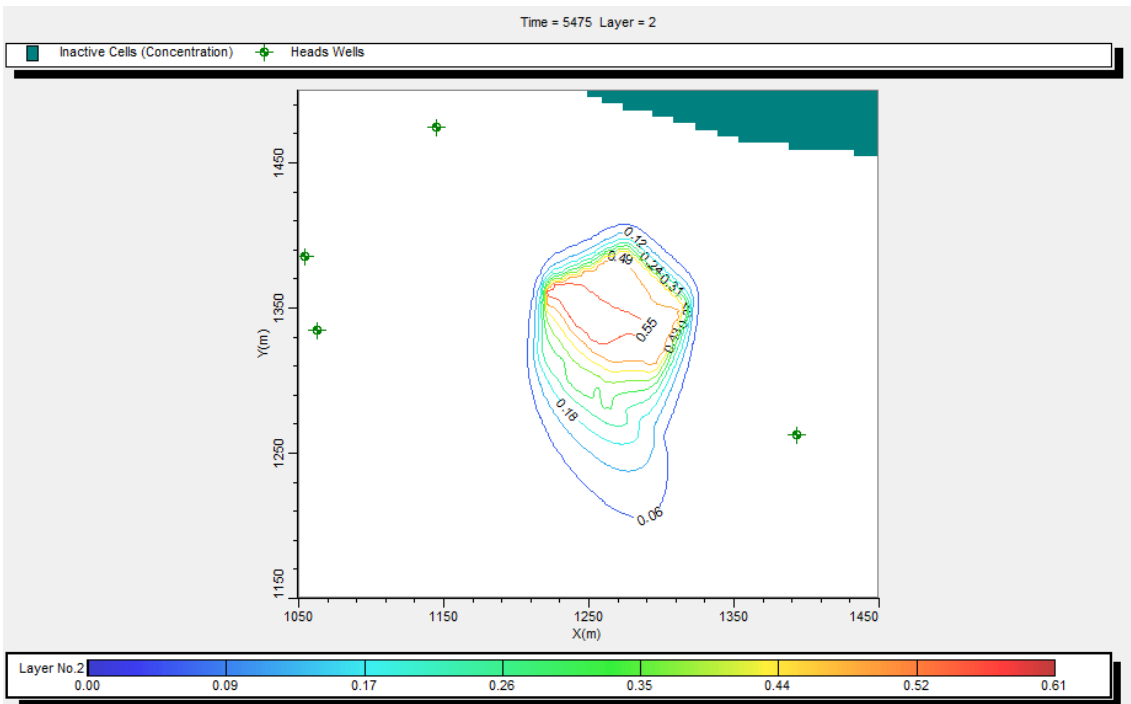


Figura A.22 Cenário 2c, $t=5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação

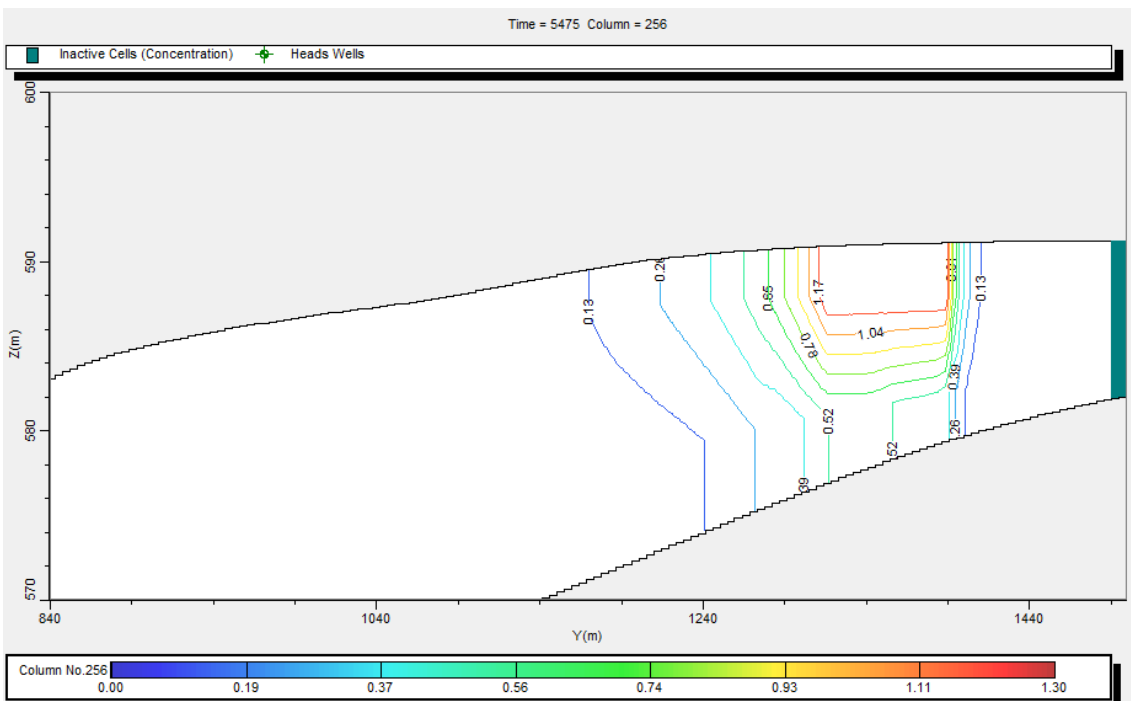


Figura A.23 Seção do cenário 2c, $t=5475$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

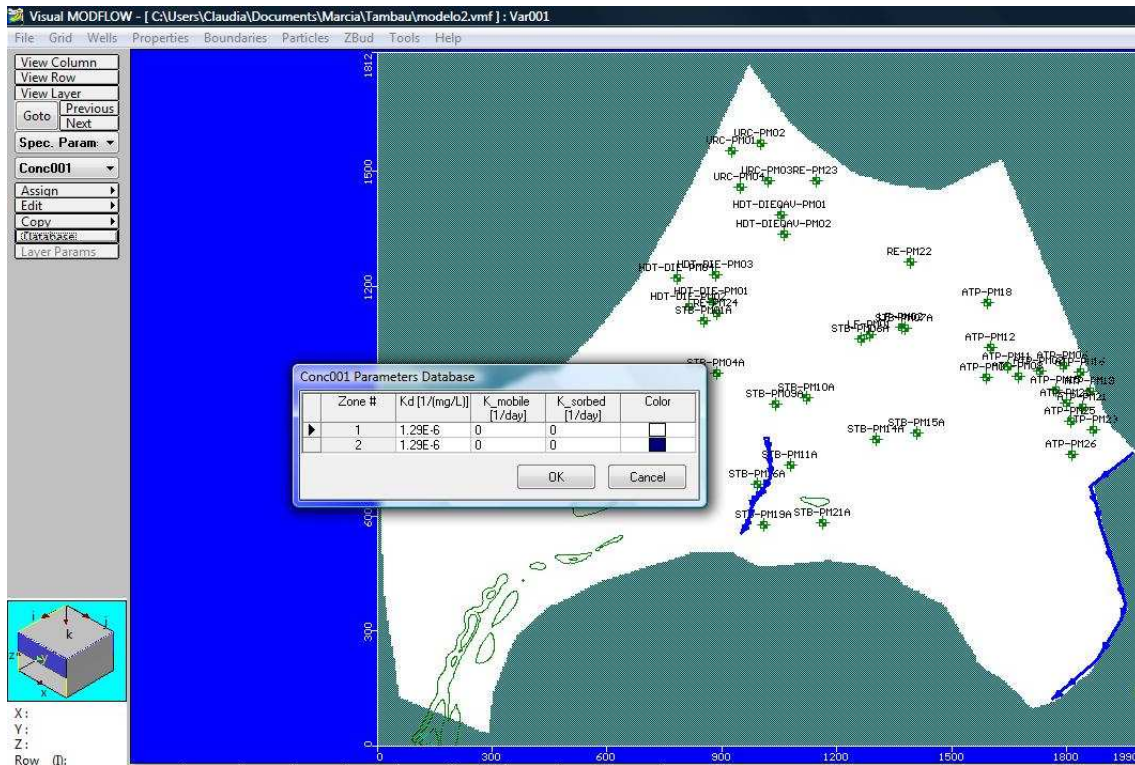


Figura A.24 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 3.

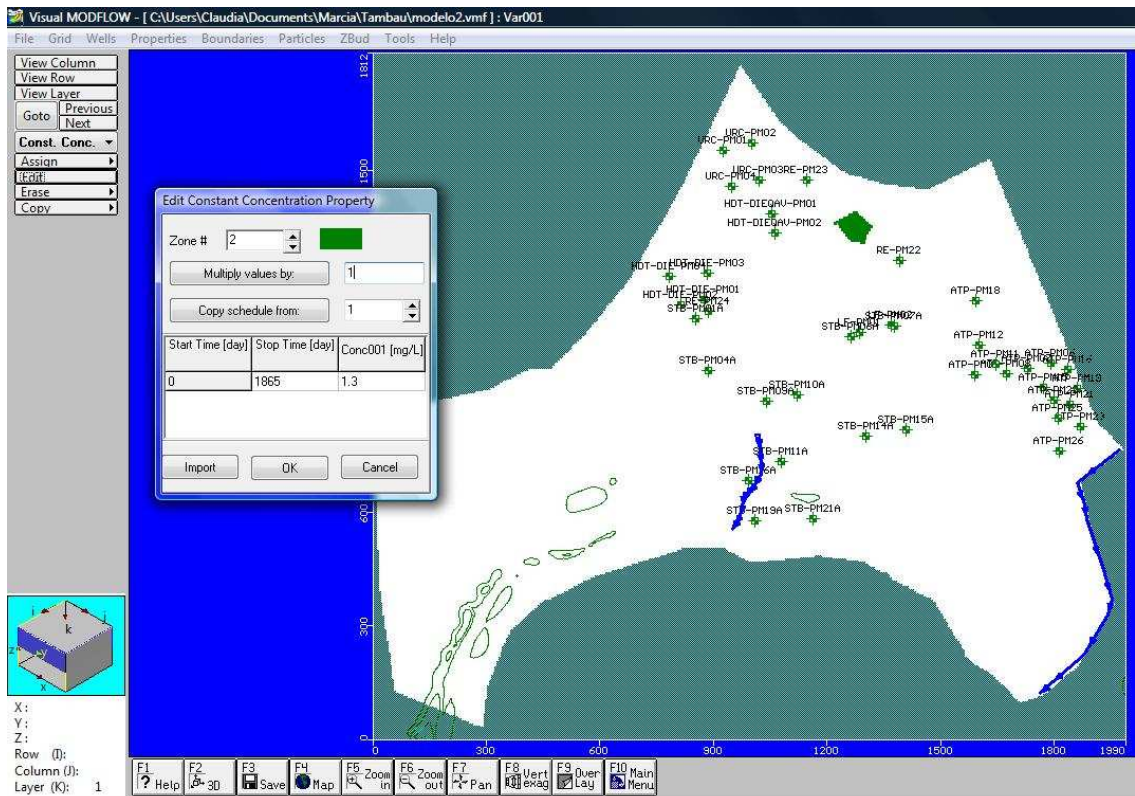


Figura A.25 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 3a.

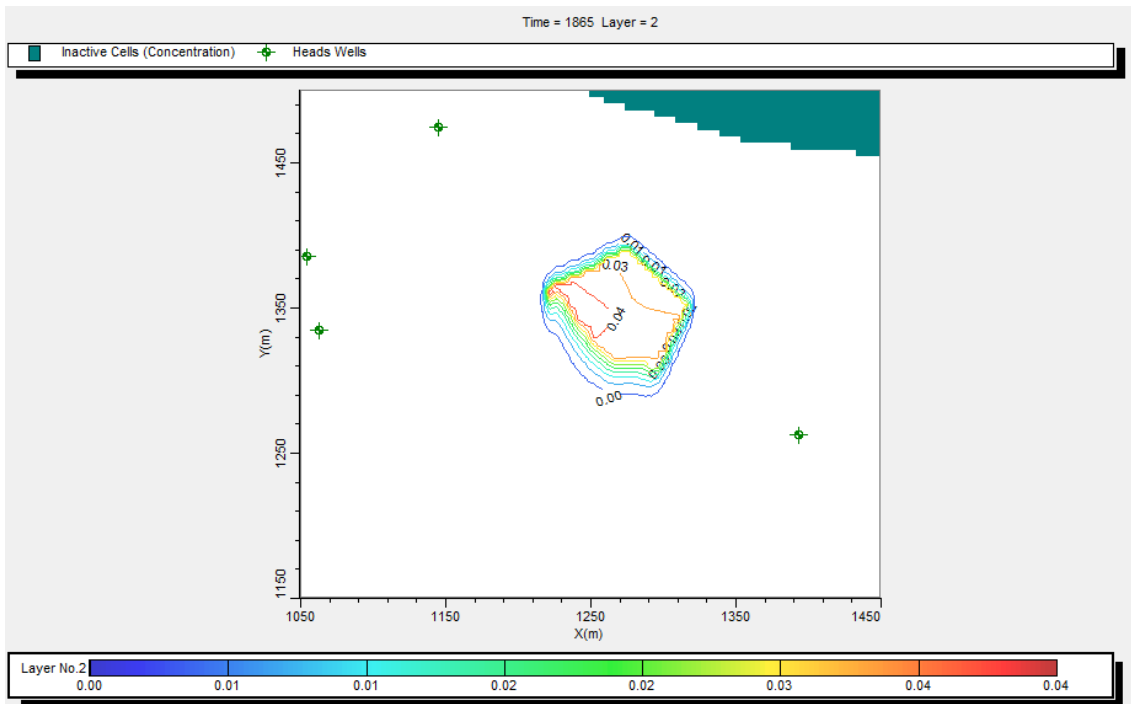


Figura A.26 Cenário 3a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

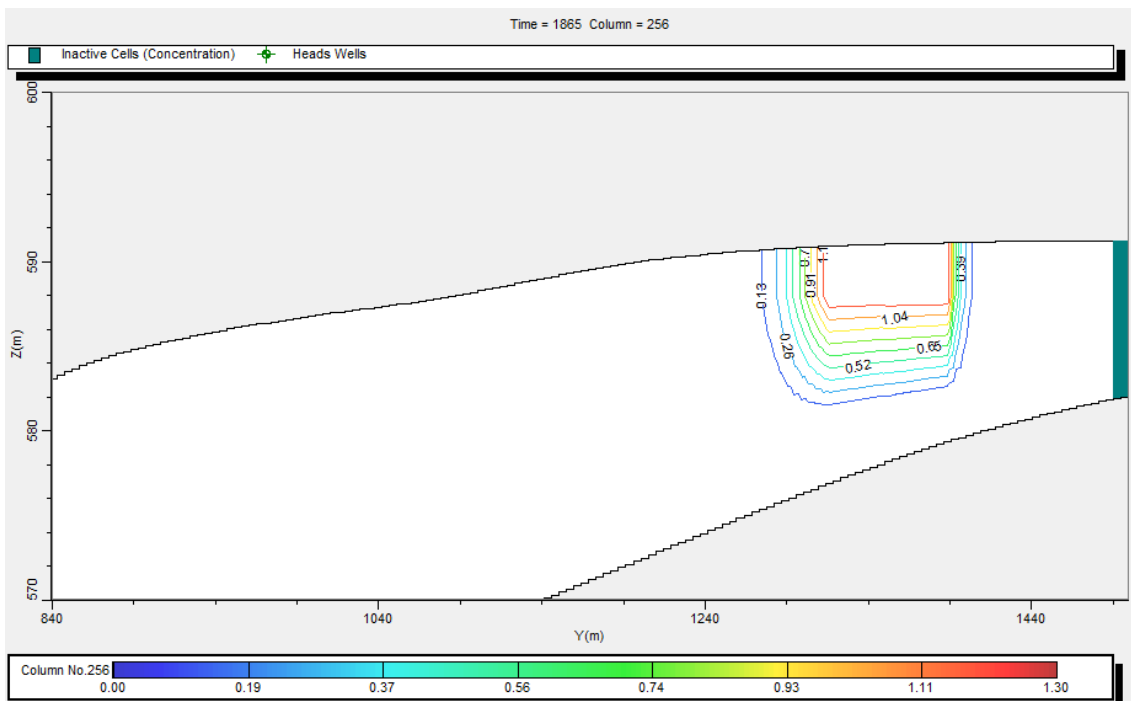


Figura A.27 Seção do cenário 3a, $t=1865$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

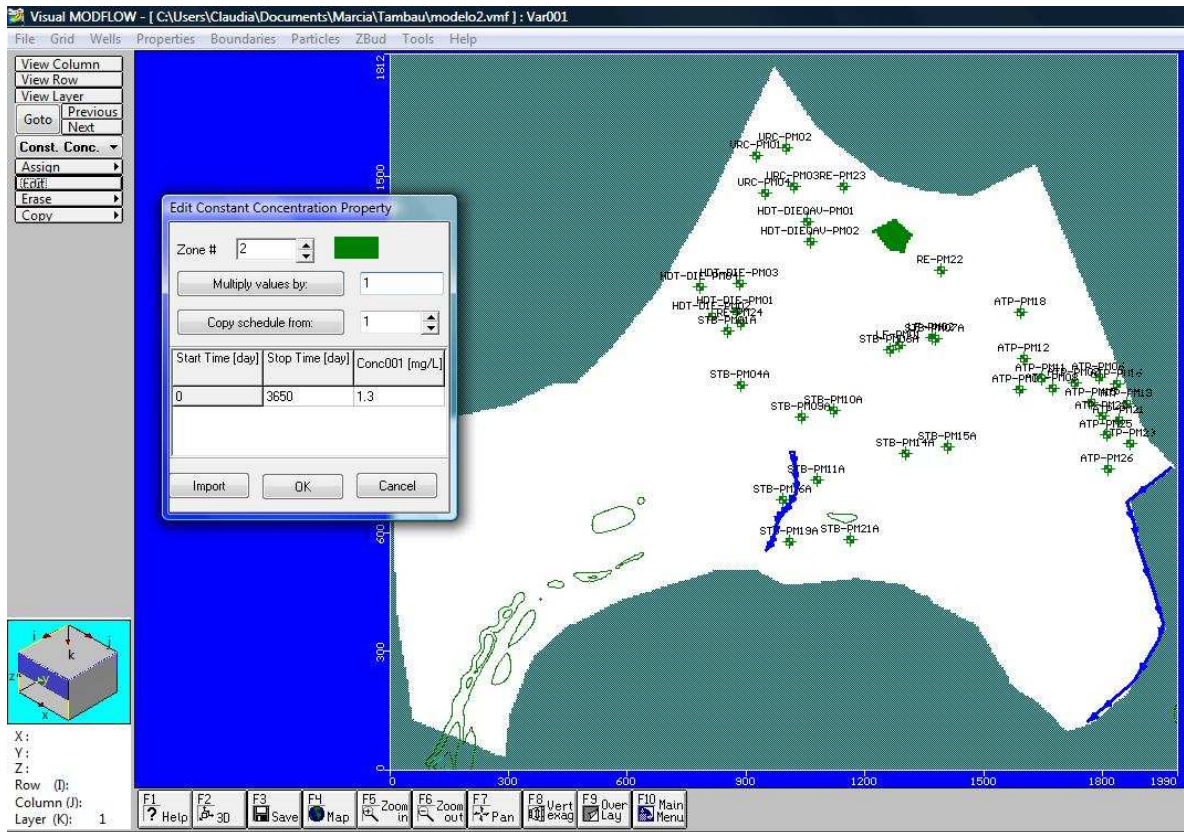


Figura A.28 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 3b.

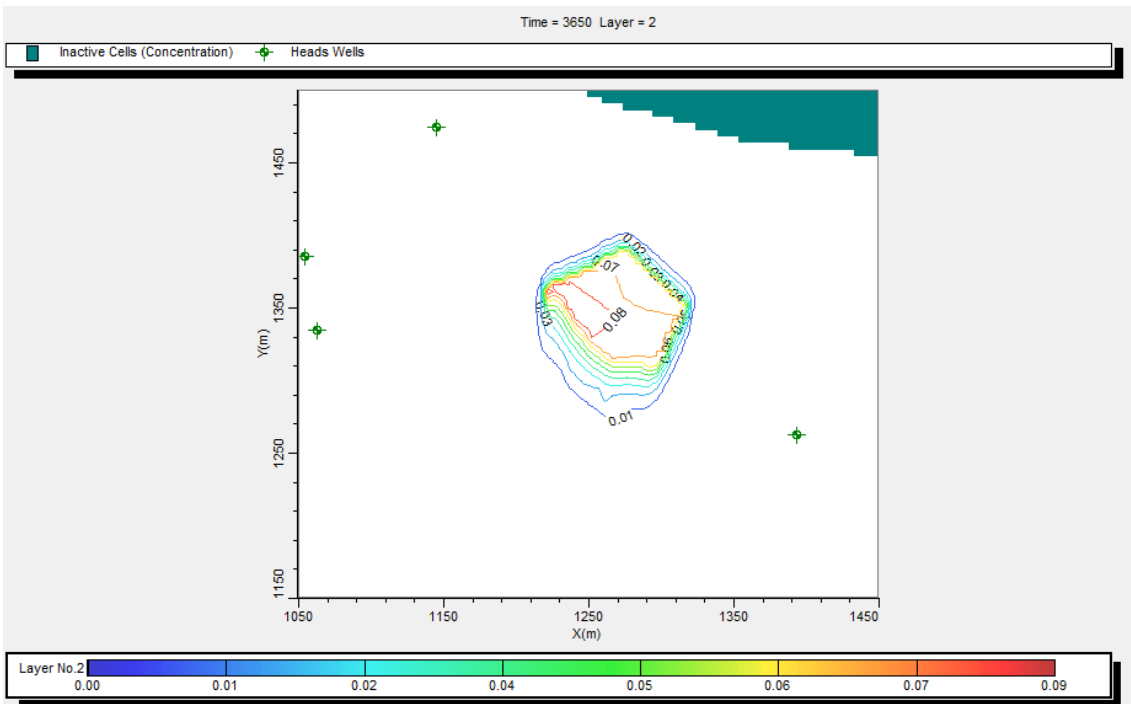


Figura A.29 Cenário 3b, $t= 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

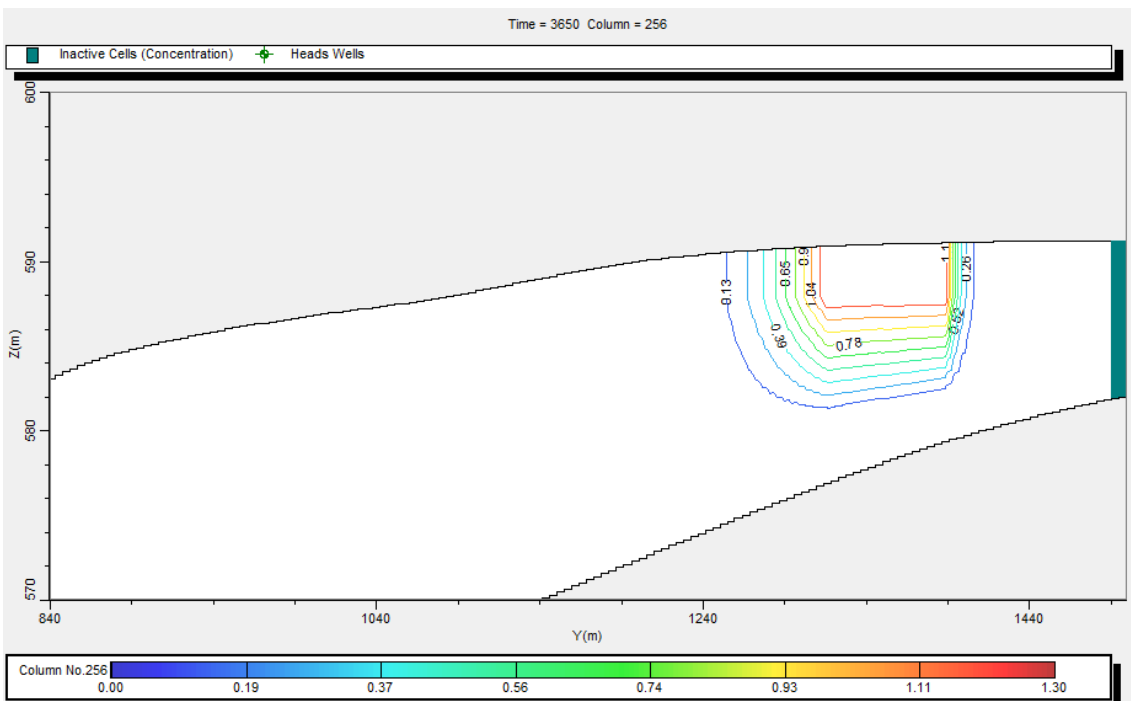


Figura A.30 Seção do cenário 3b, $t=3650$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

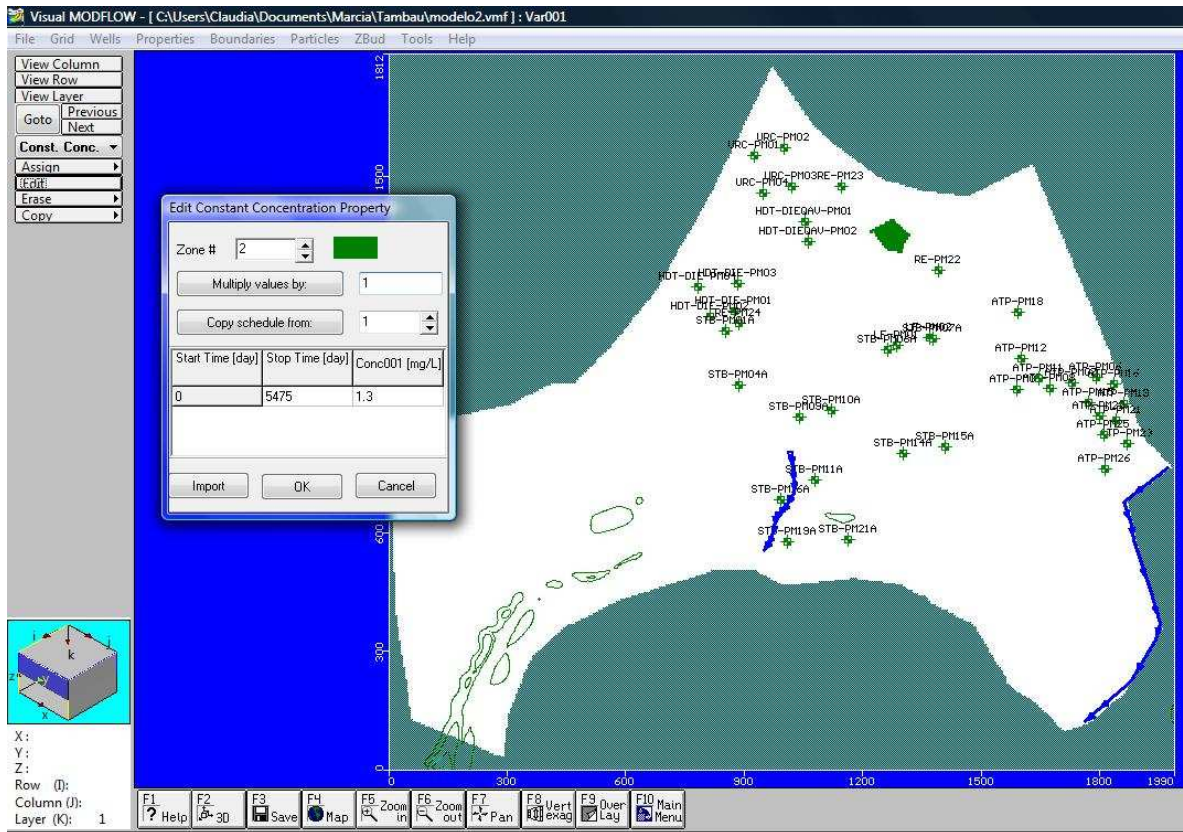


Figura A.31 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 3c.

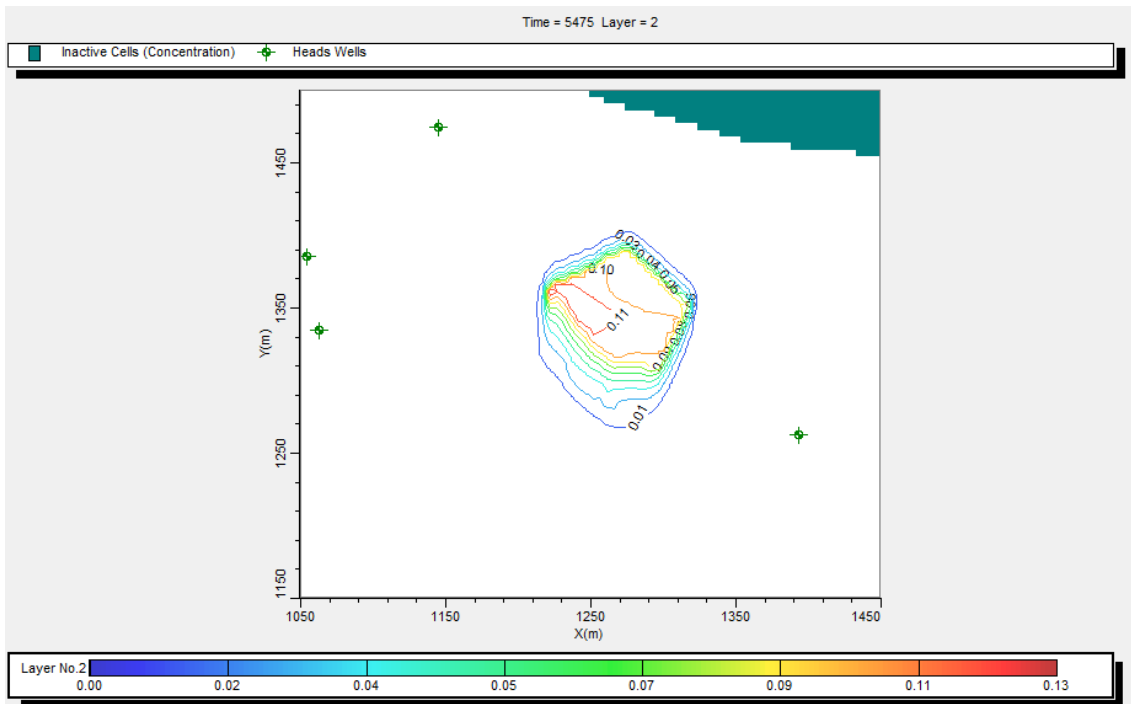


Figura A.32 Cenário 3c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

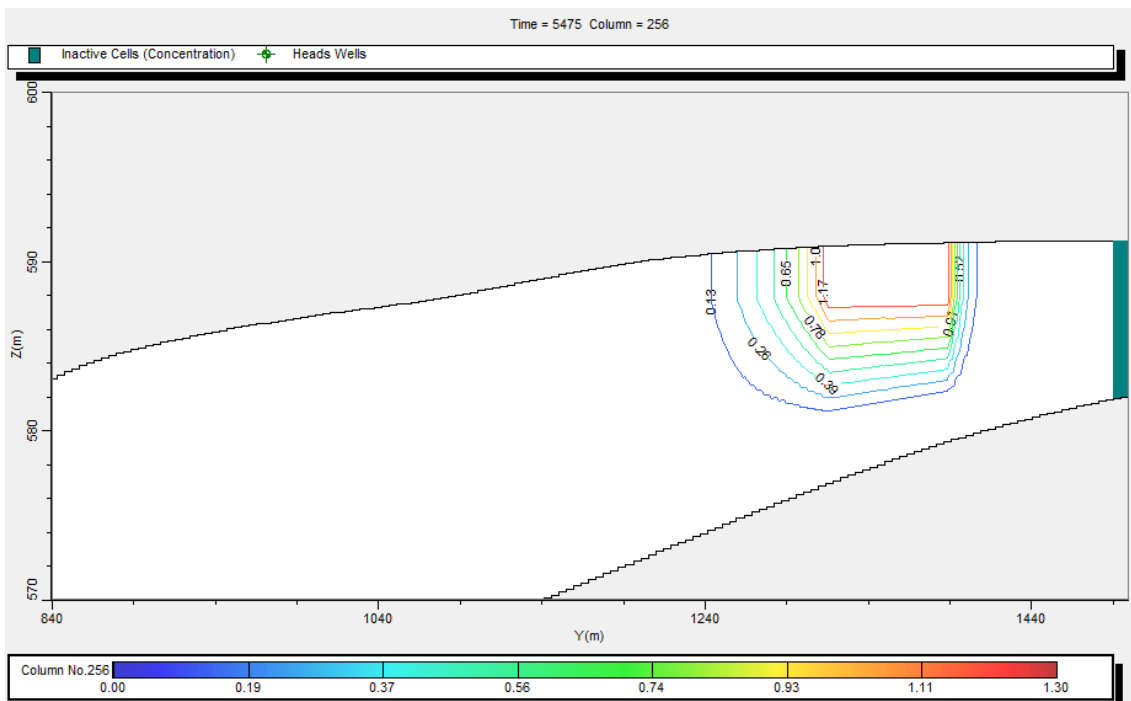


Figura A.33 Seção do cenário 3c, $t=5475$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

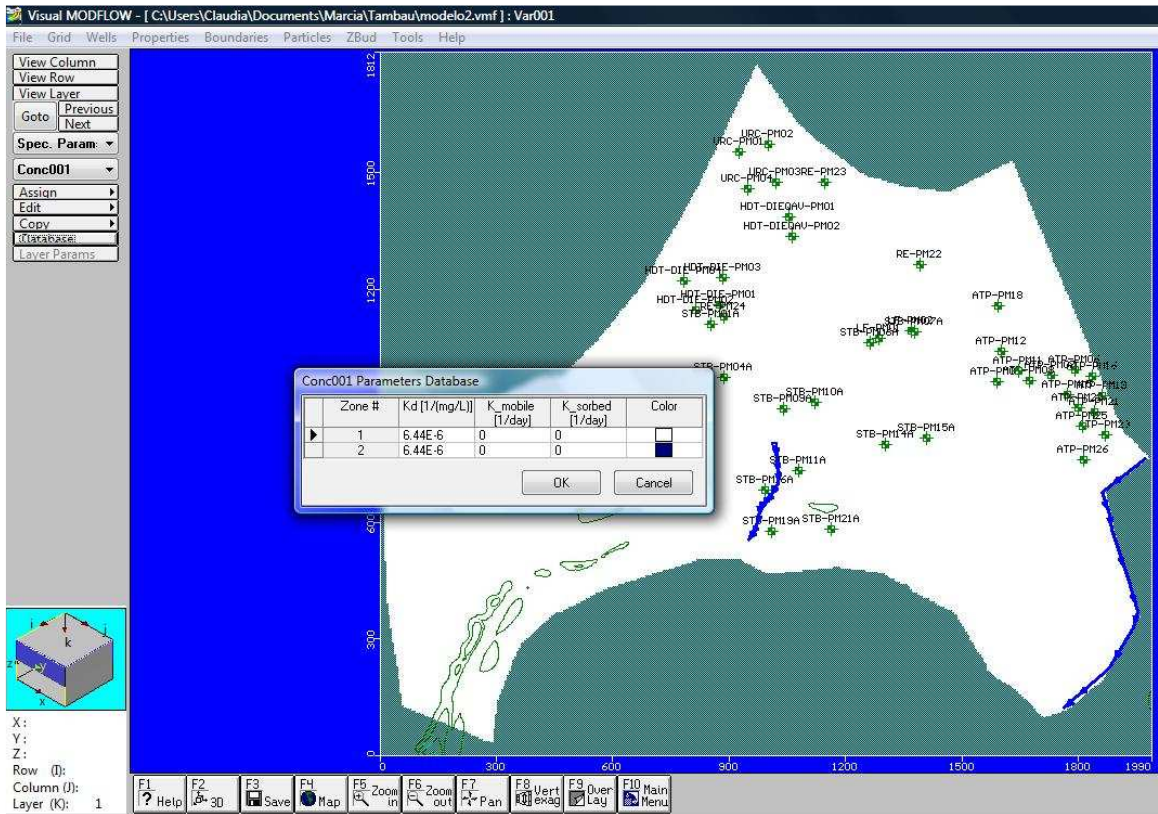


Figura A.34 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 4.

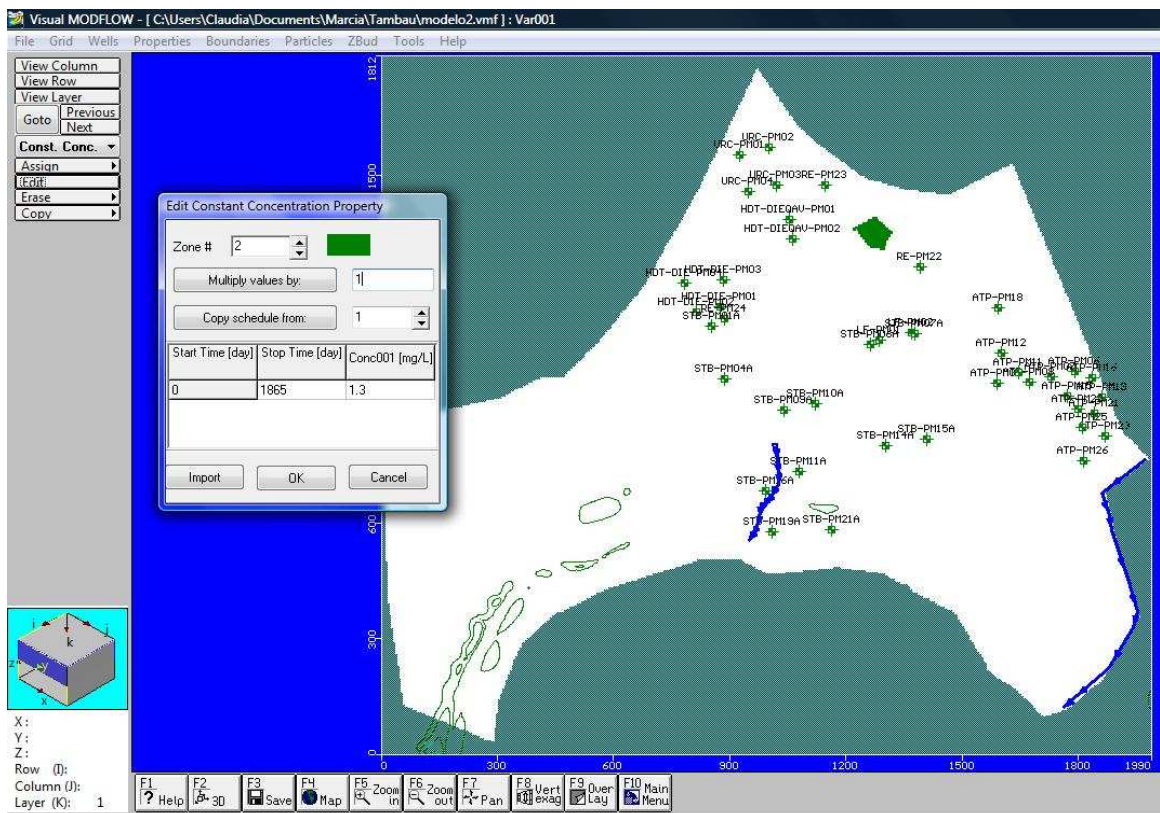


Figura A.35 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 4a.

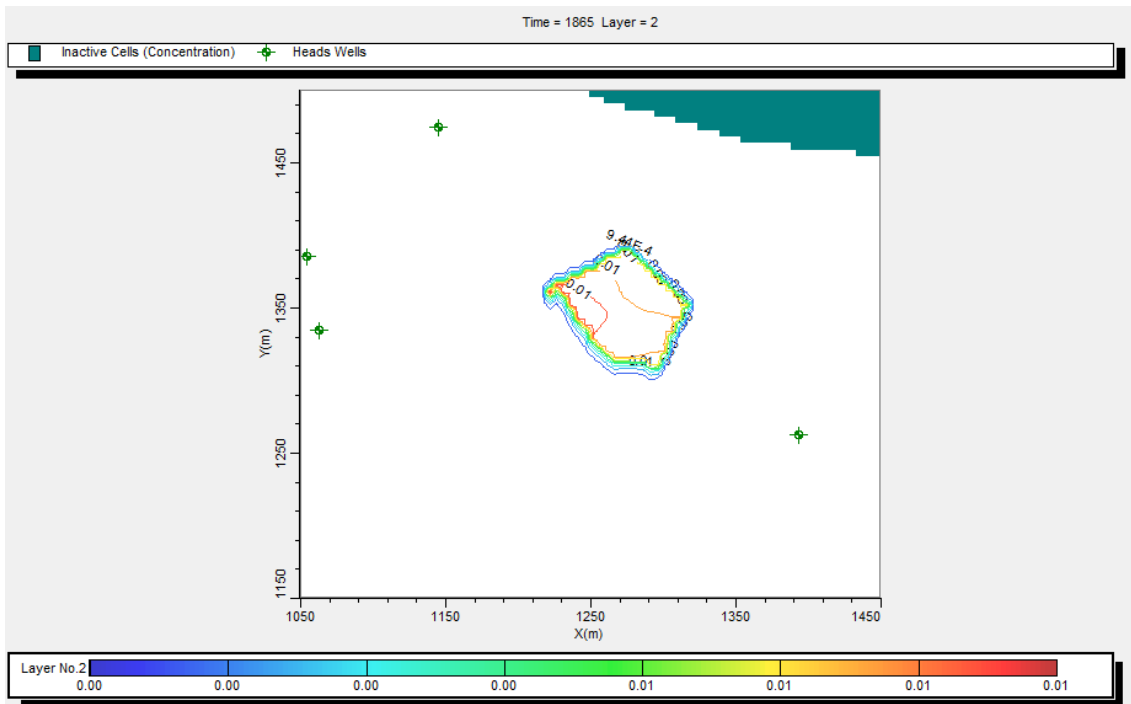


Figura A.36 Cenário 4a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

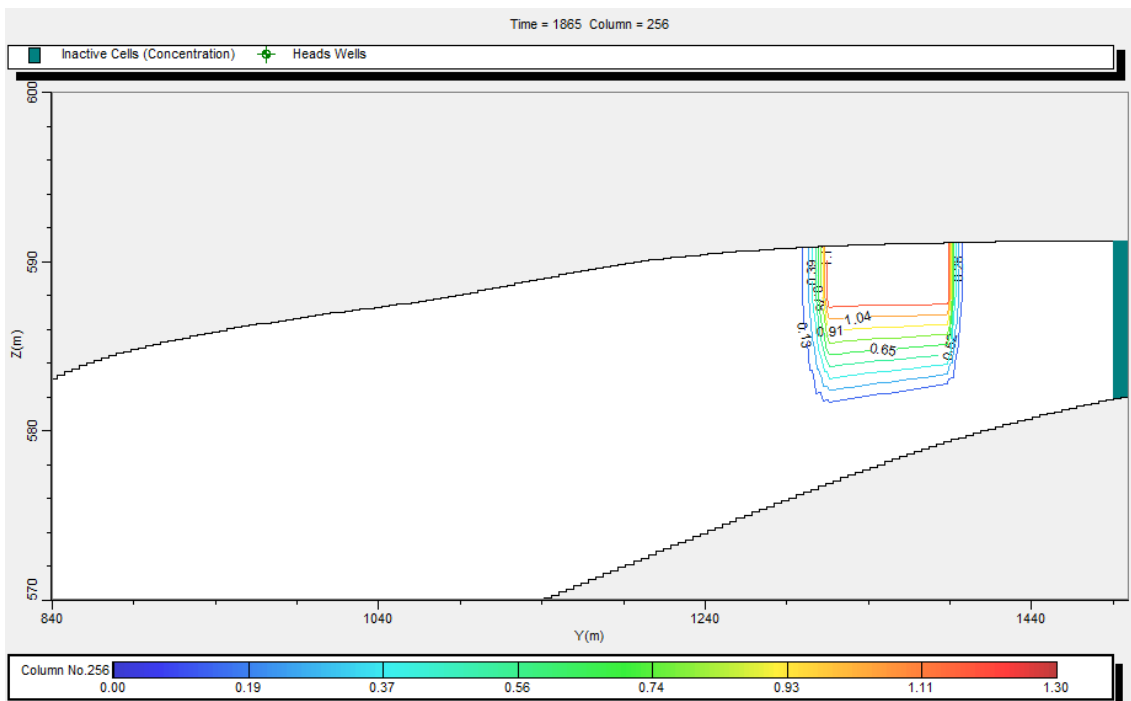


Figura A.37 Seção do cenário 4a, $t = 1865$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

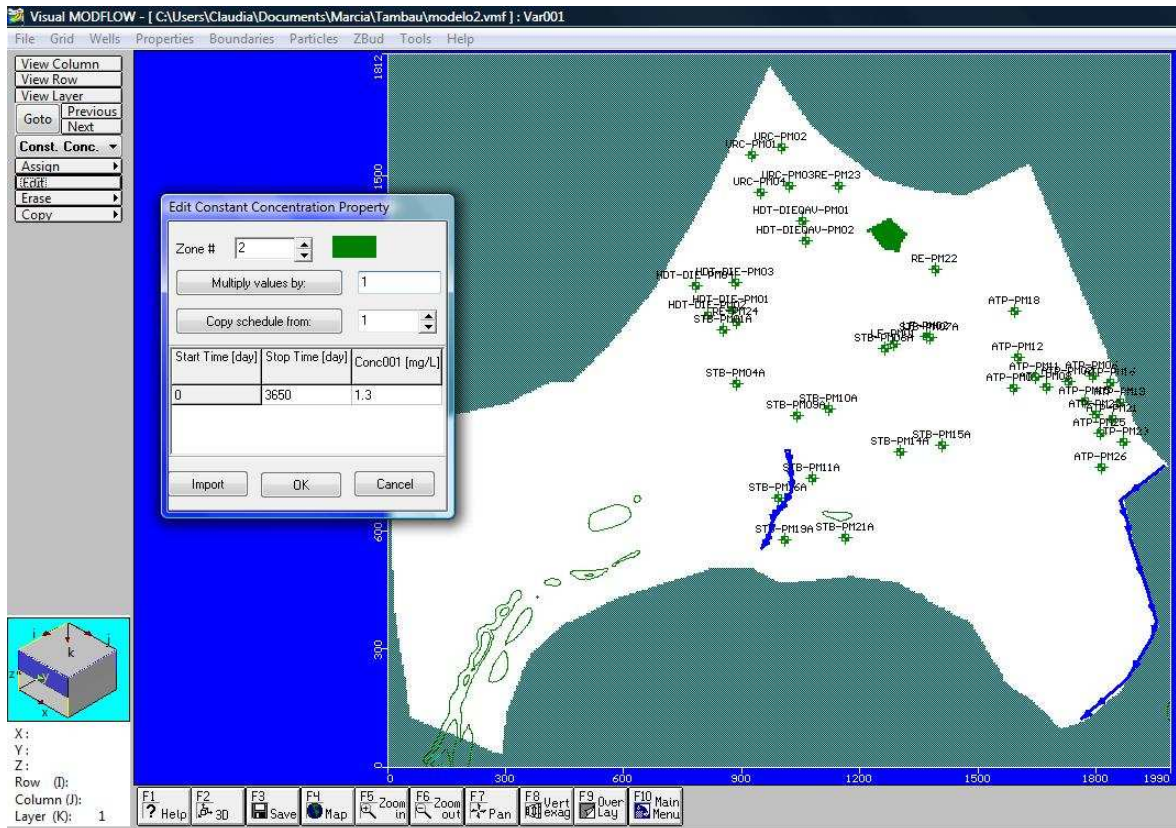


Figura A.38 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 4b.

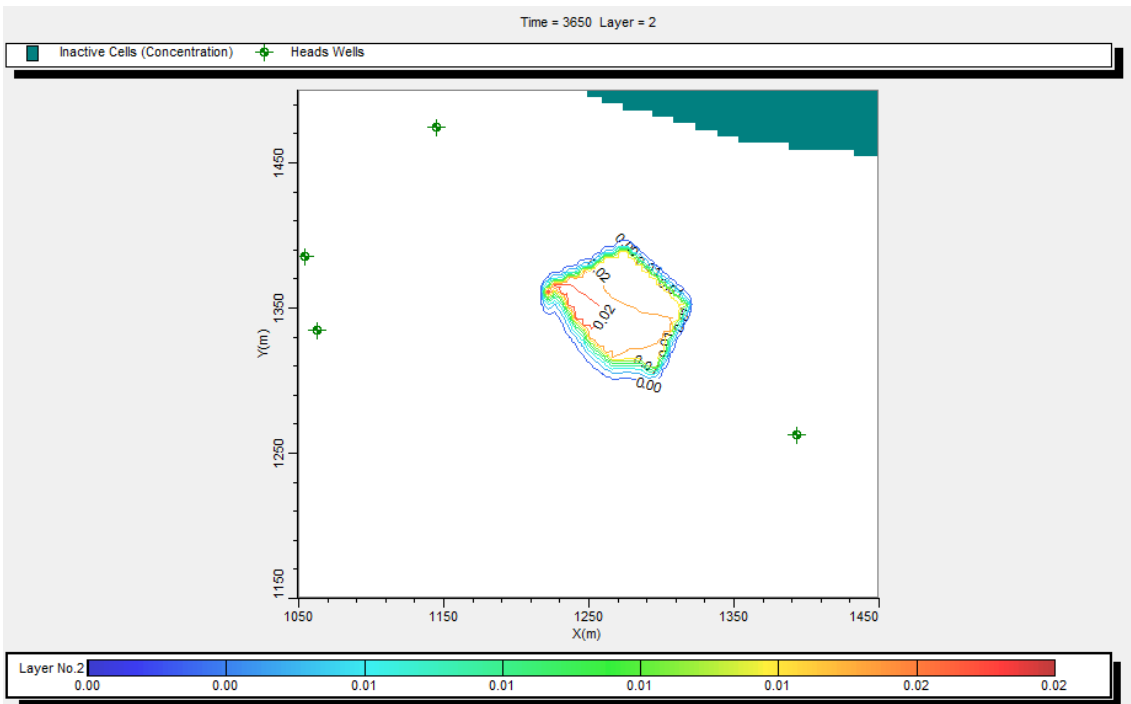


Figura A.39 Cenário 4b, $t= 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

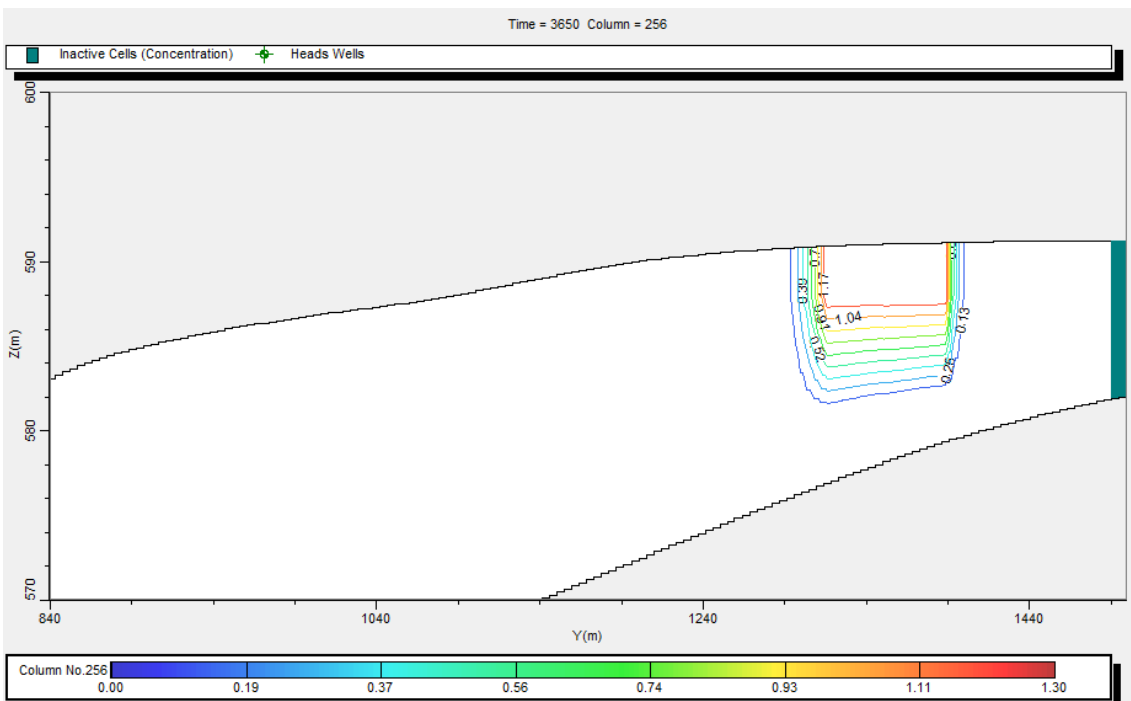


Figura A.40 Seção do cenário 4b, $t=3650$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

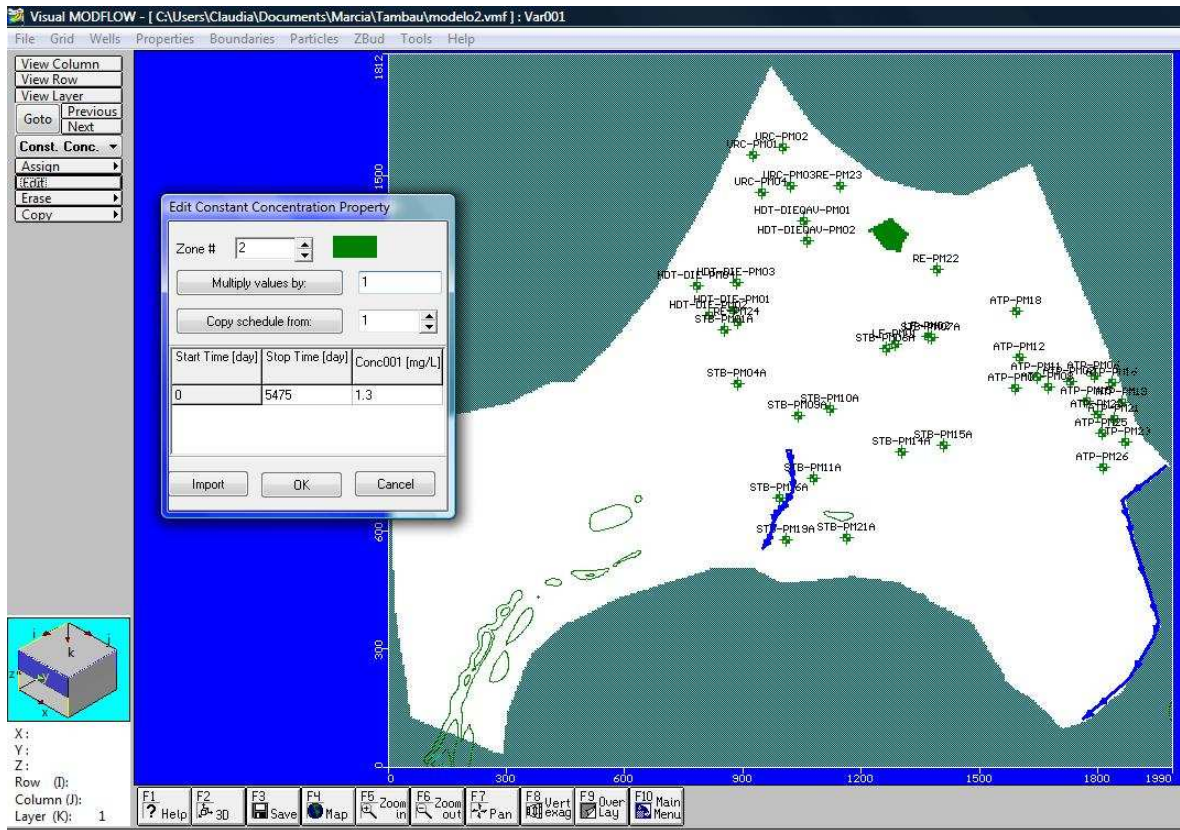


Figura A.41 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 4c.

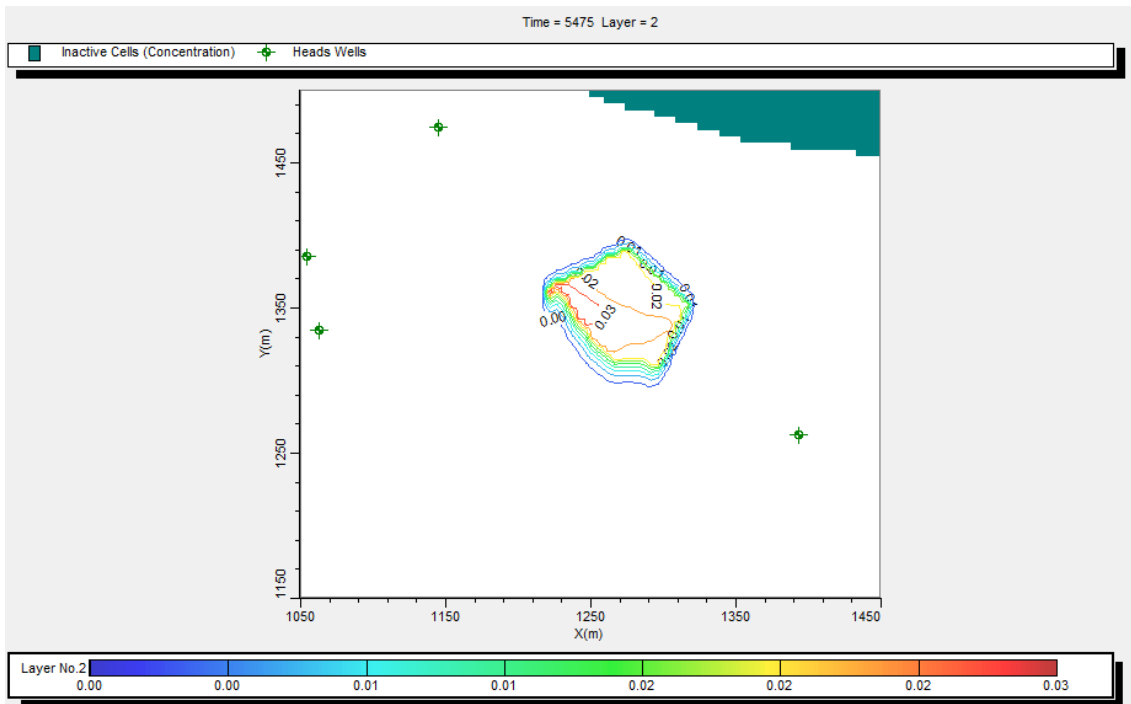


Figura A.42 Cenário 4c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

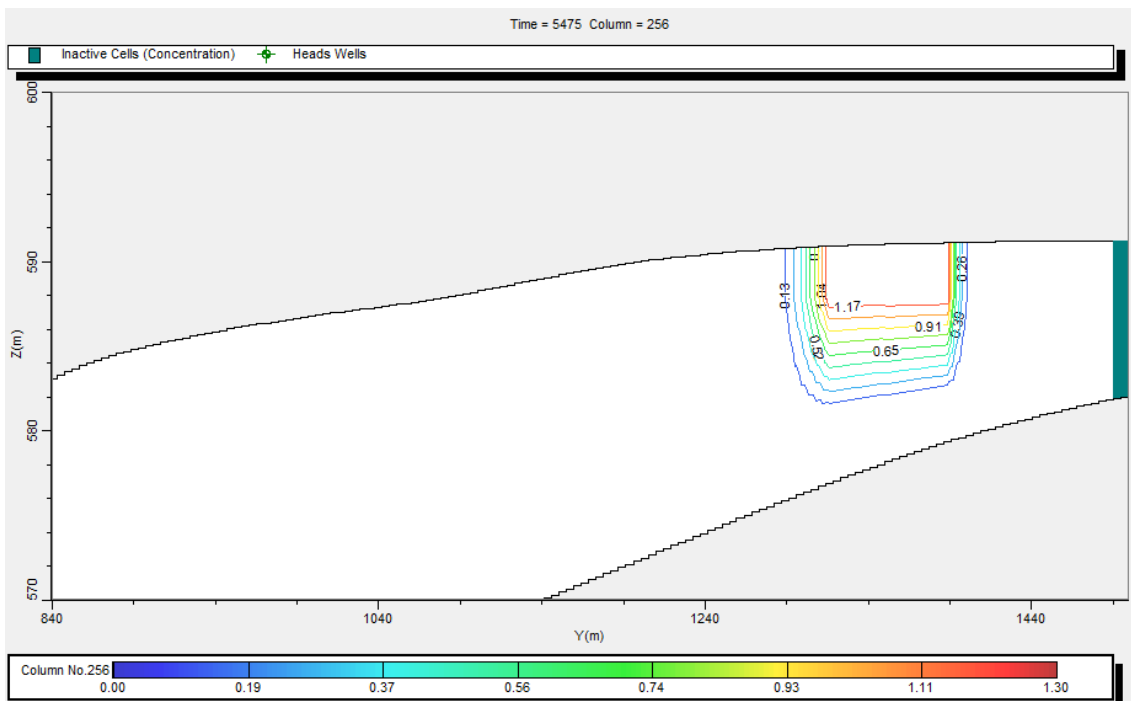


Figura A.43 Seção do cenário 4c, $t=5475$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

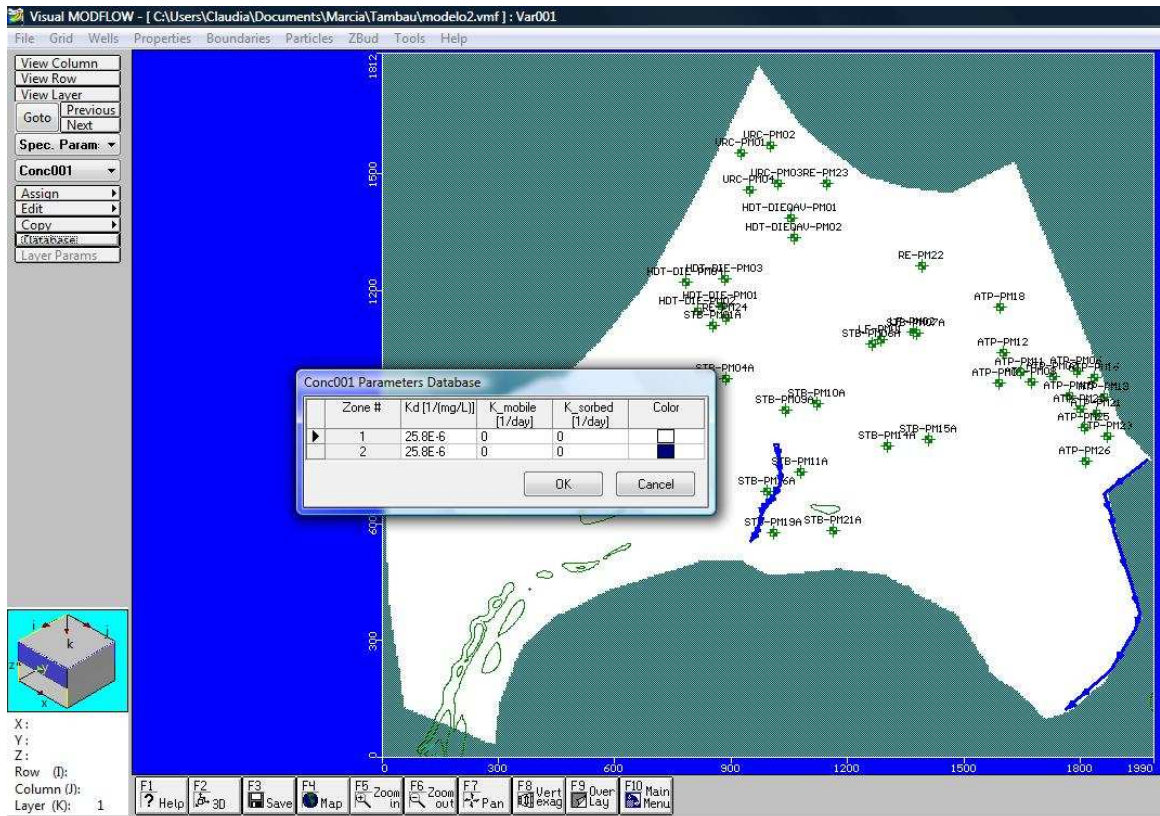


Figura A.44 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 5.

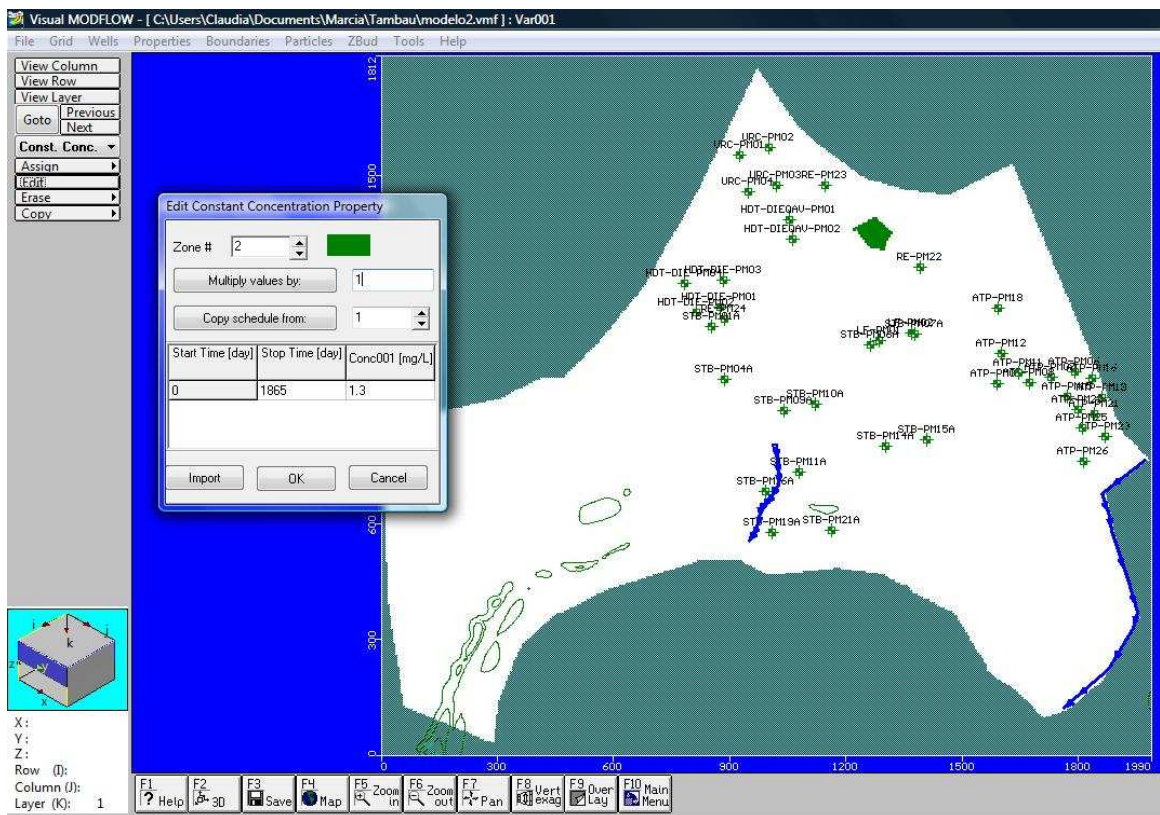


Figura A.45 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 5a.

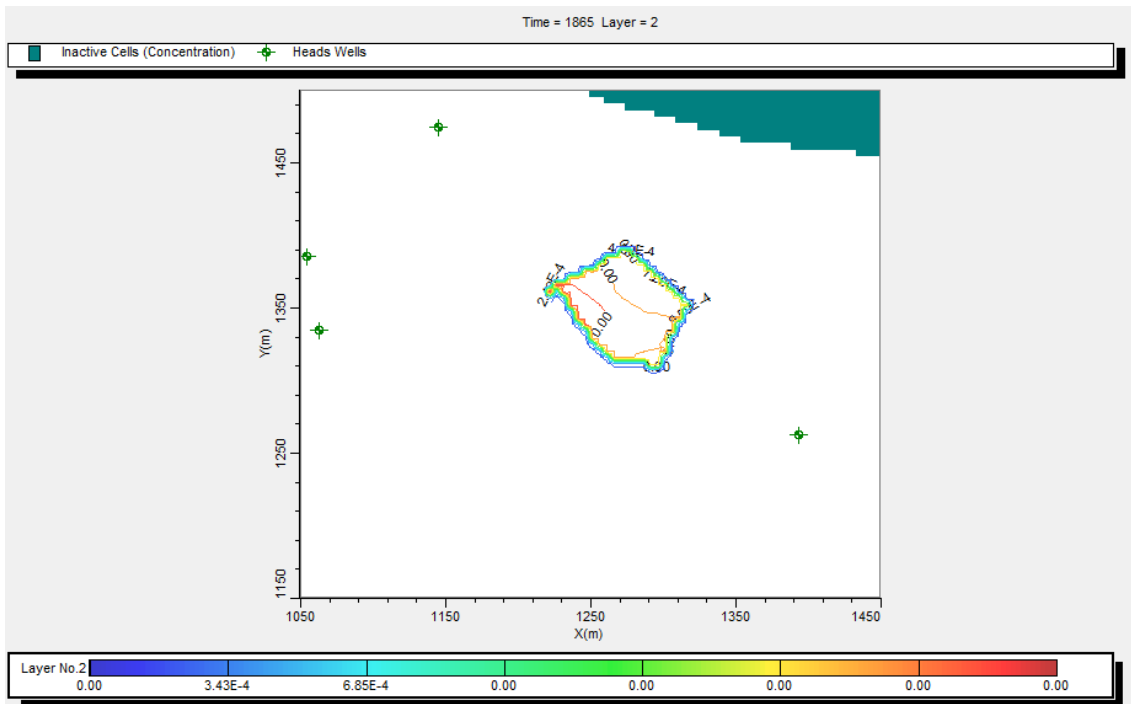


Figura A.46 Cenário 5a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

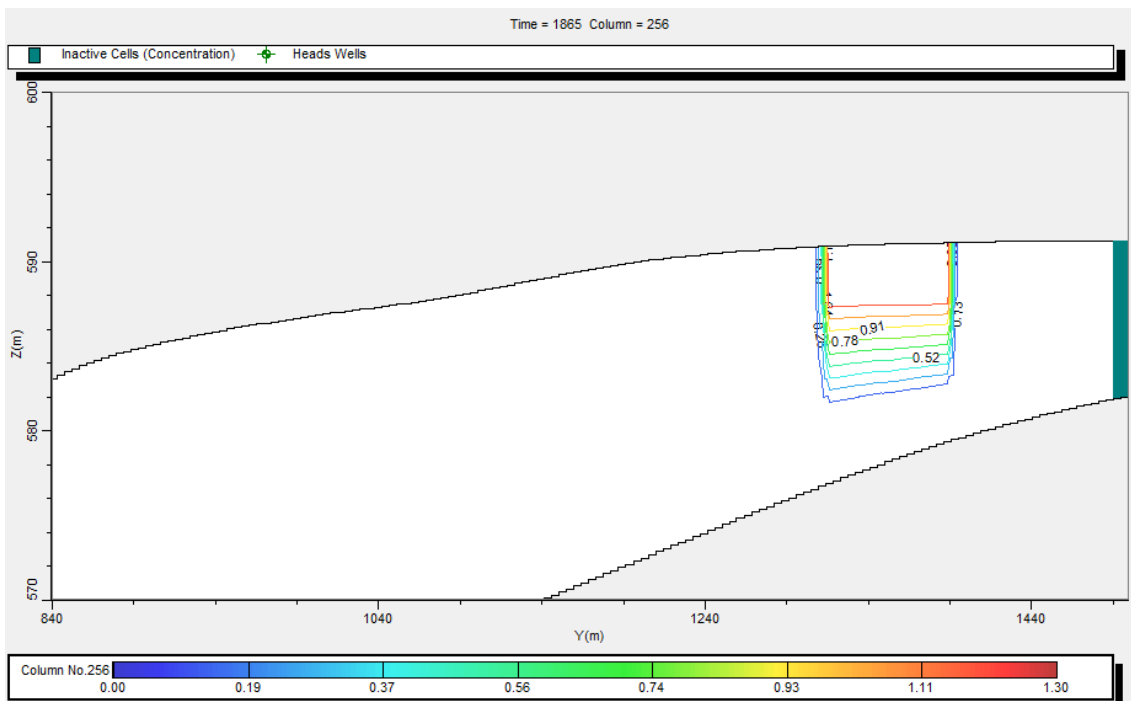


Figura A.47 Seção do cenário 5a, $t=1865$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

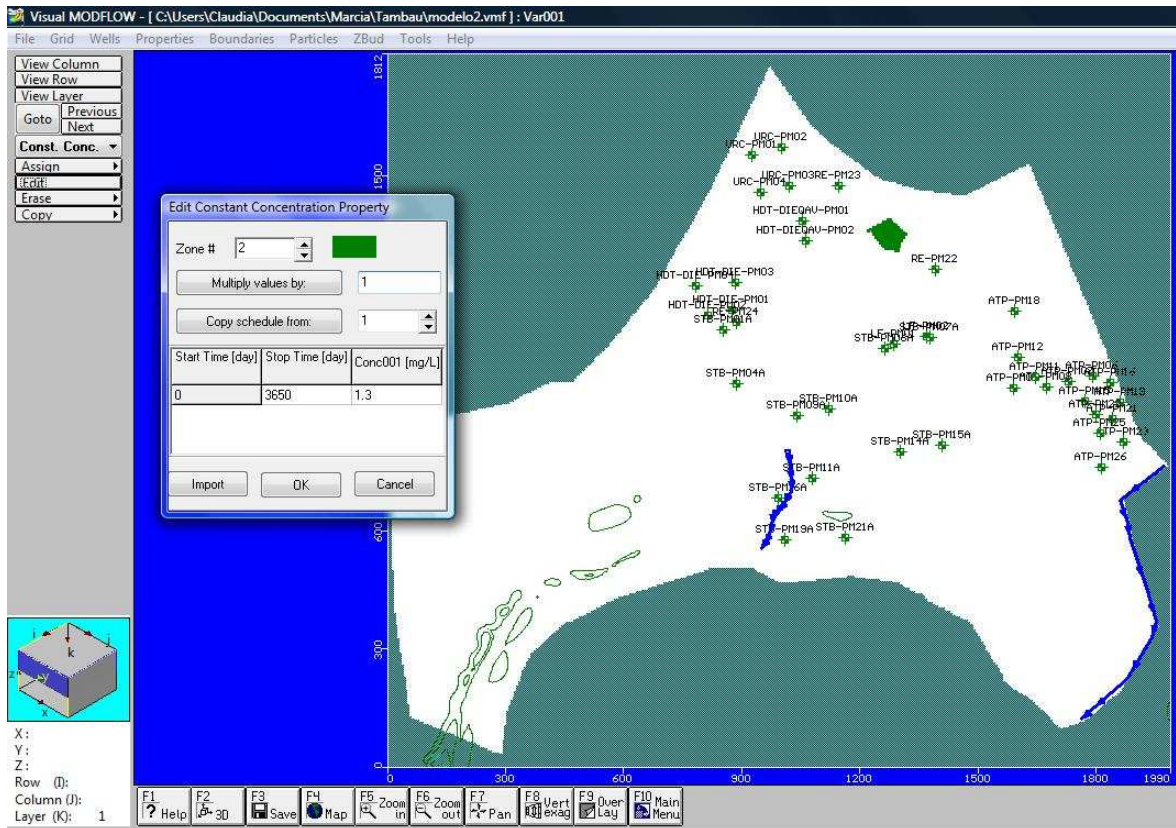


Figura A.48 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 5b.

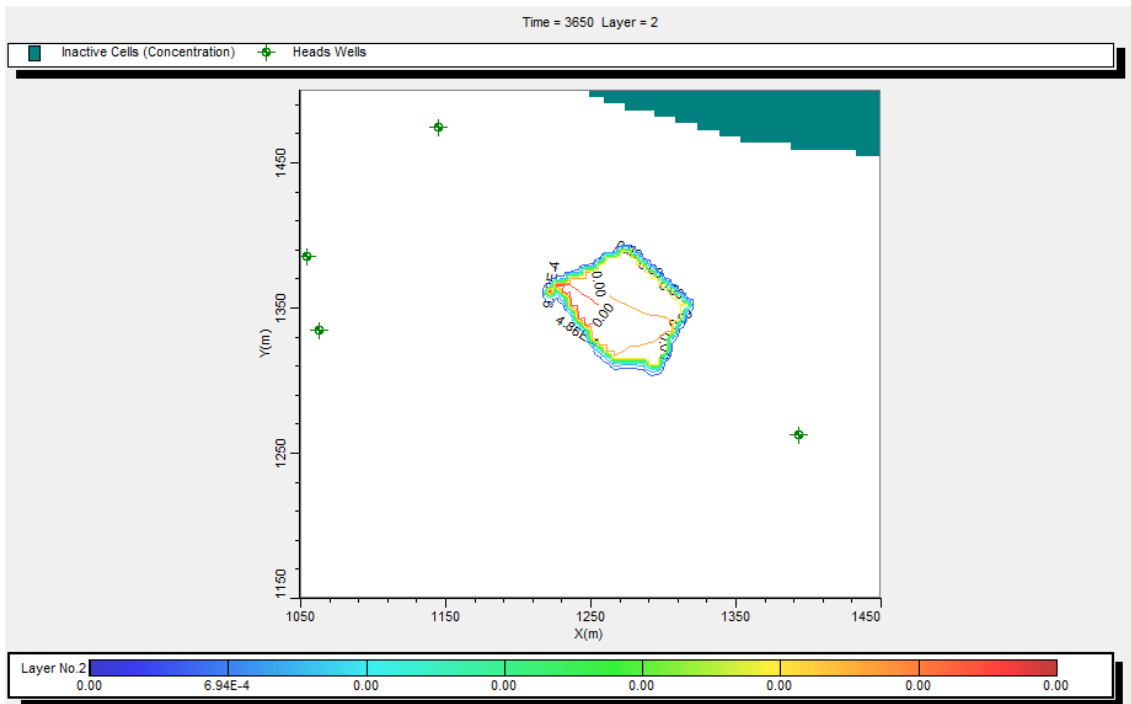


Figura A.49 Cenário 5b, $t= 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

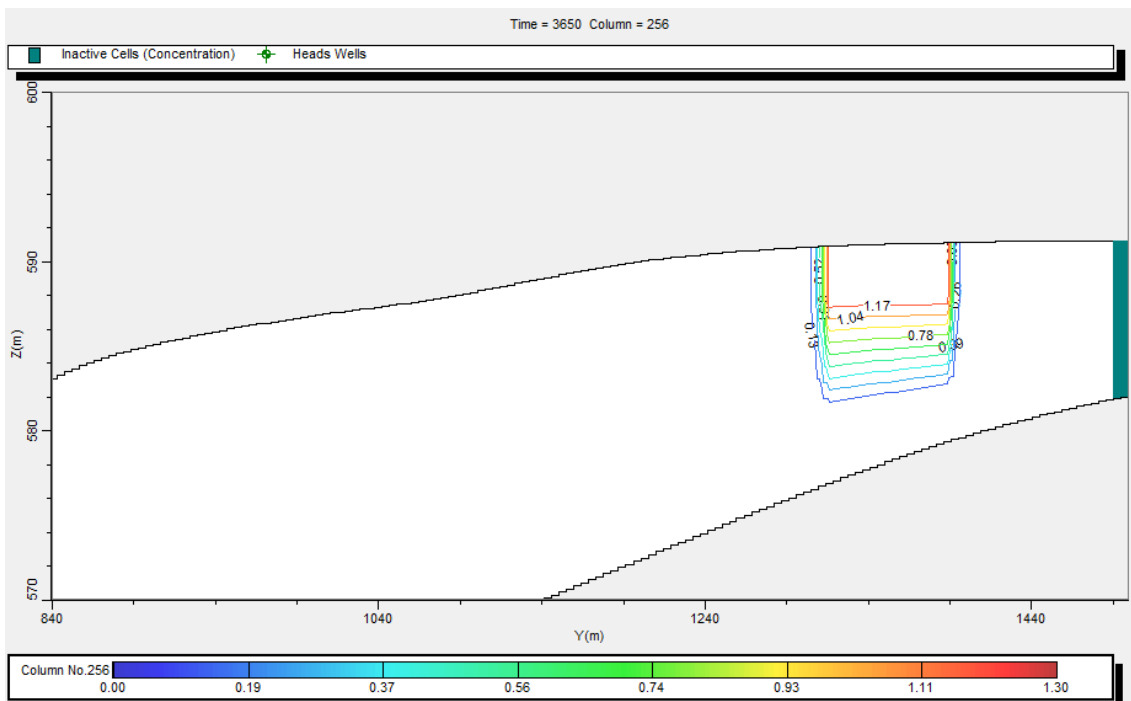


Figura A.50 Seção do cenário 5b, $t=3650$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

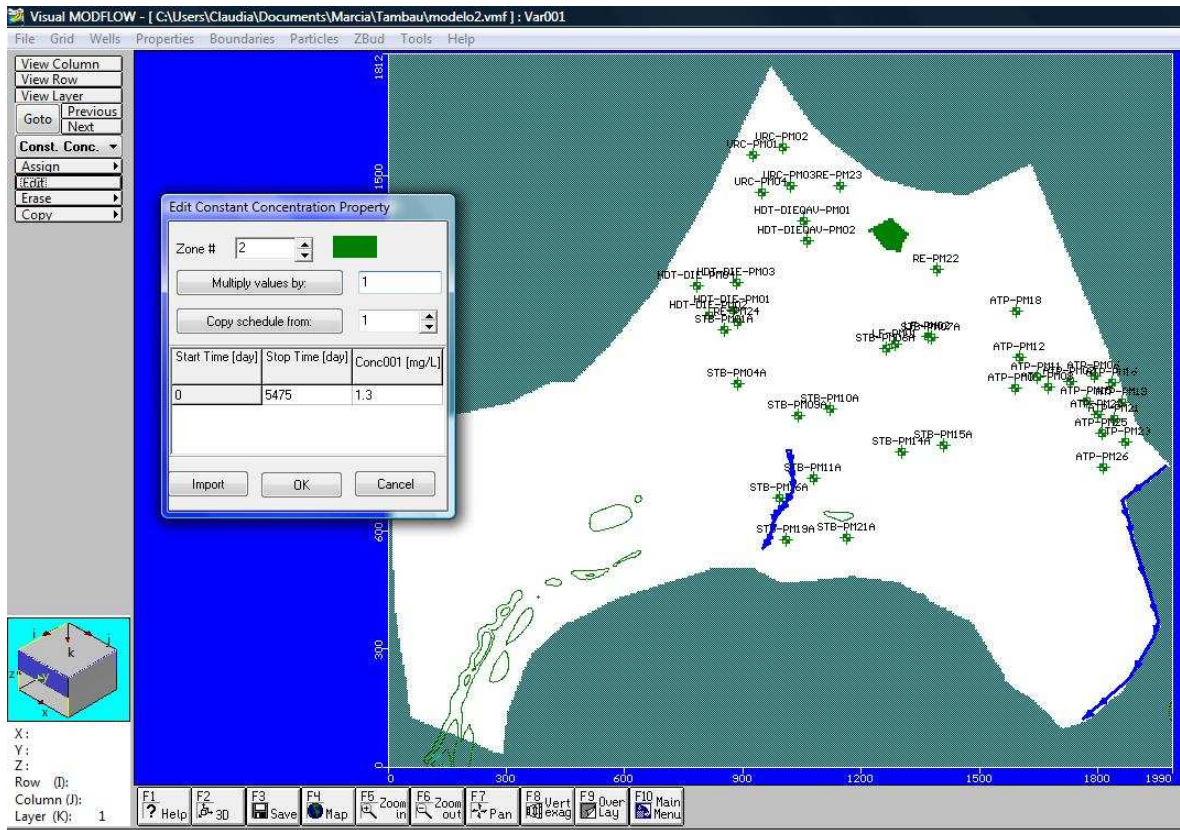


Figura A.51 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 5c.

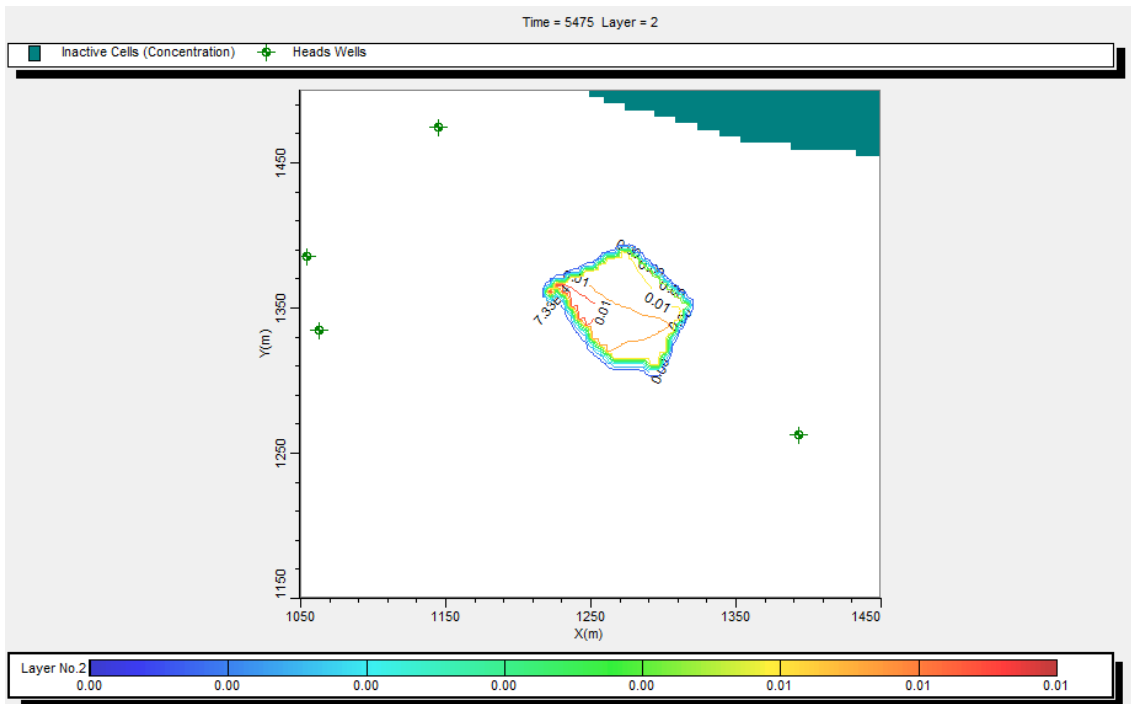


Figura A.52 Cenário 5c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

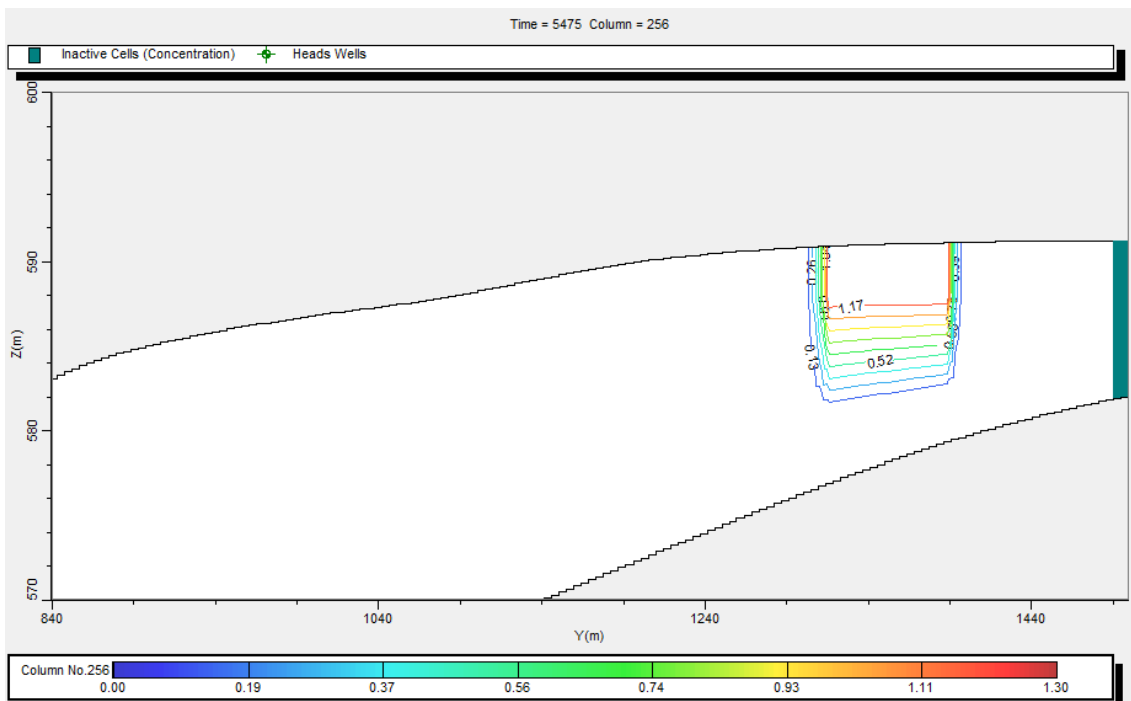


Figura A.53 Seção do cenário 5c, $t=5475$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 3

CENÁRIOS SEM SORÇÃO E COM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 6, 7, 8 e 9)

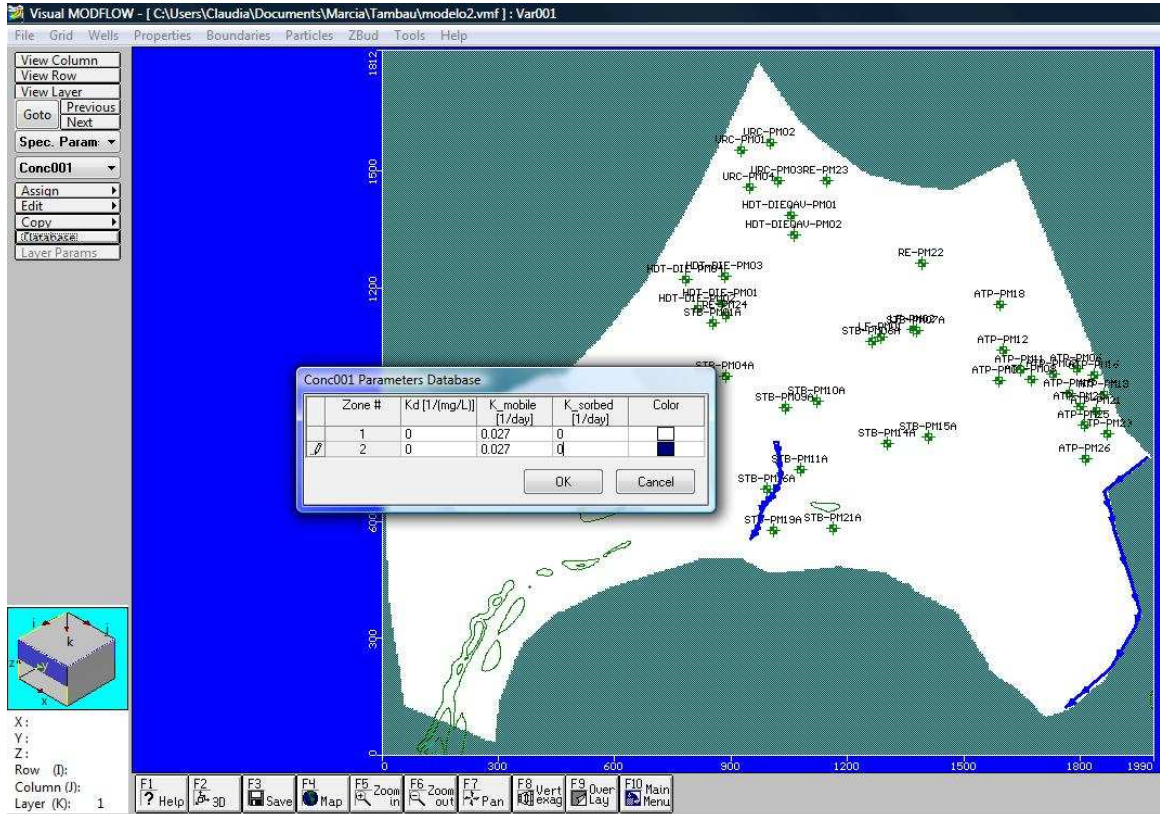


Figura A.54 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 6.

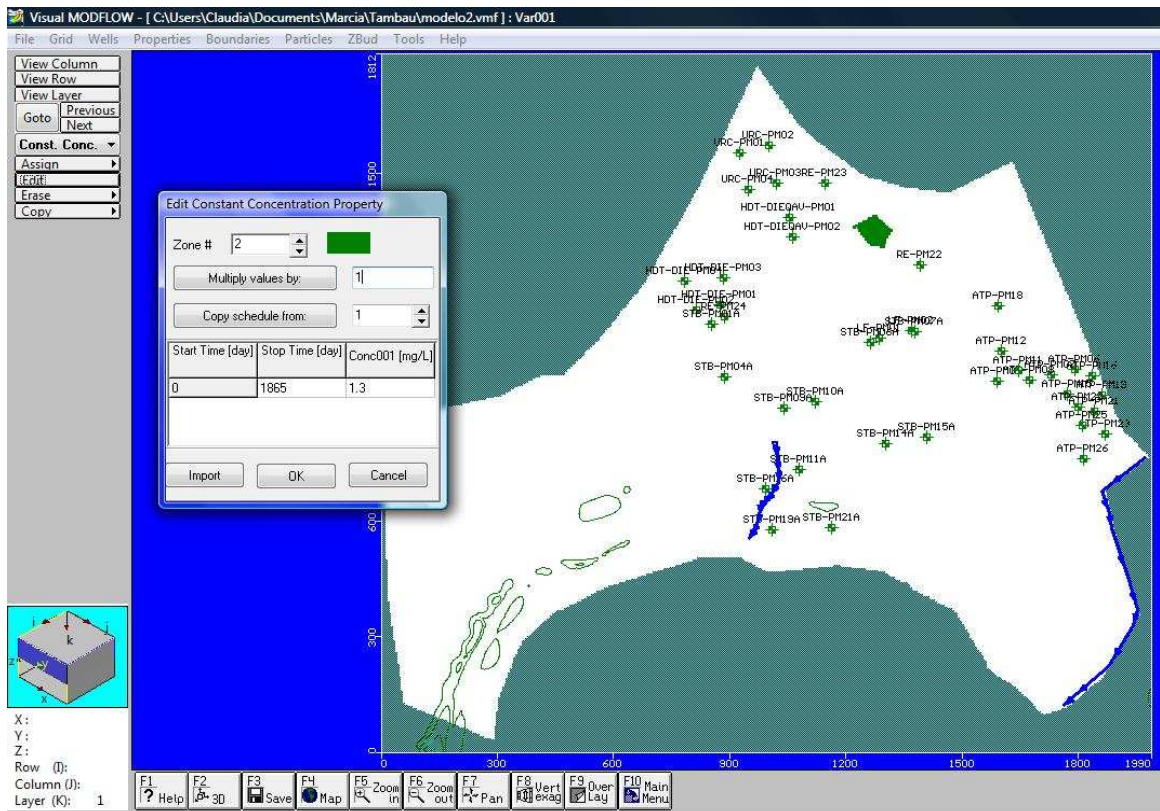


Figura A.55 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 6a.

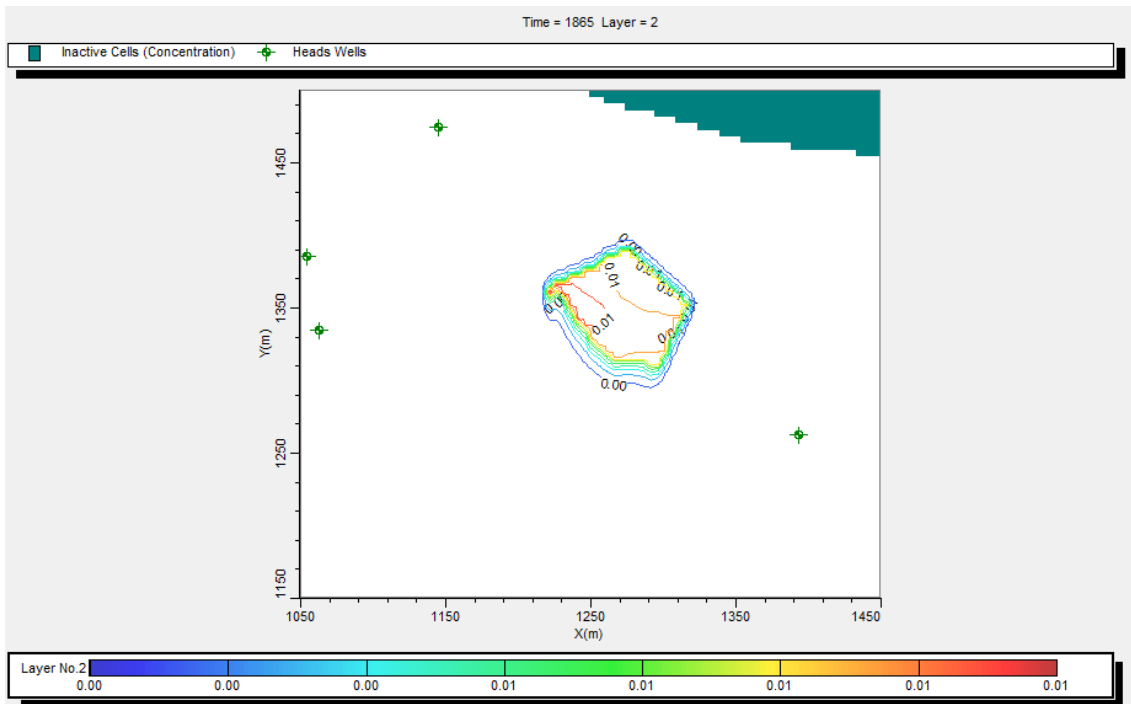


Figura A.56 Cenário 6a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

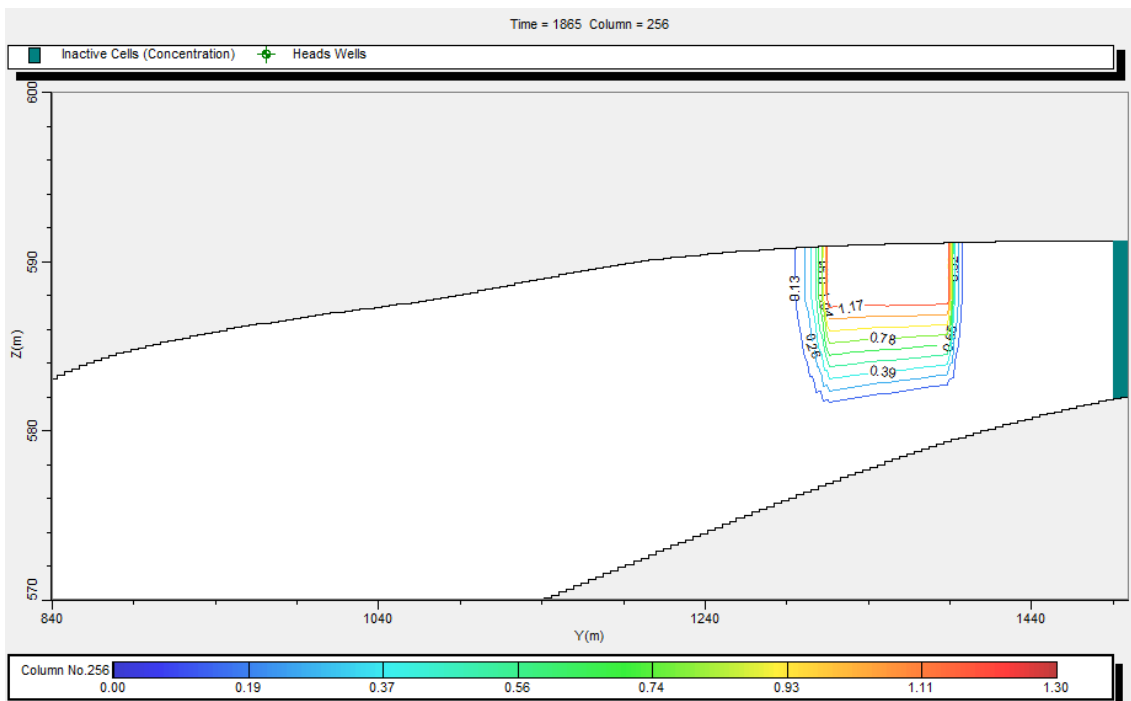


Figura A.57 Seção do cenário 6a, $t = 1865$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

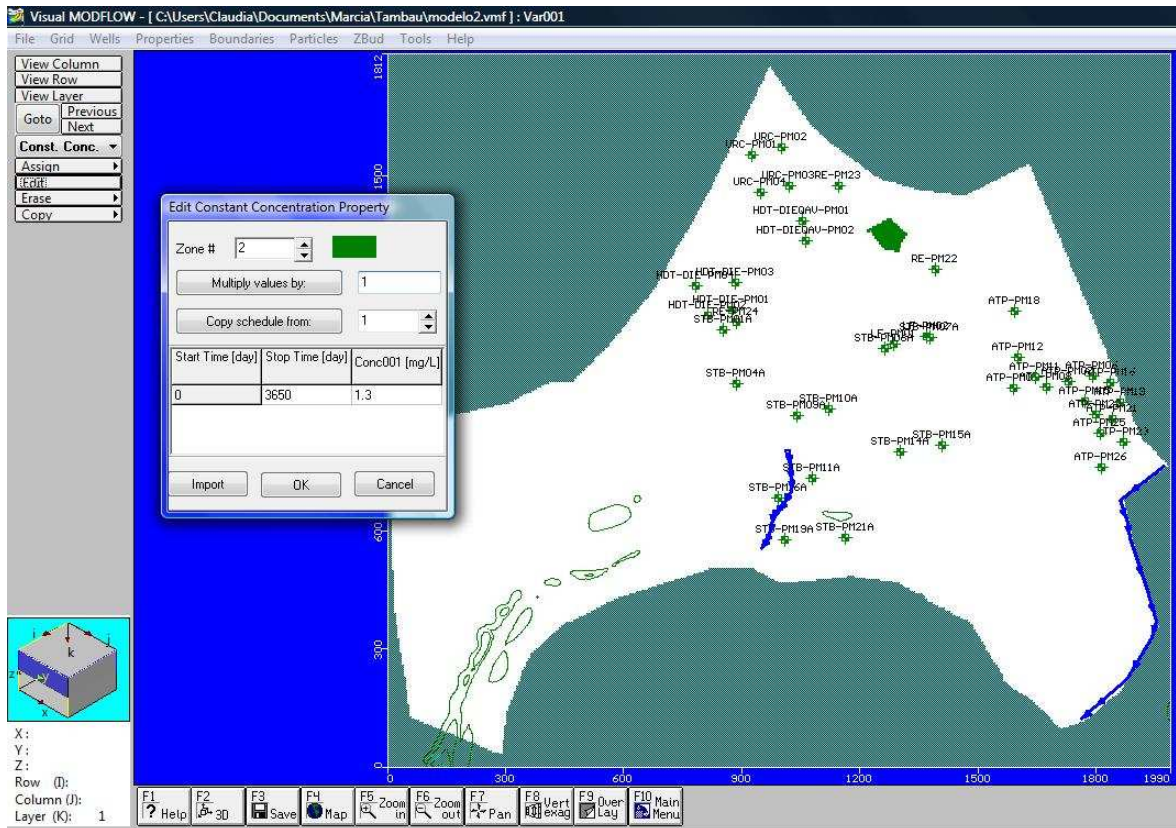


Figura A.58 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 6b.

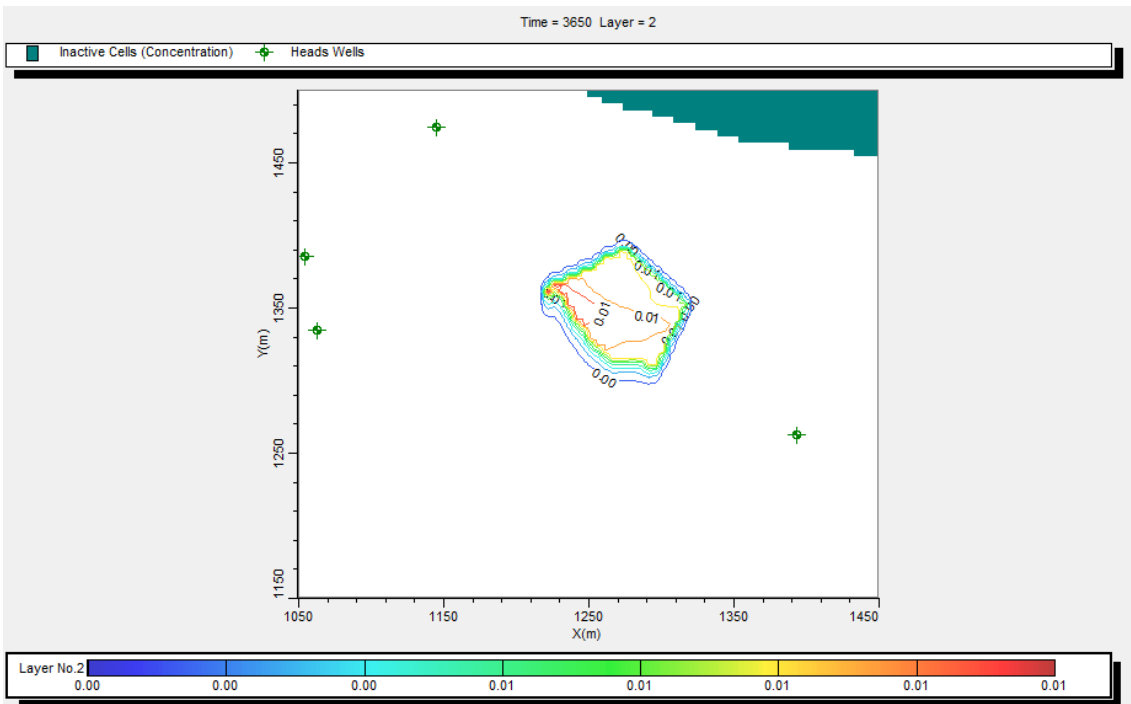


Figura A.59 Cenário 6b, $t= 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

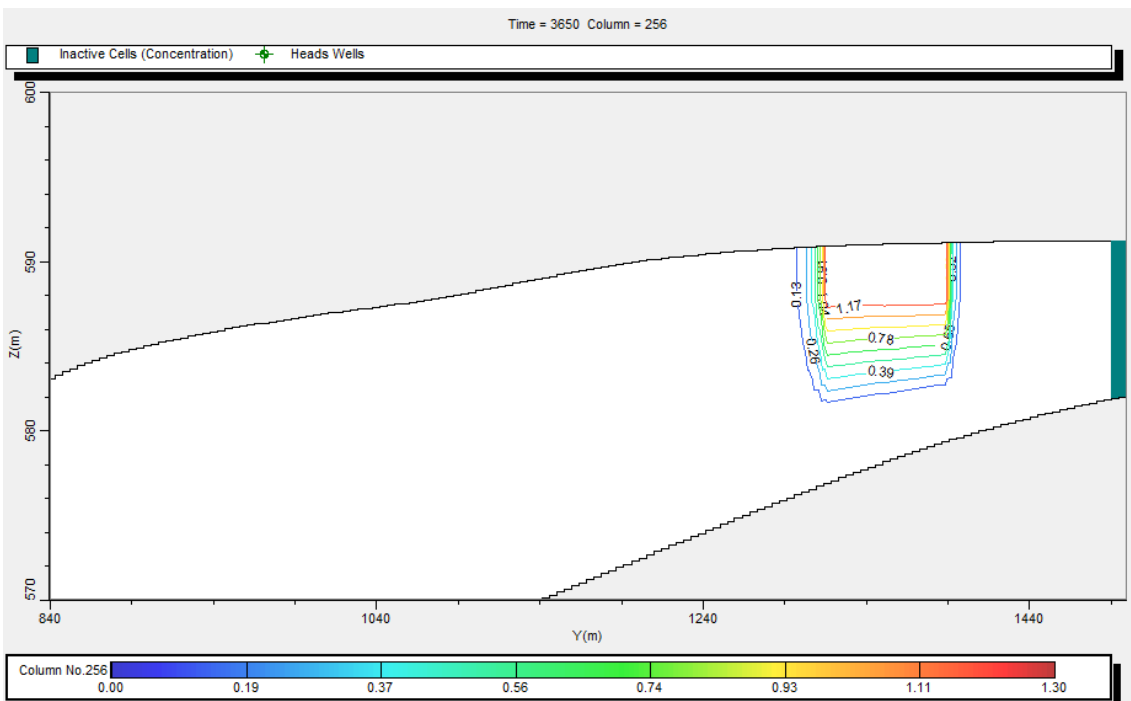


Figura A.60 Seção do cenário 6b, $t=3650$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

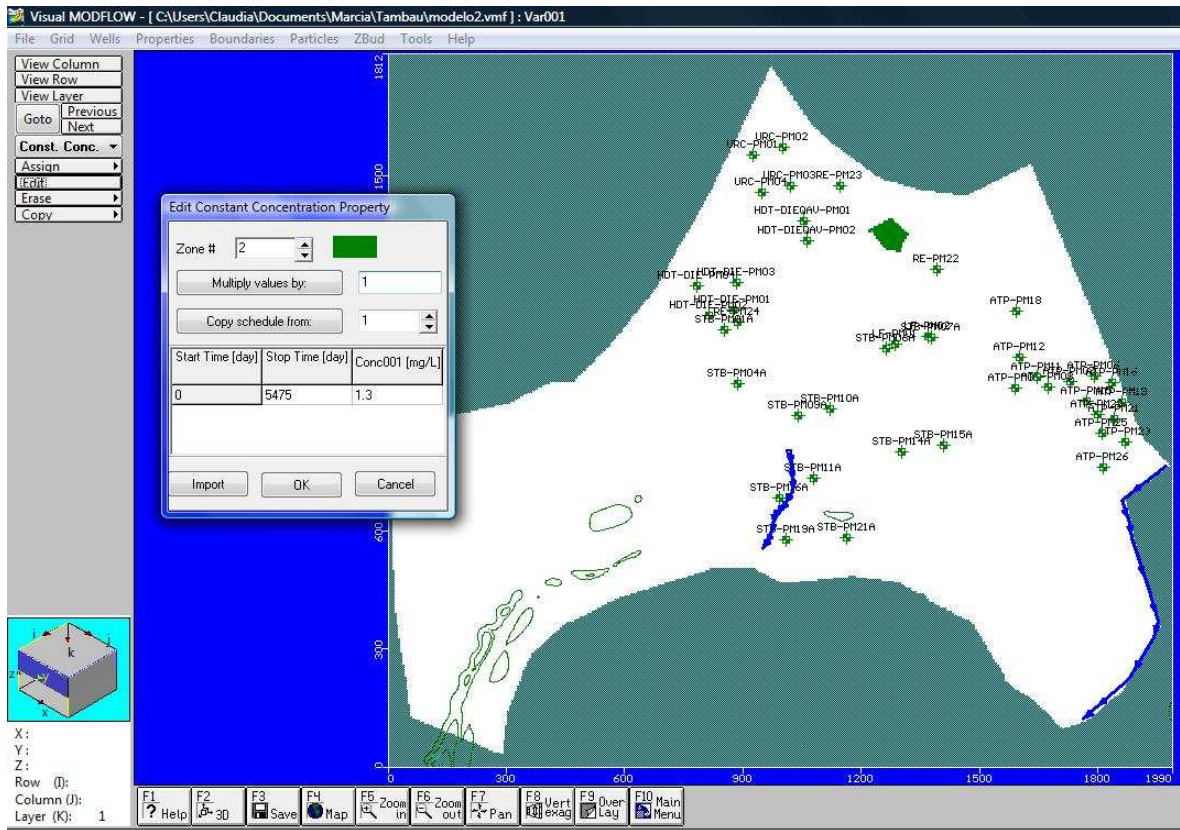


Figura A.61 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 6c.

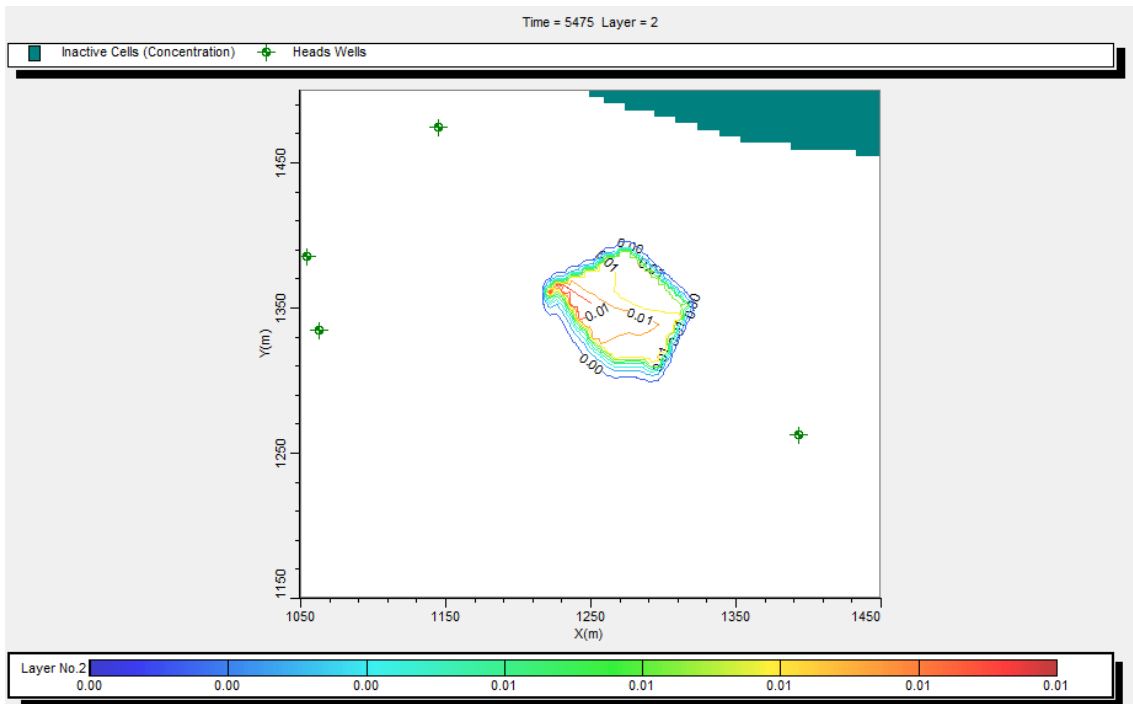


Figura A.62 Cenário 6c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

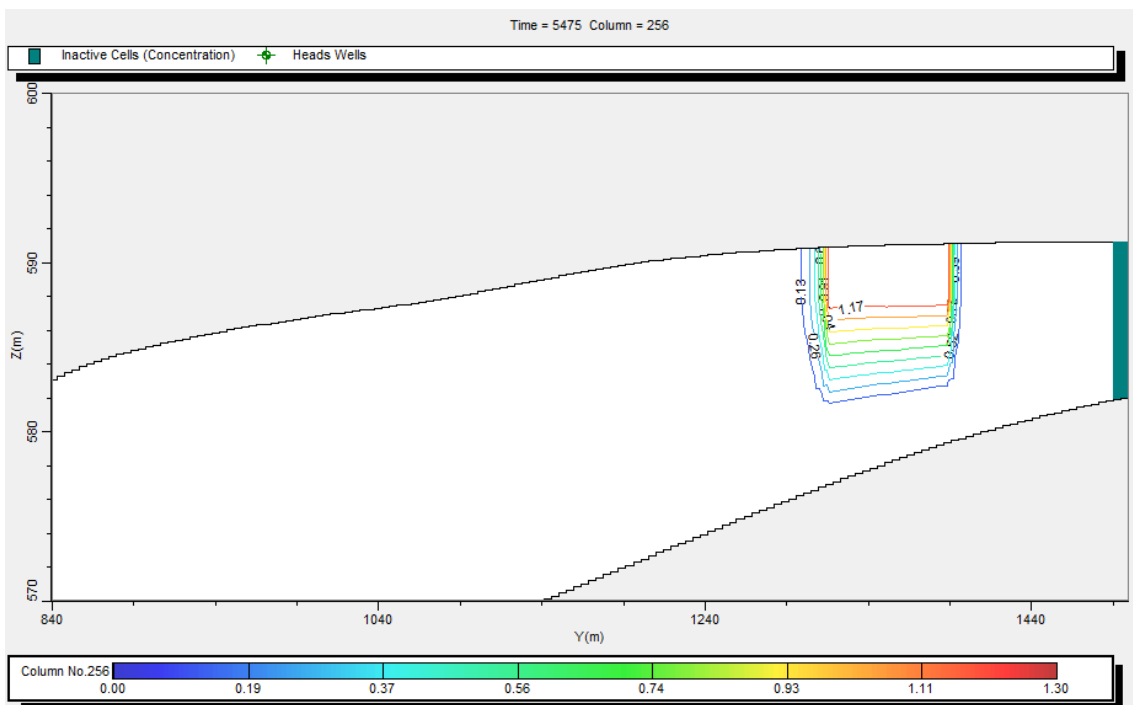


Figura A.63 Seção do cenário 6c, $t=5475$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

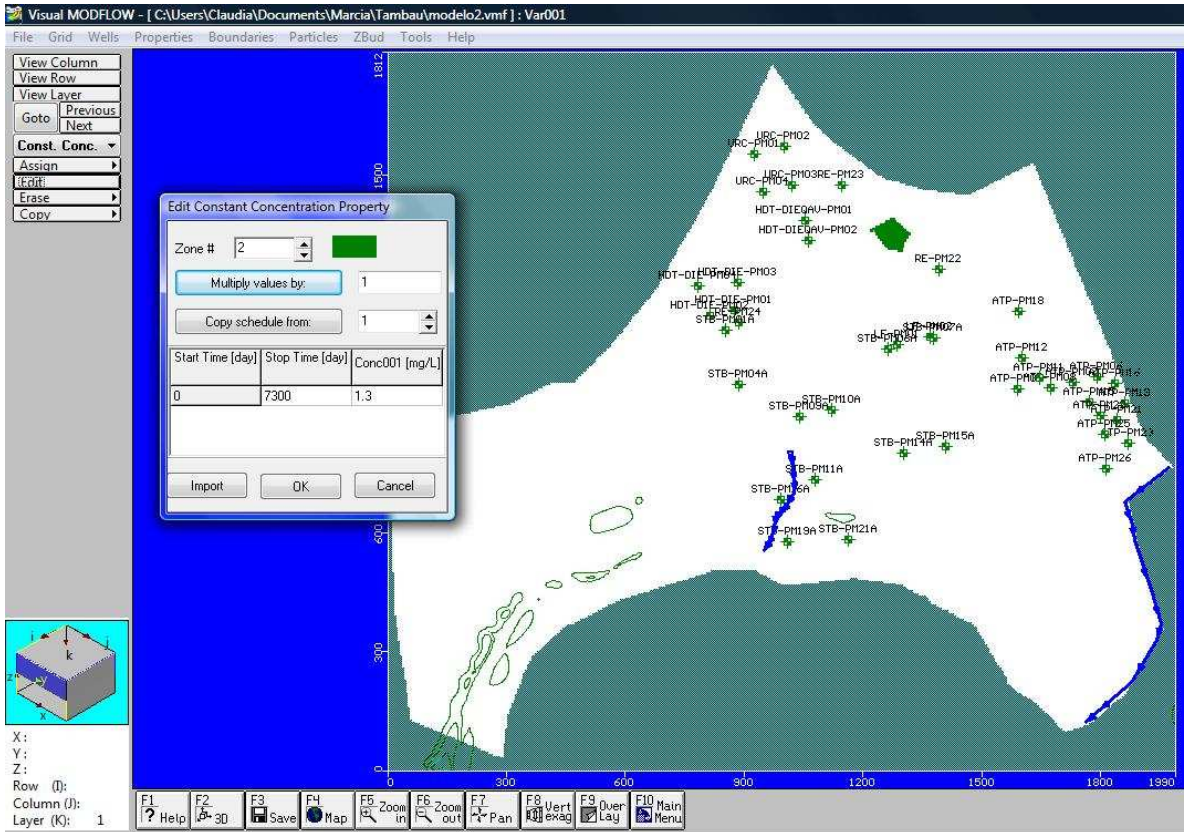


Figura A.64 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 6d.

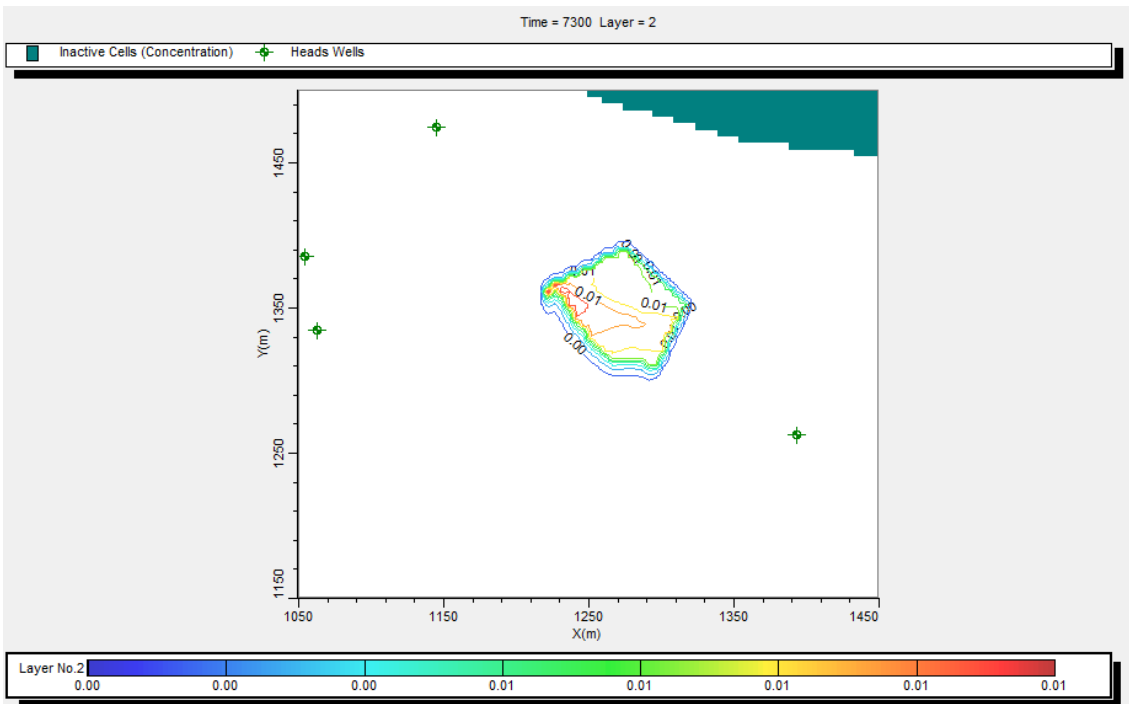


Figura A.65 Cenário 6d, $t= 7300$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

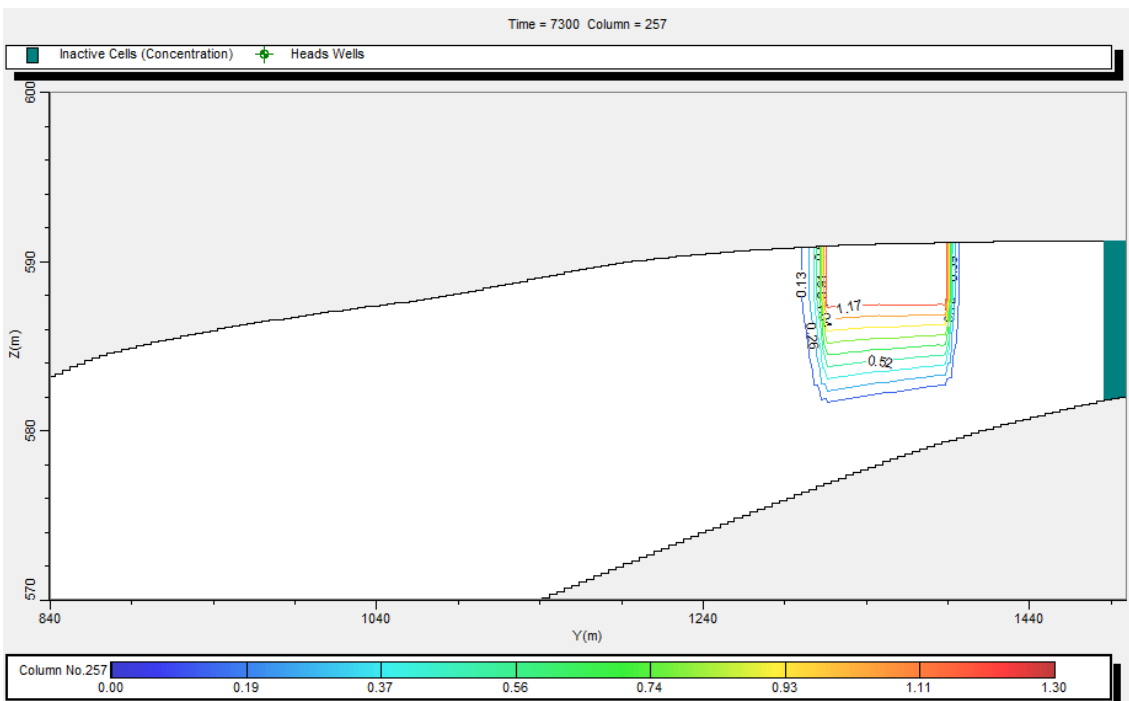


Figura A.66 Seção do cenário 6d, $t=7300$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

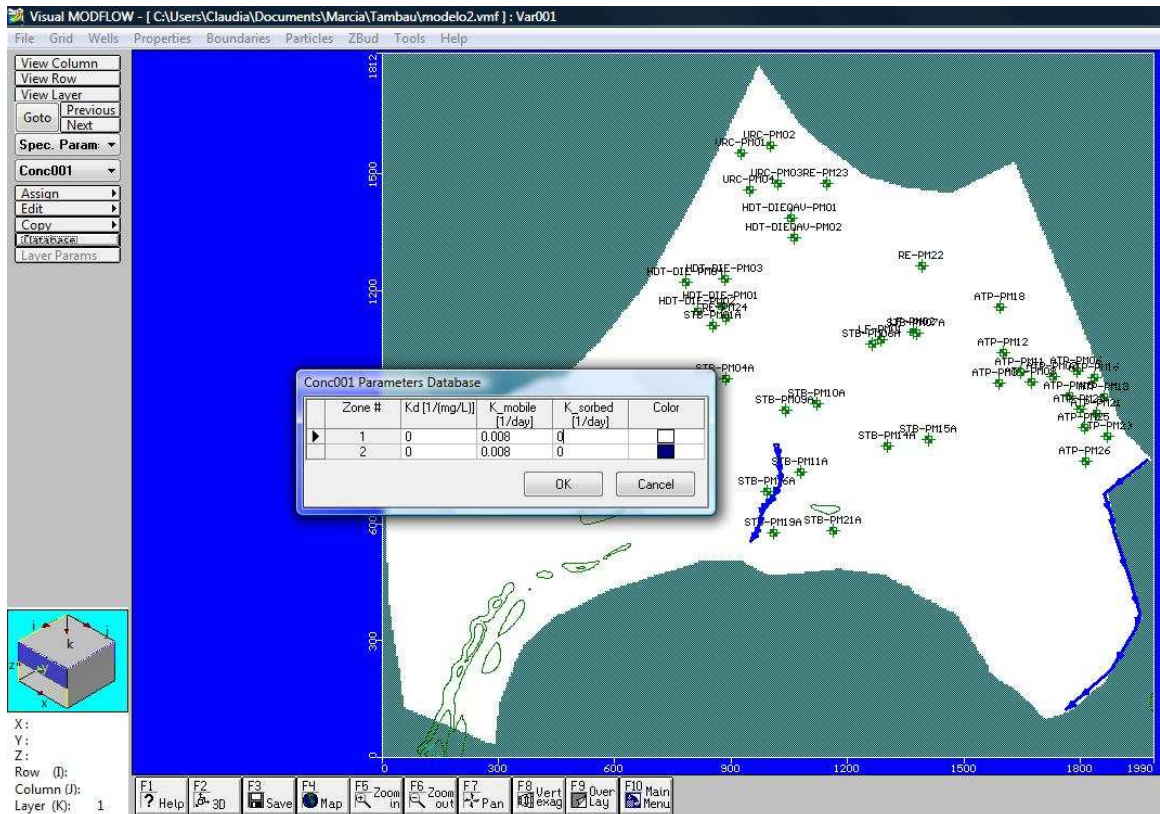


Figura A.67 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 7.

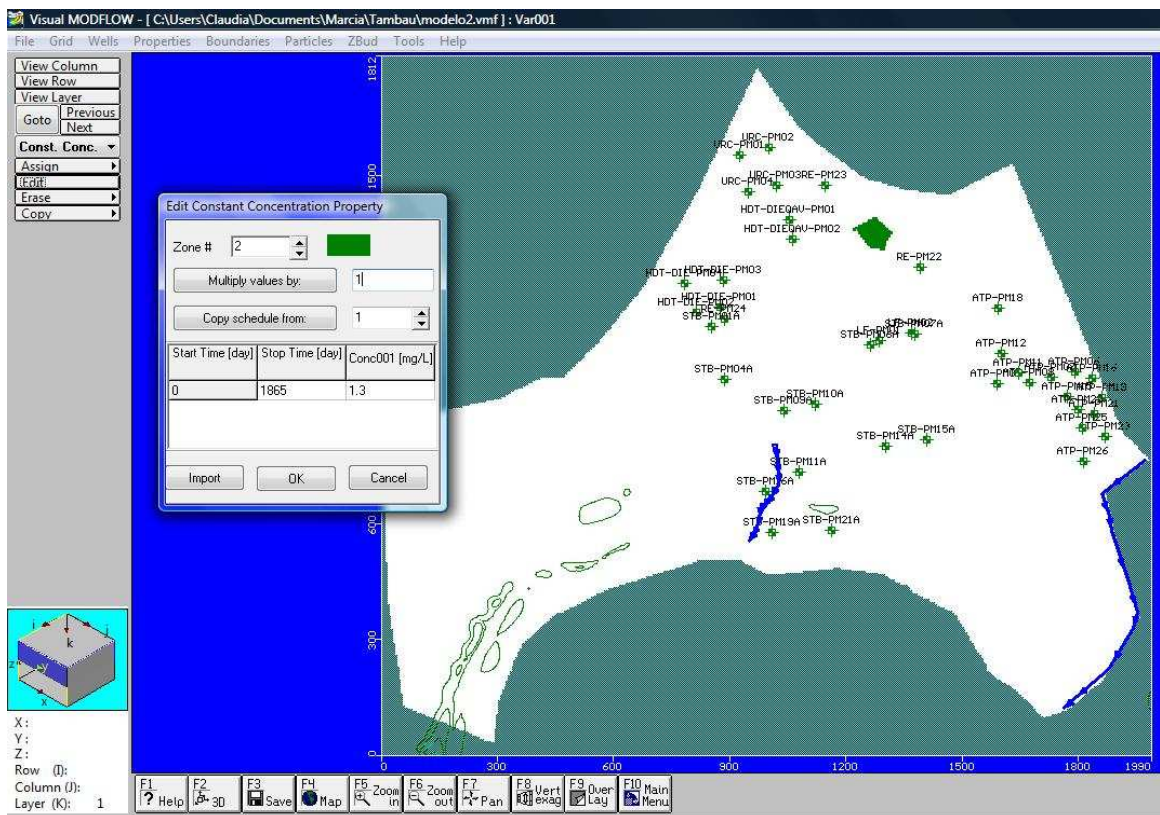


Figura A.68 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 7a.

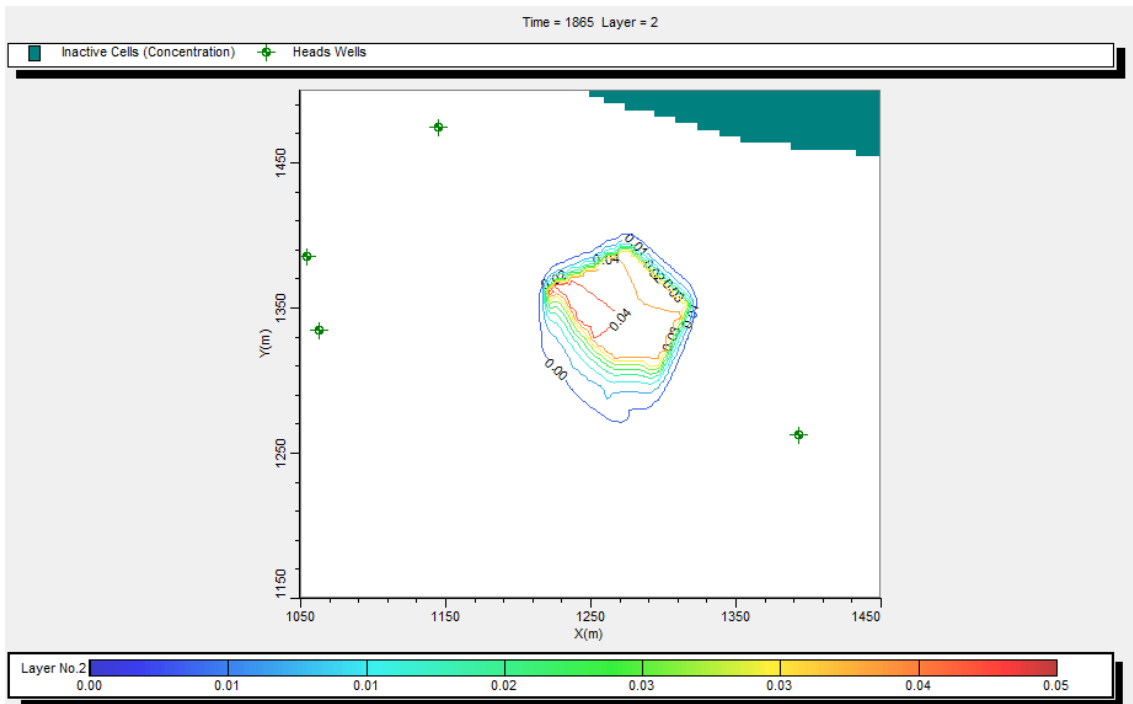


Figura A.69 Cenário 7a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

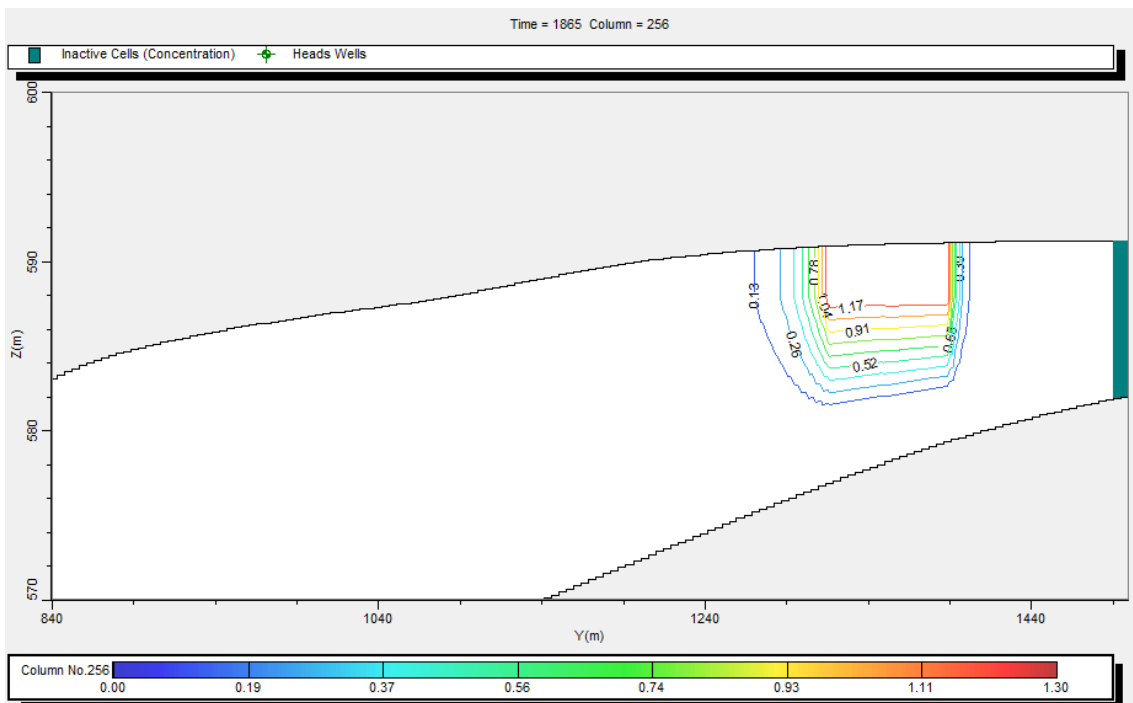


Figura A.70 Seção do cenário 7a, $t=1865$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

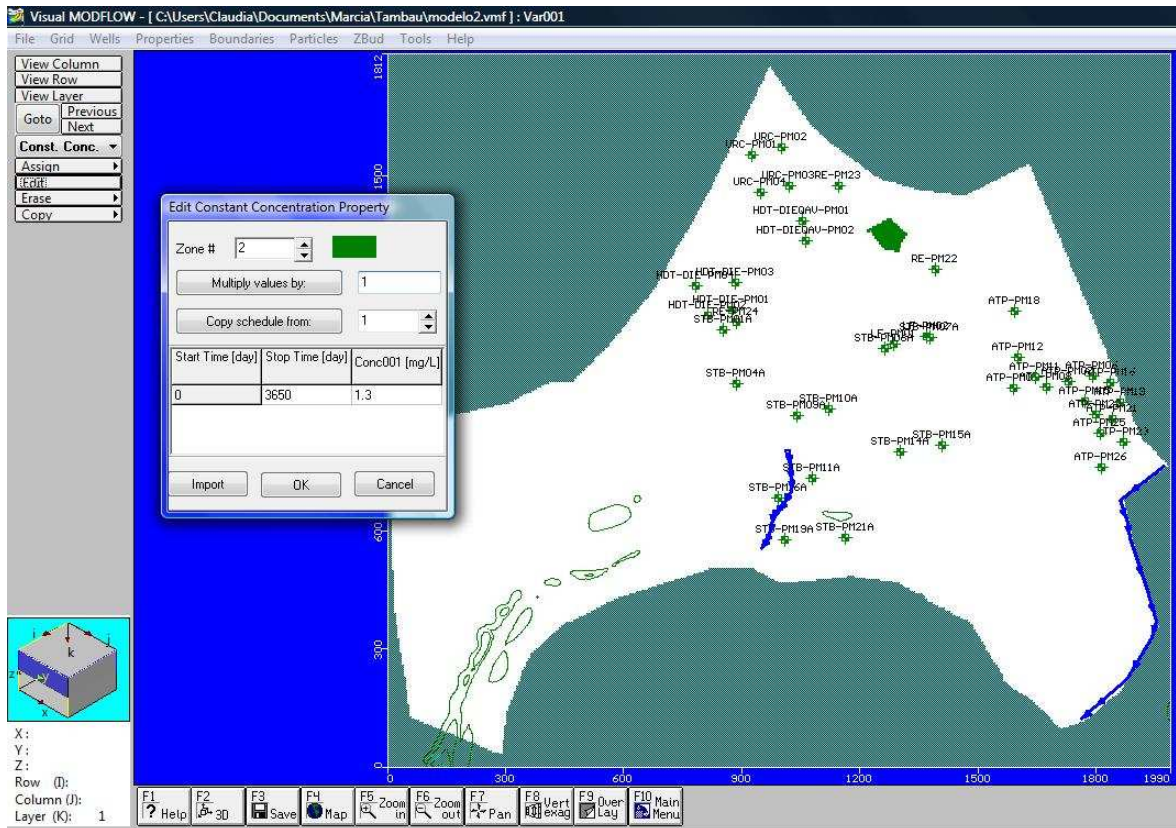


Figura A.71 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 7b.

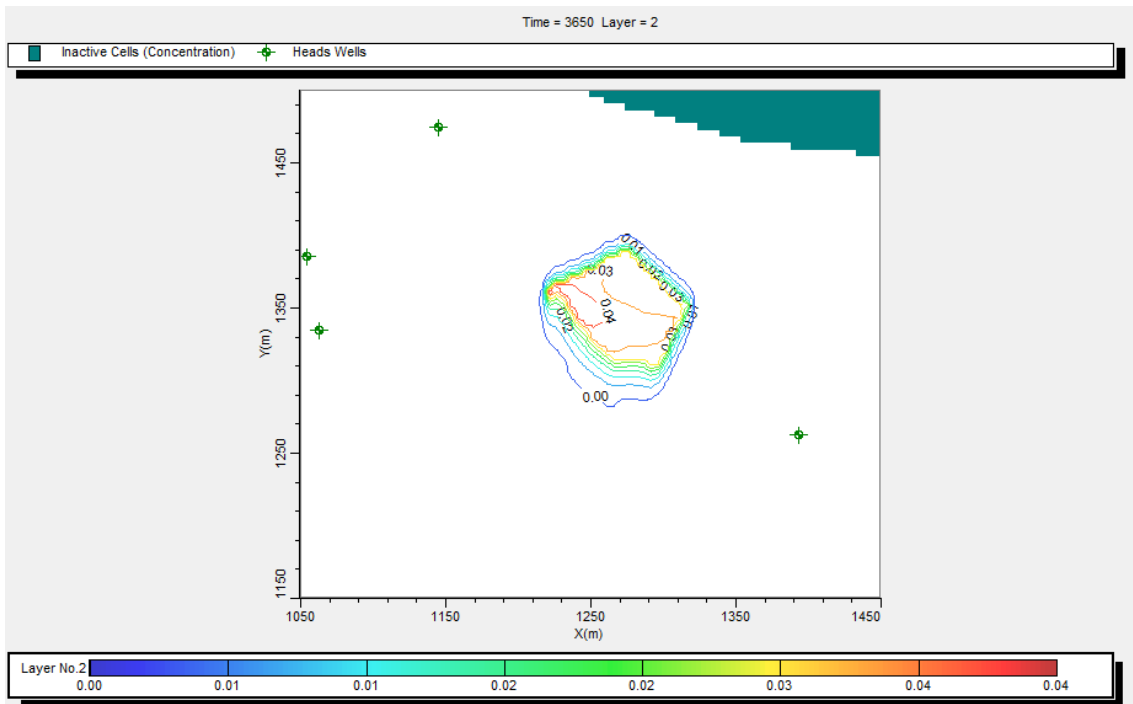


Figura A.72 Cenário 7b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

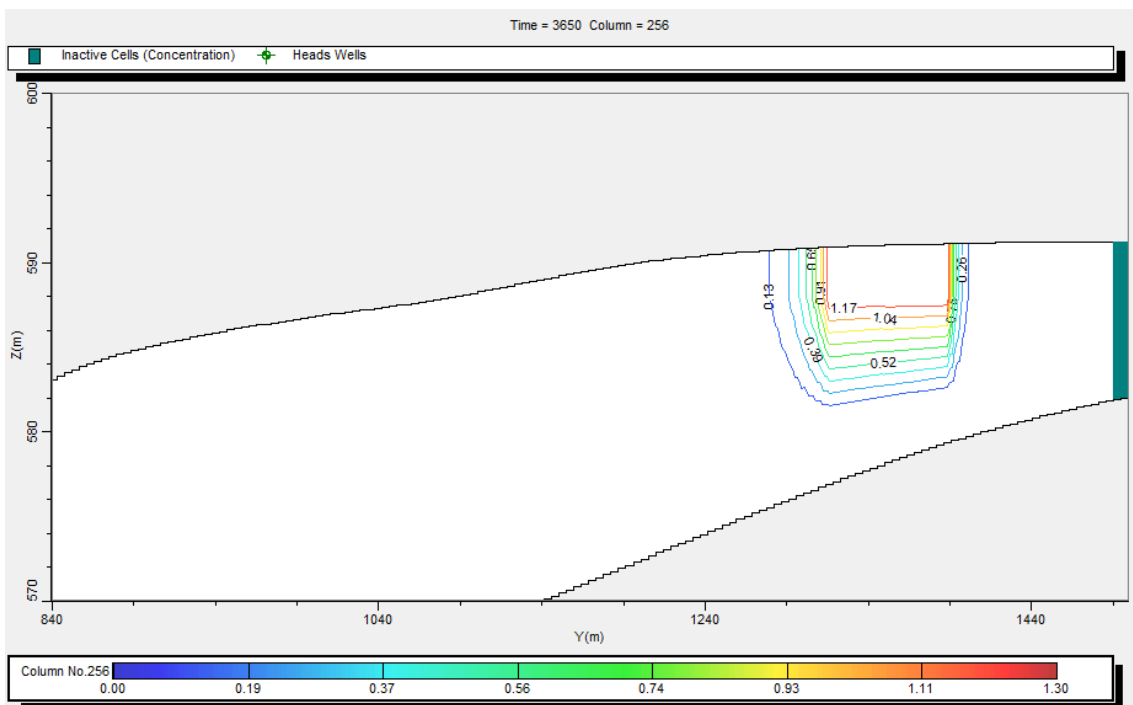


Figura A.73 Seção do cenário 7b, $t=3650$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

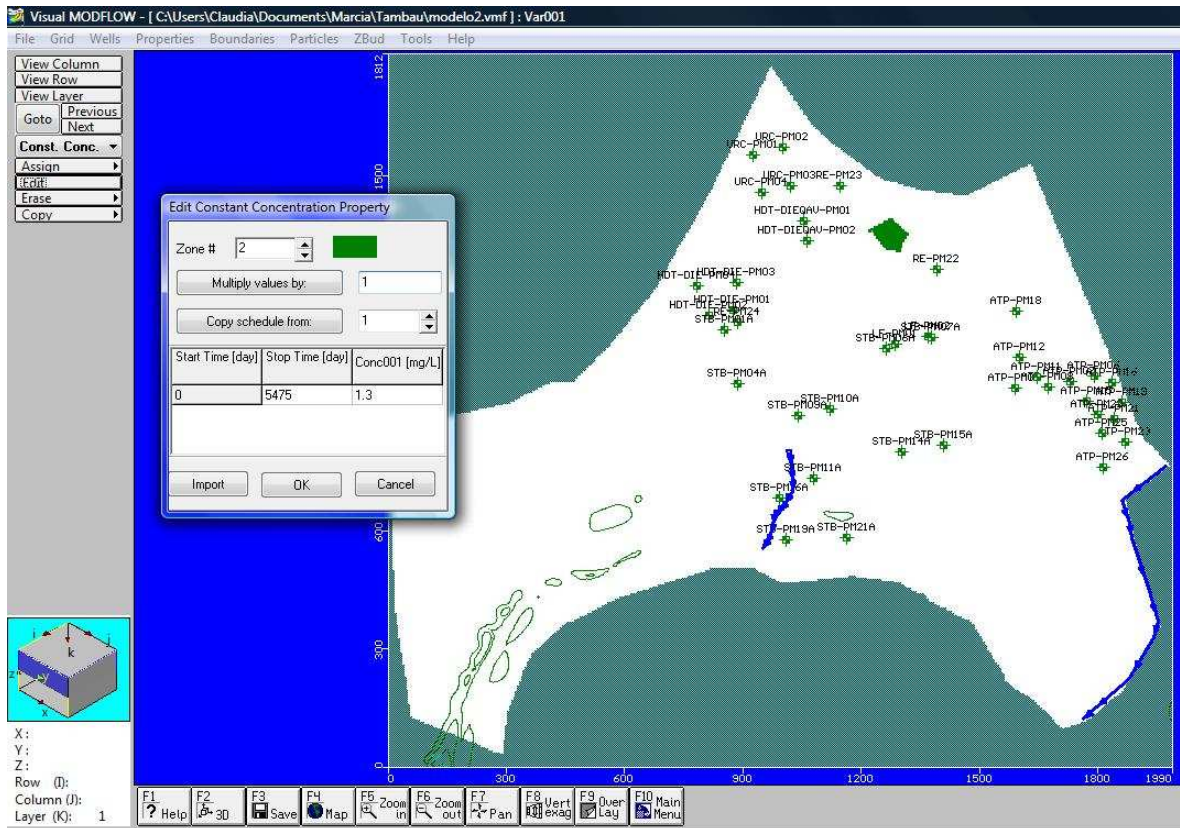


Figura A.74 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 7c.

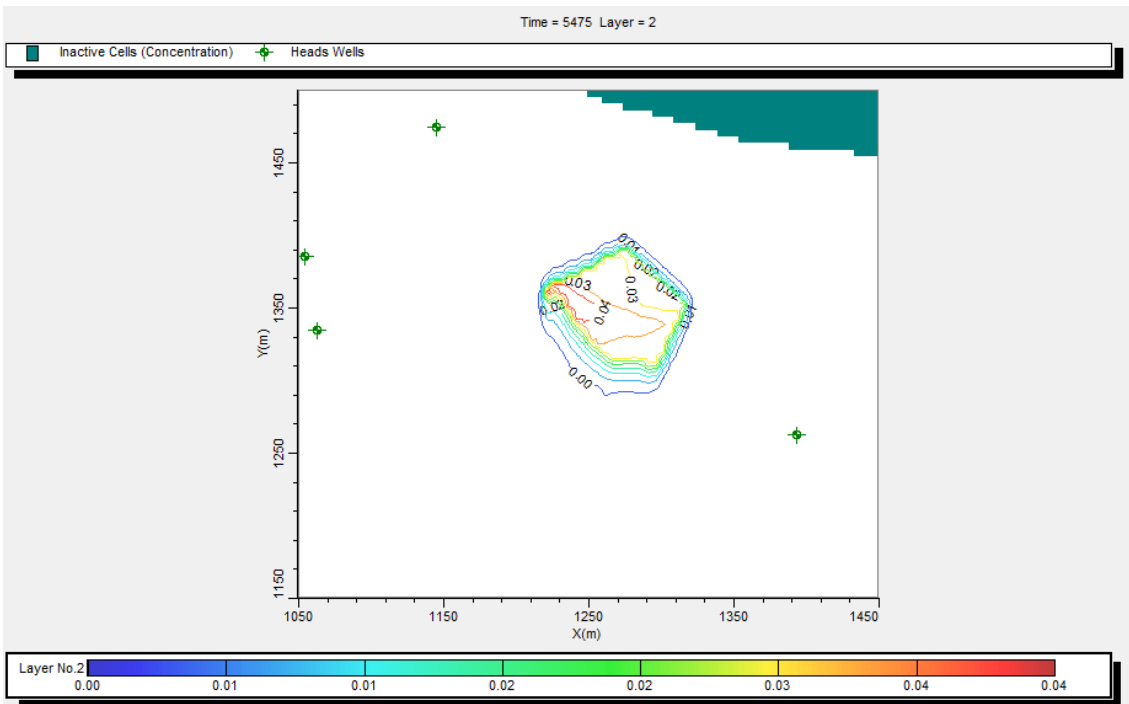


Figura A.75 Cenário 7c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

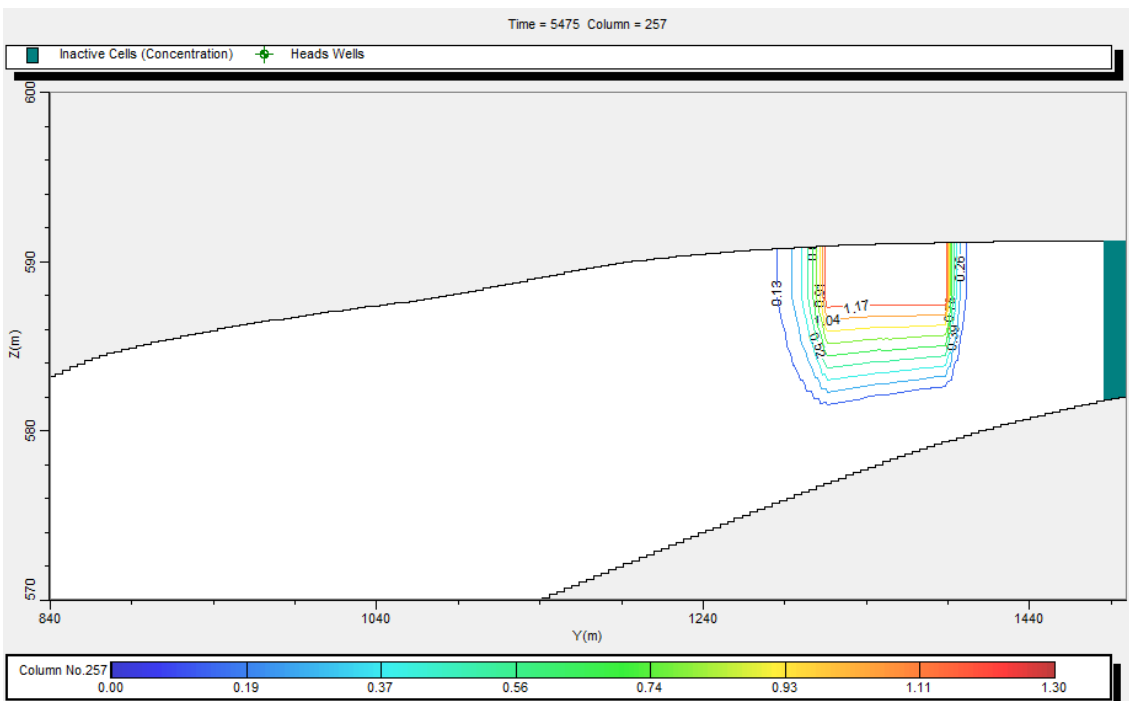


Figura A.76 Seção do cenário 7c, $t=5475$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

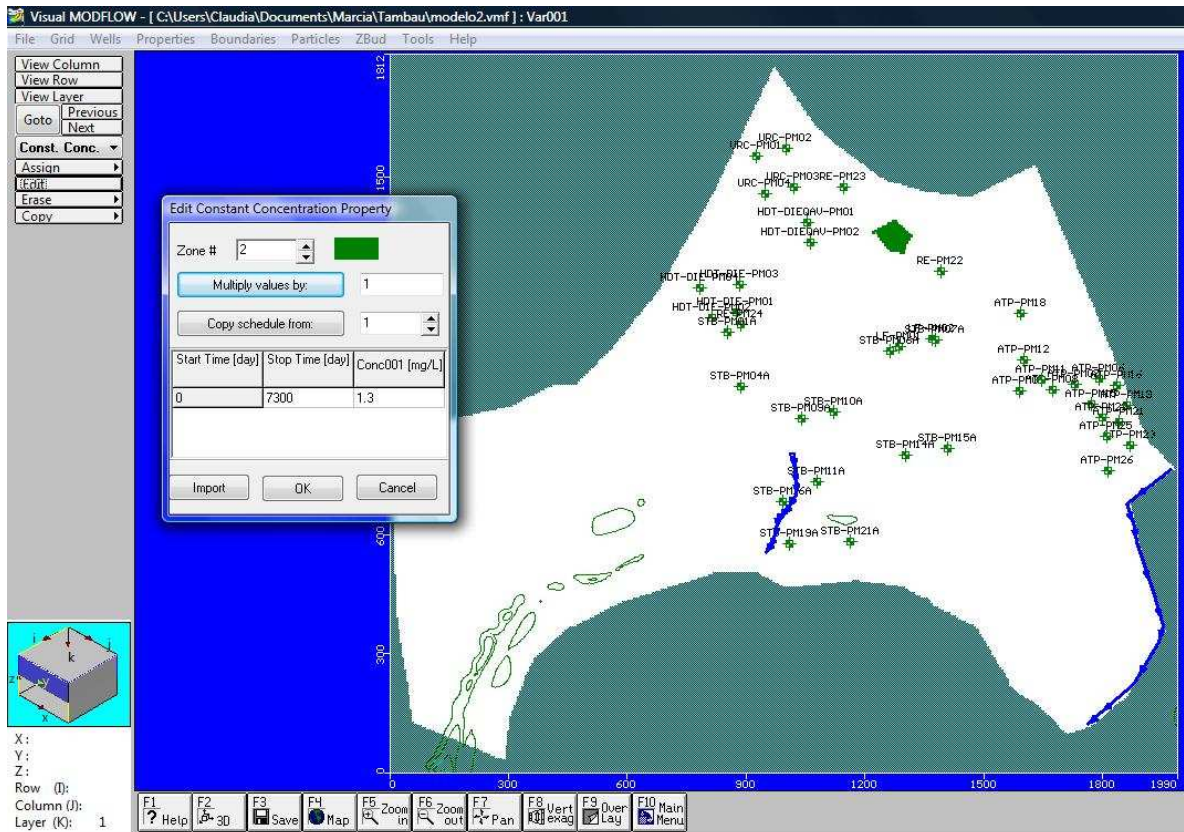


Figura A.77 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 7d.

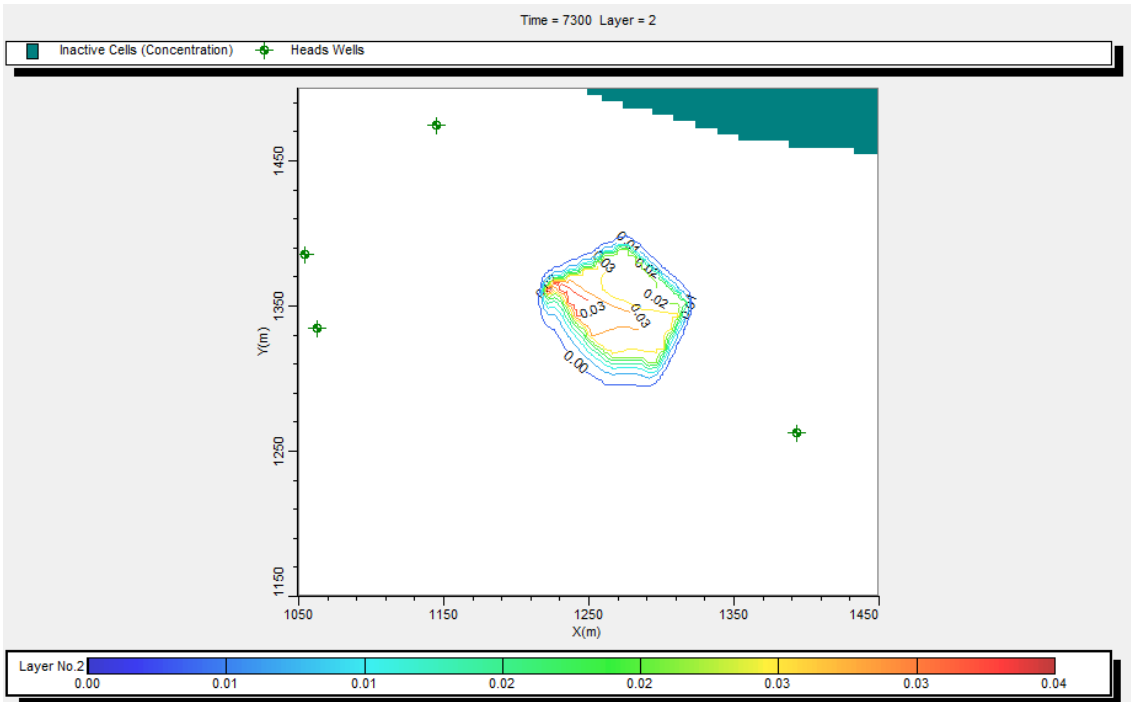


Figura A.78 Cenário 7d, $t= 7300$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

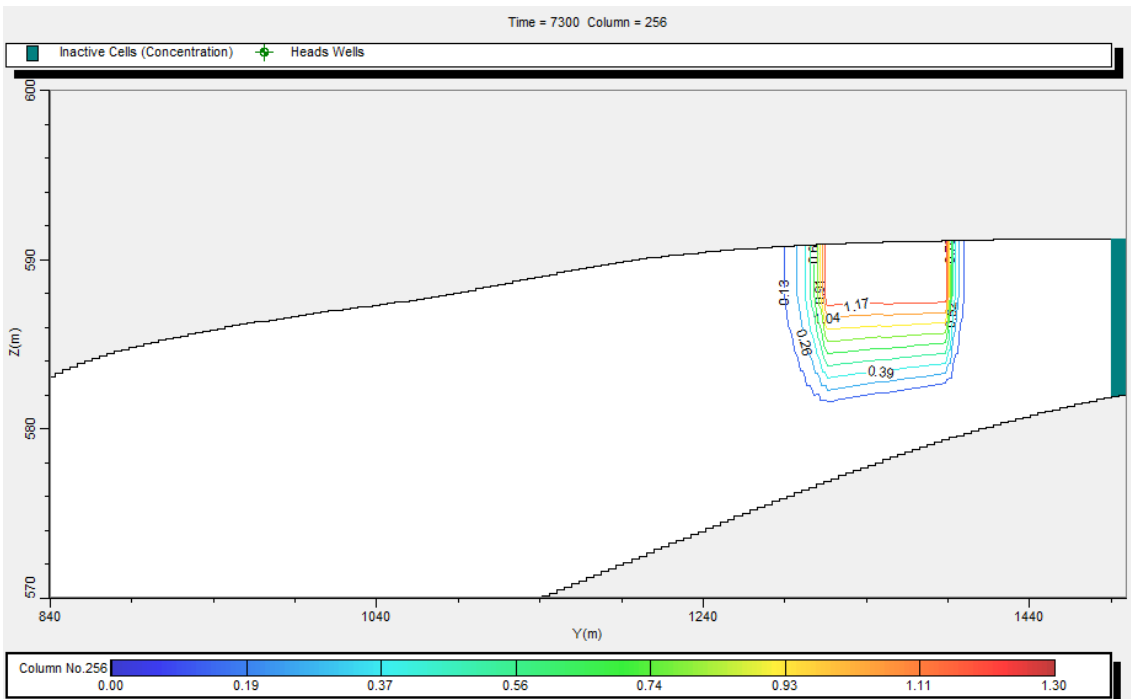


Figura A.79 Seção do cenário 7d, $t=7300$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

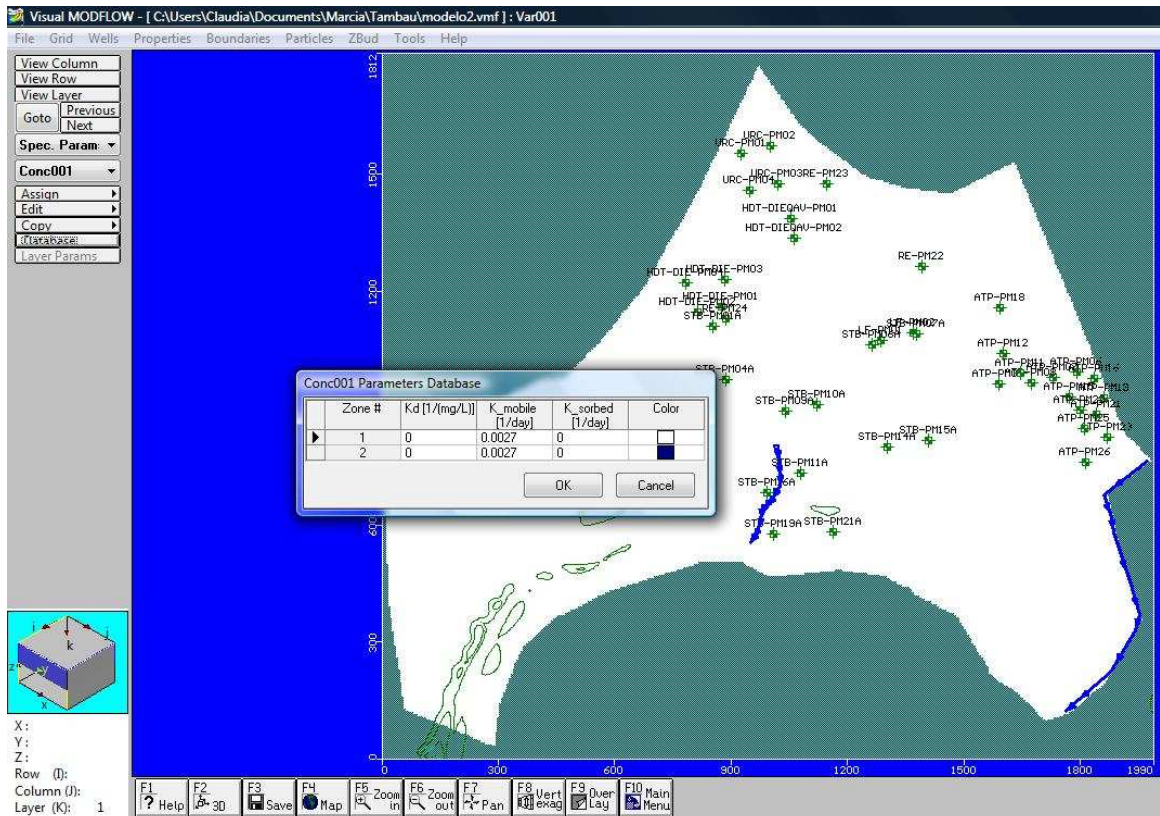


Figura A.80 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 8.

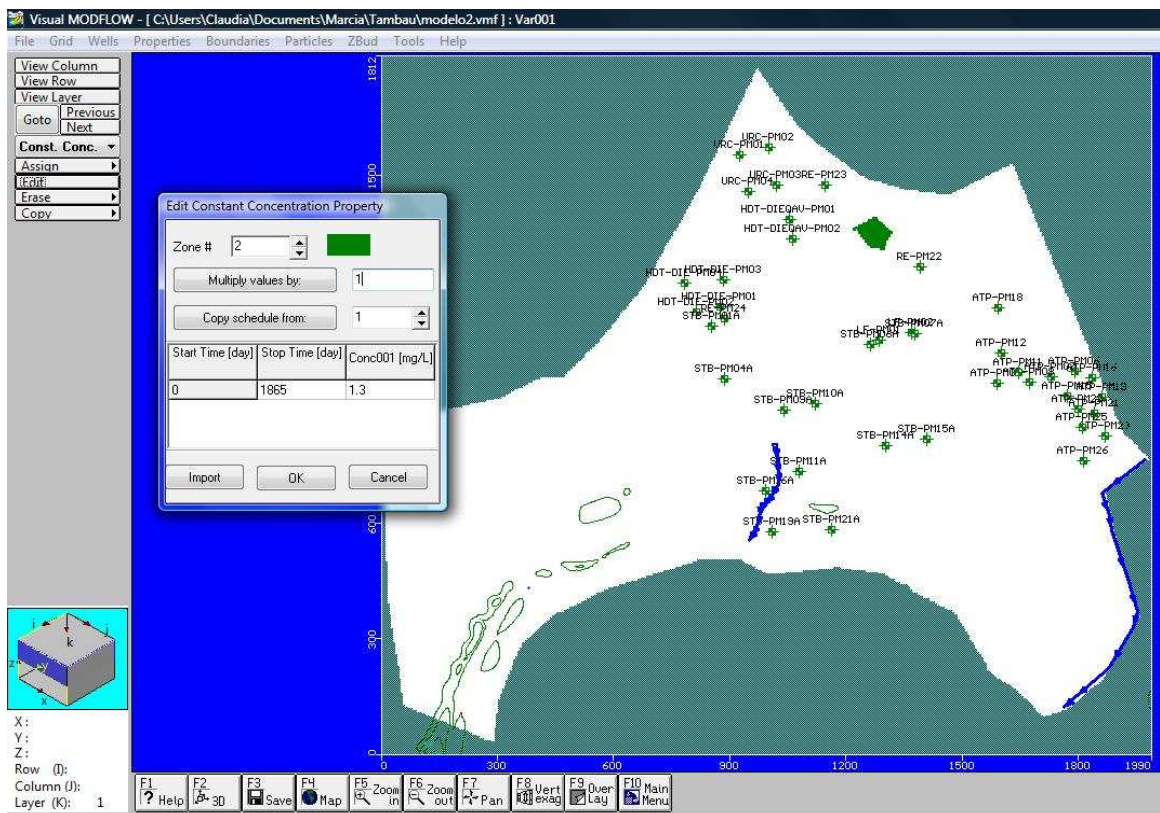


Figura A.81 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 8a.

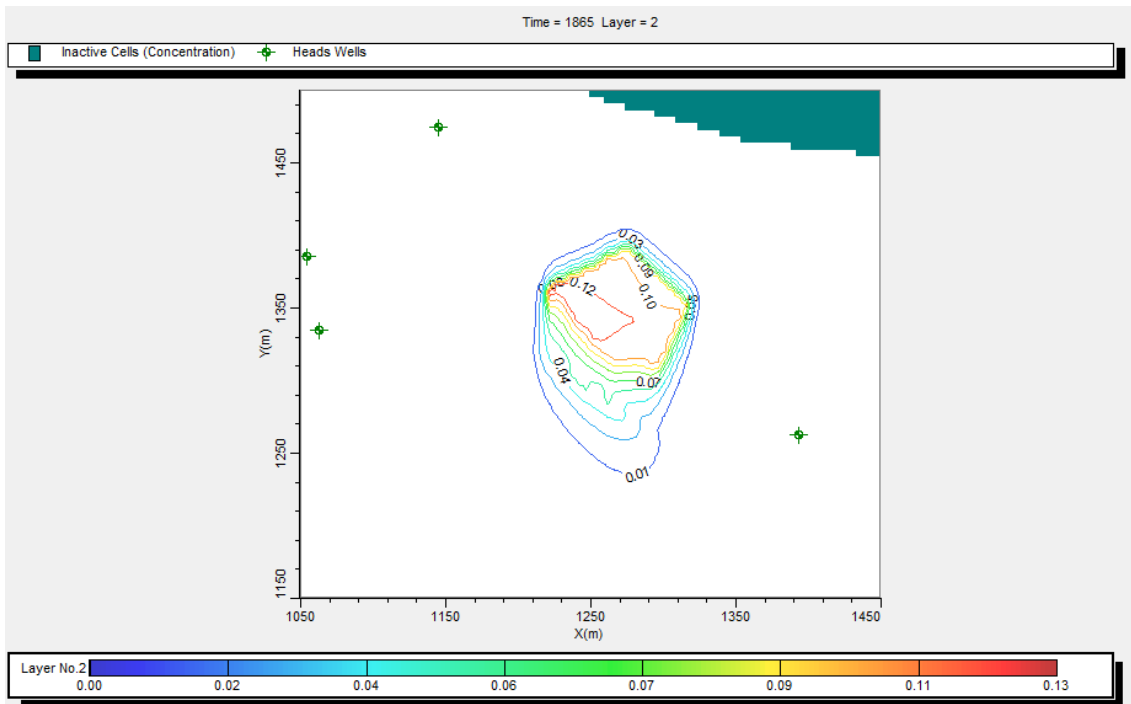


Figura A.82 Cenário 8a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

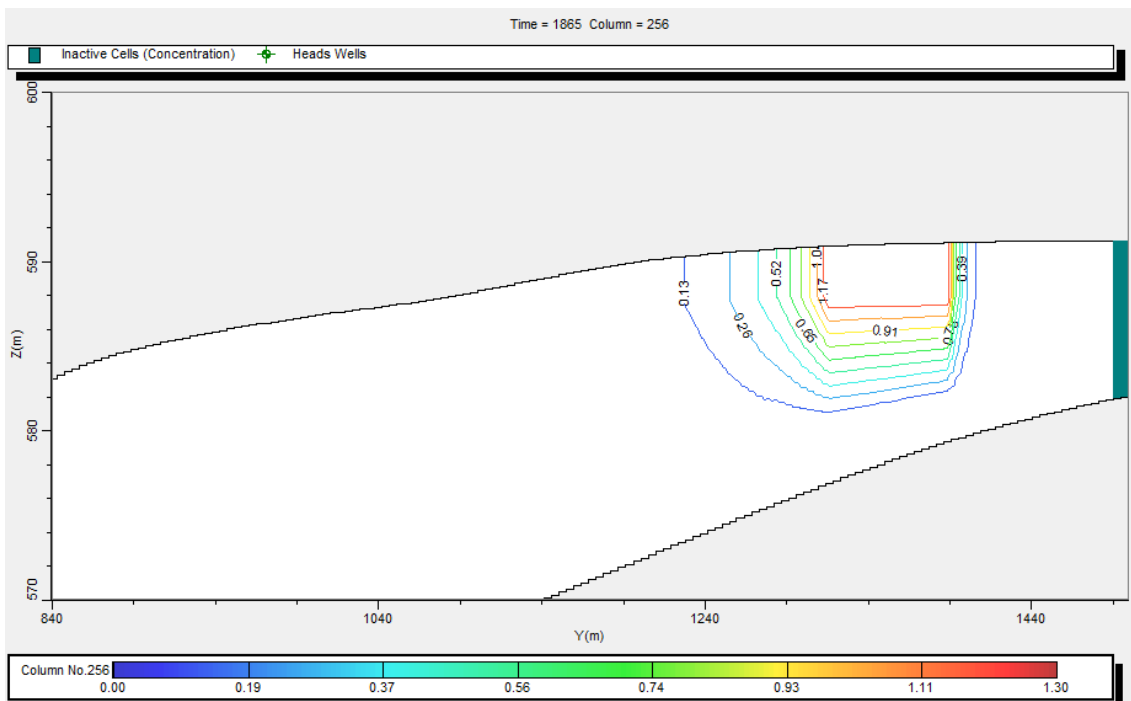


Figura A.83 Seção do cenário 8a, $t=1865$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

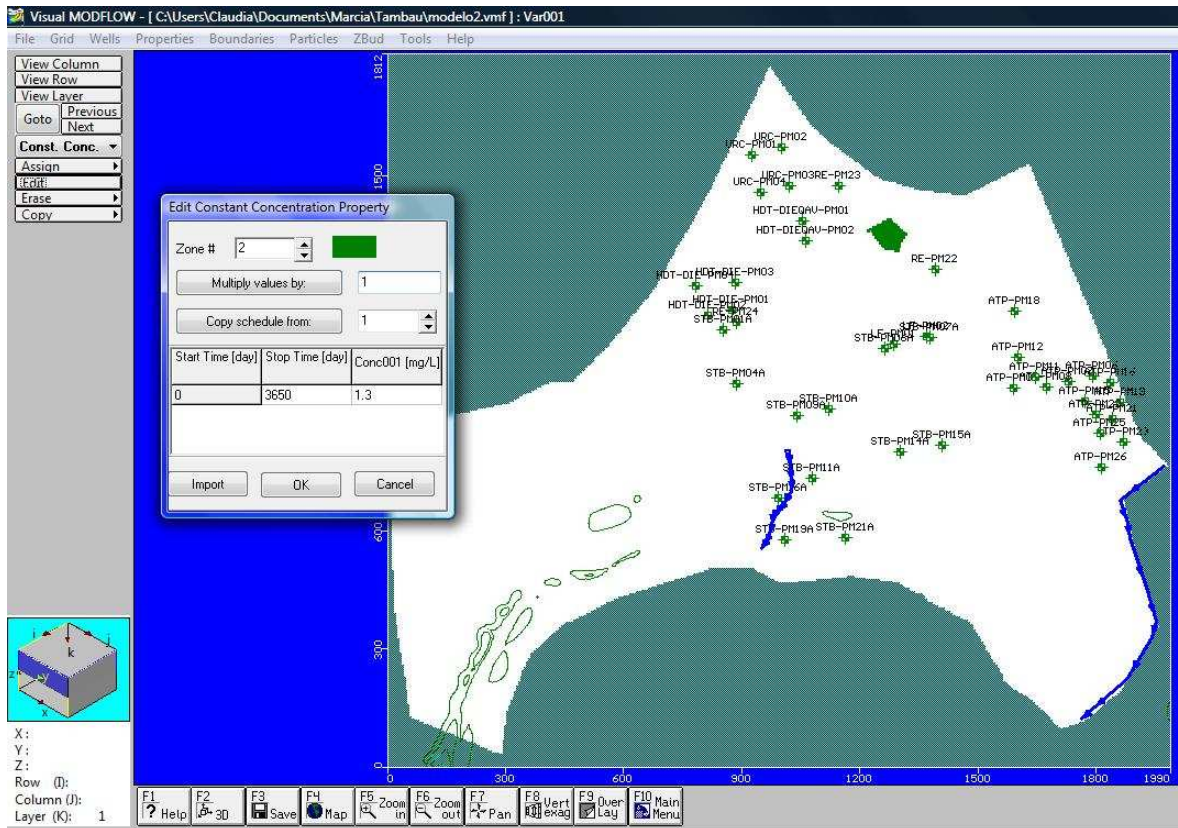


Figura A.84 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 8b.

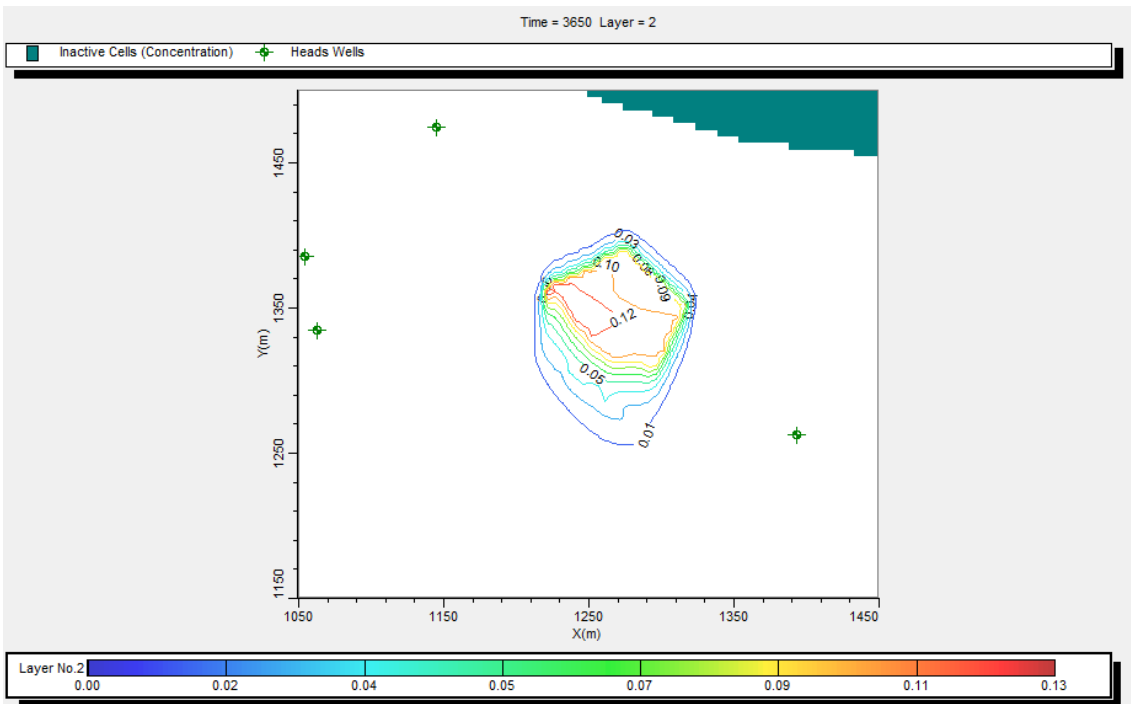


Figura A.85 Cenário 8b, $t= 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

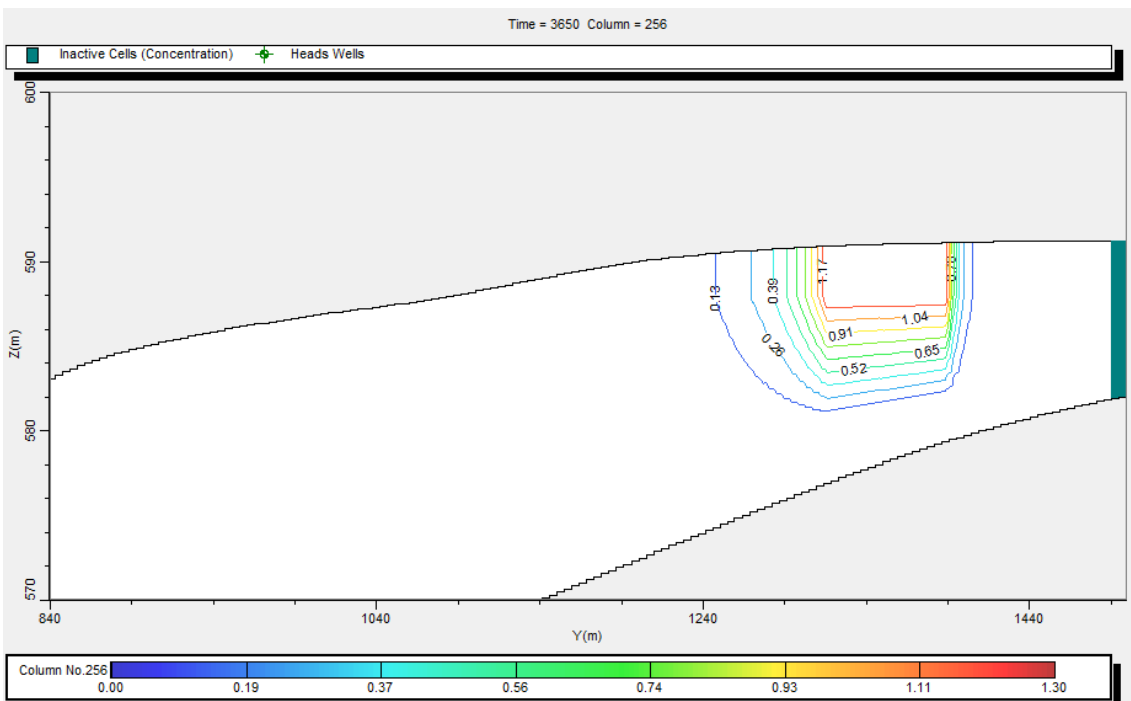


Figura A.86 Seção do cenário 8b, $t=3650$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

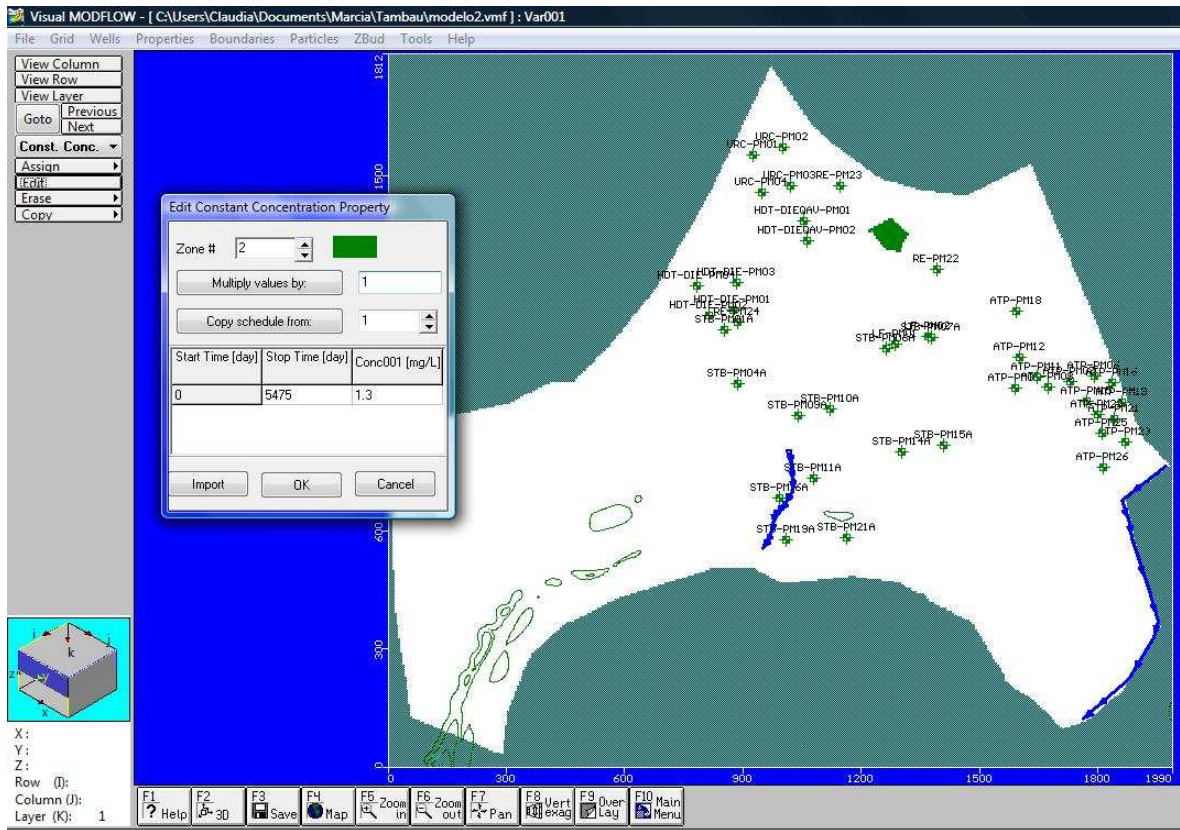


Figura A.87 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 8c.

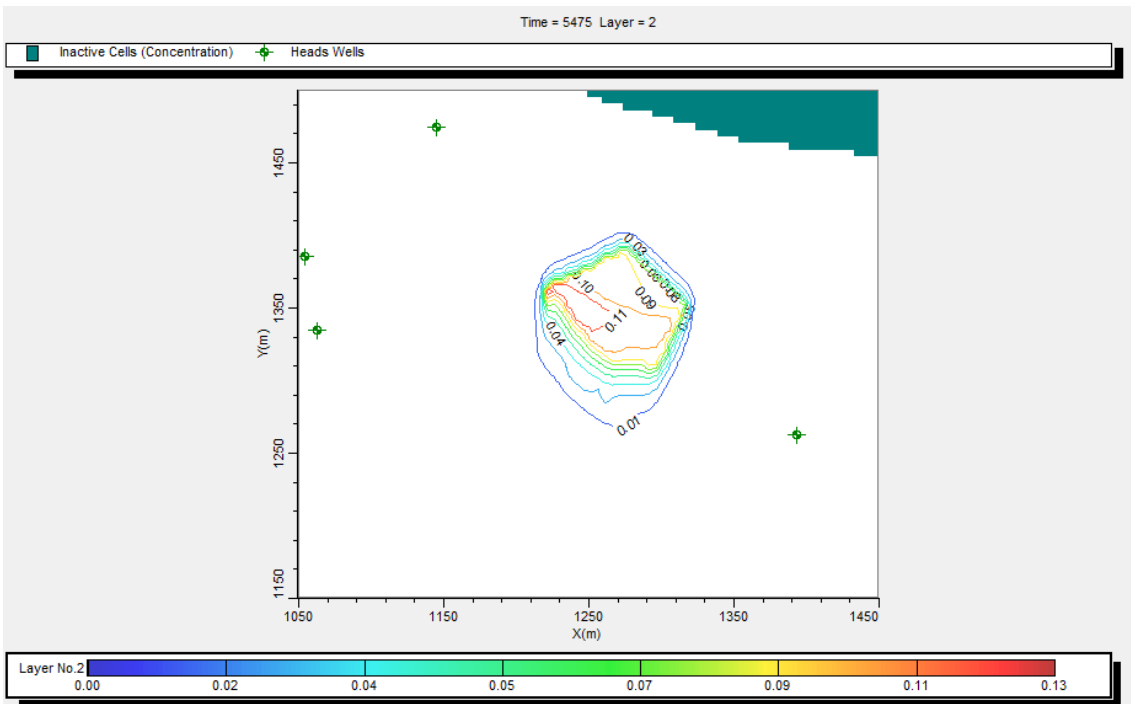


Figura A.88 Cenário 8c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

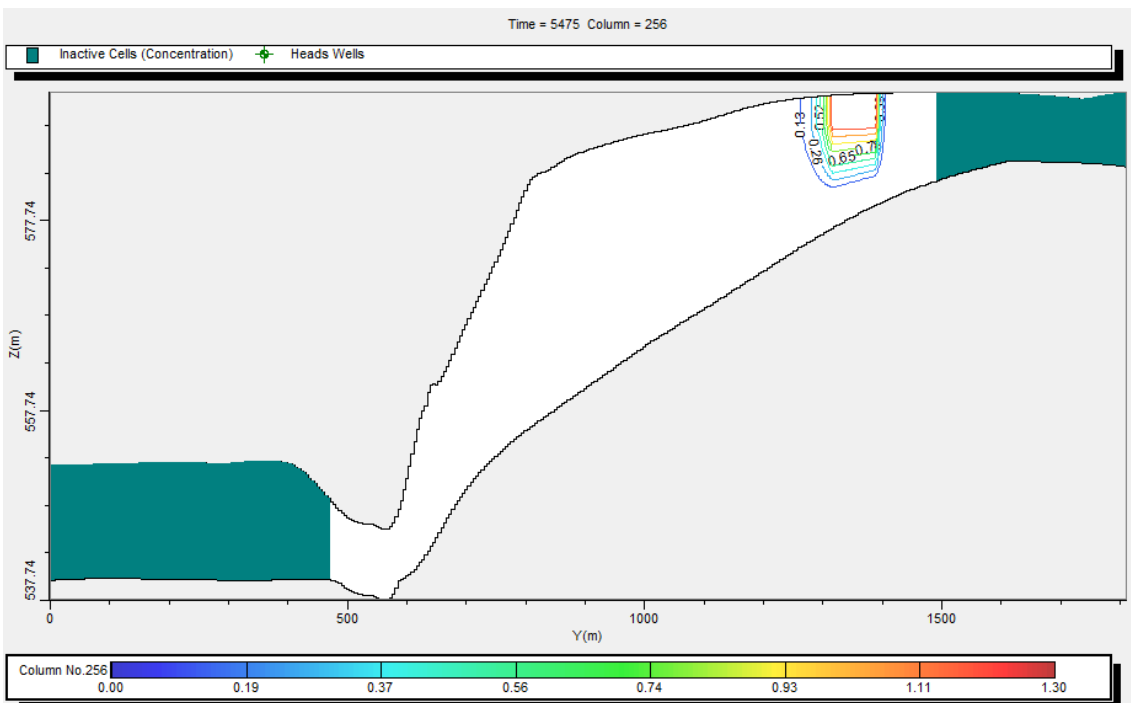


Figura A.89 Seção do cenário 8c, $t=5475$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

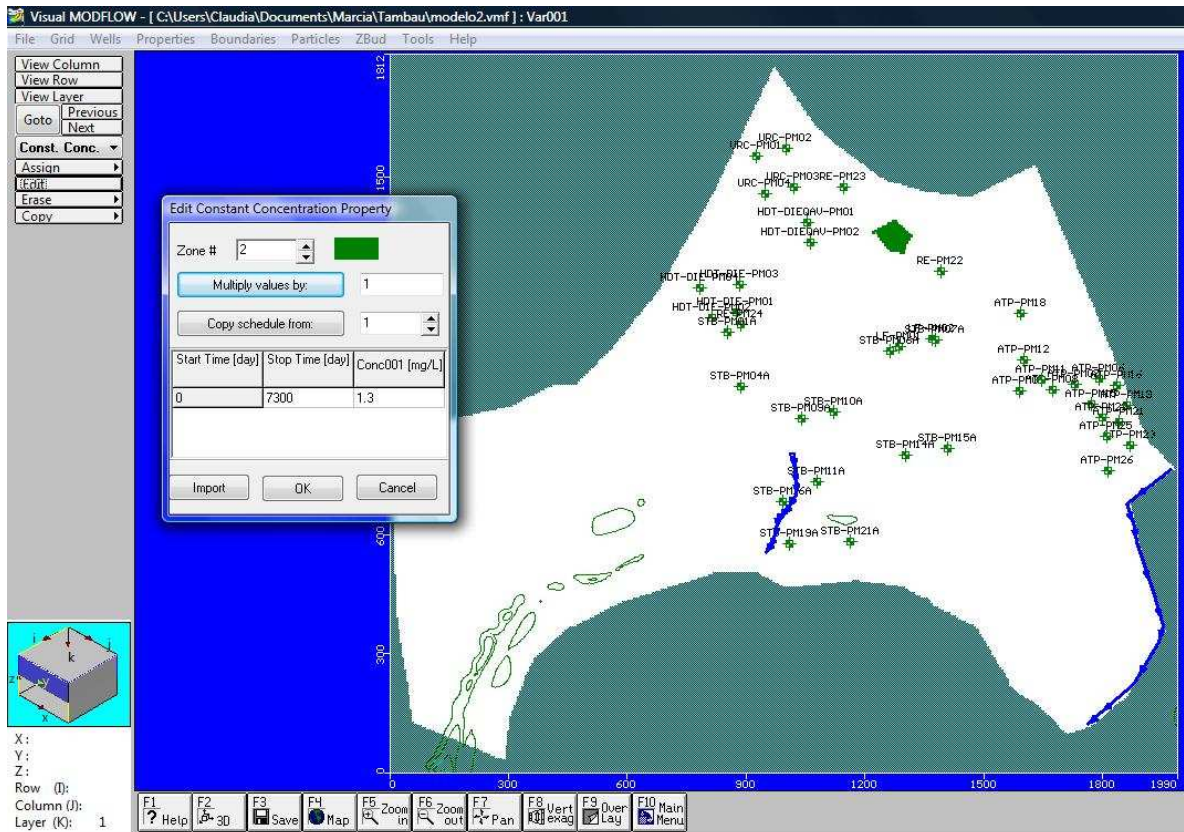


Figura A.90 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 8d.

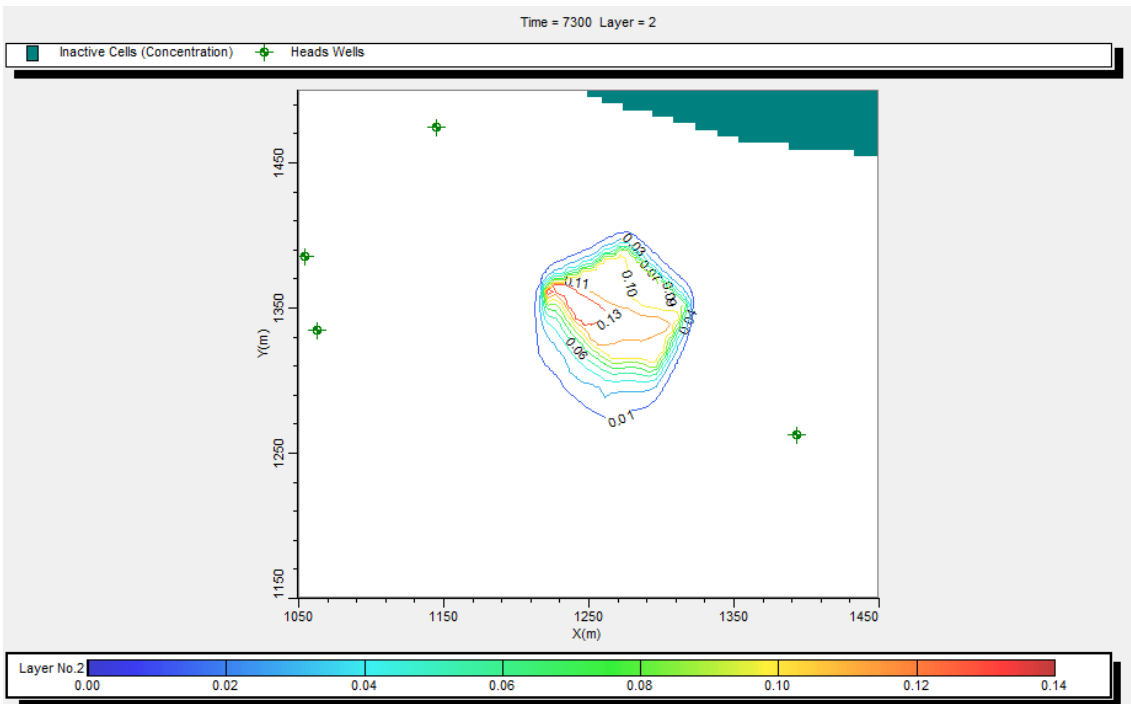


Figura A.91 Cenário 8d, $t= 7300$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

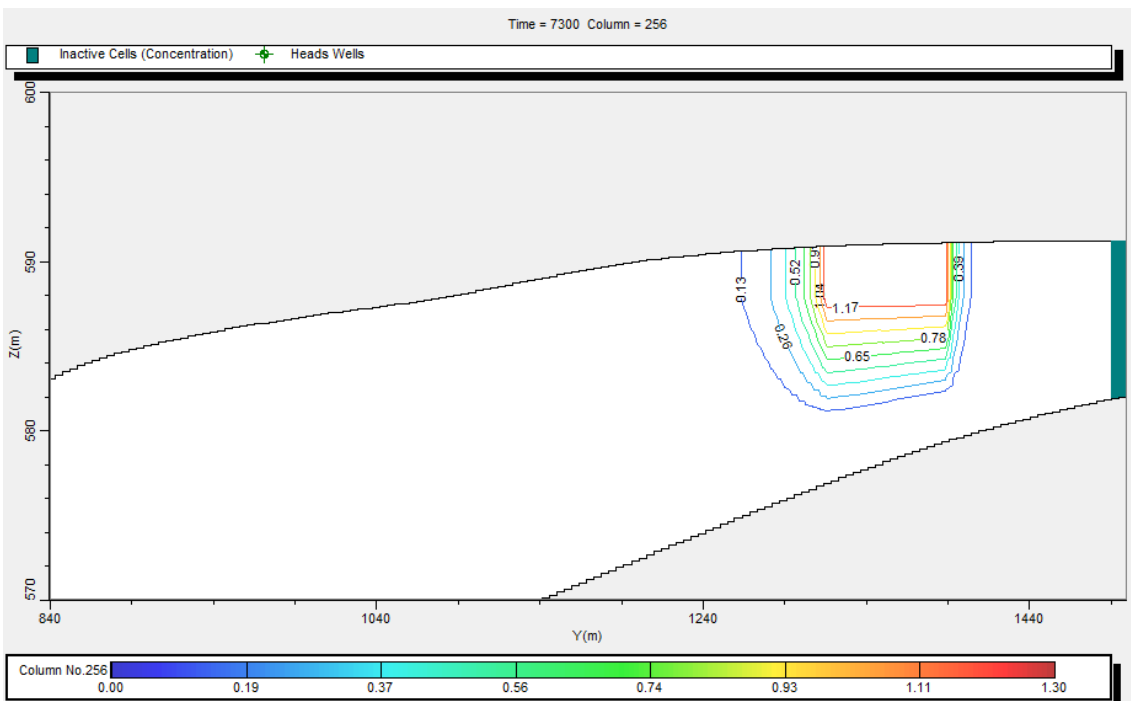


Figura A.92 Seção do cenário 8d, $t=7300$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

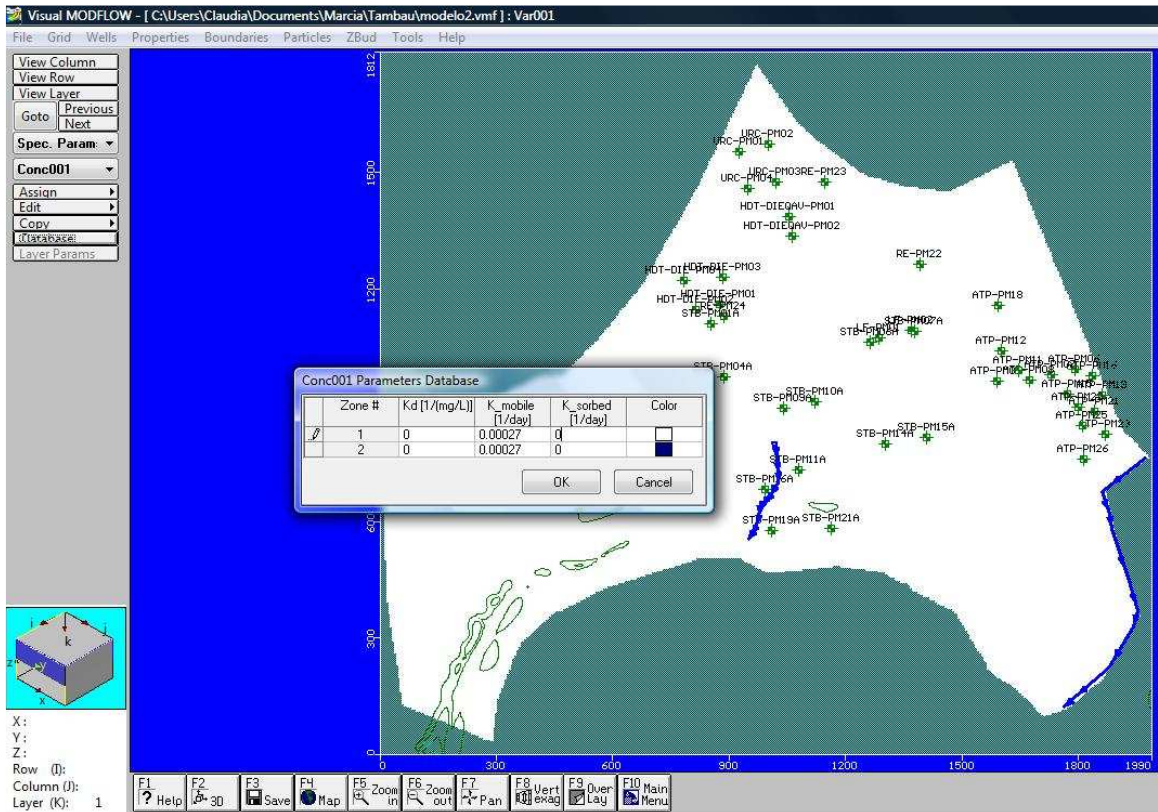


Figura A.93 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 9.

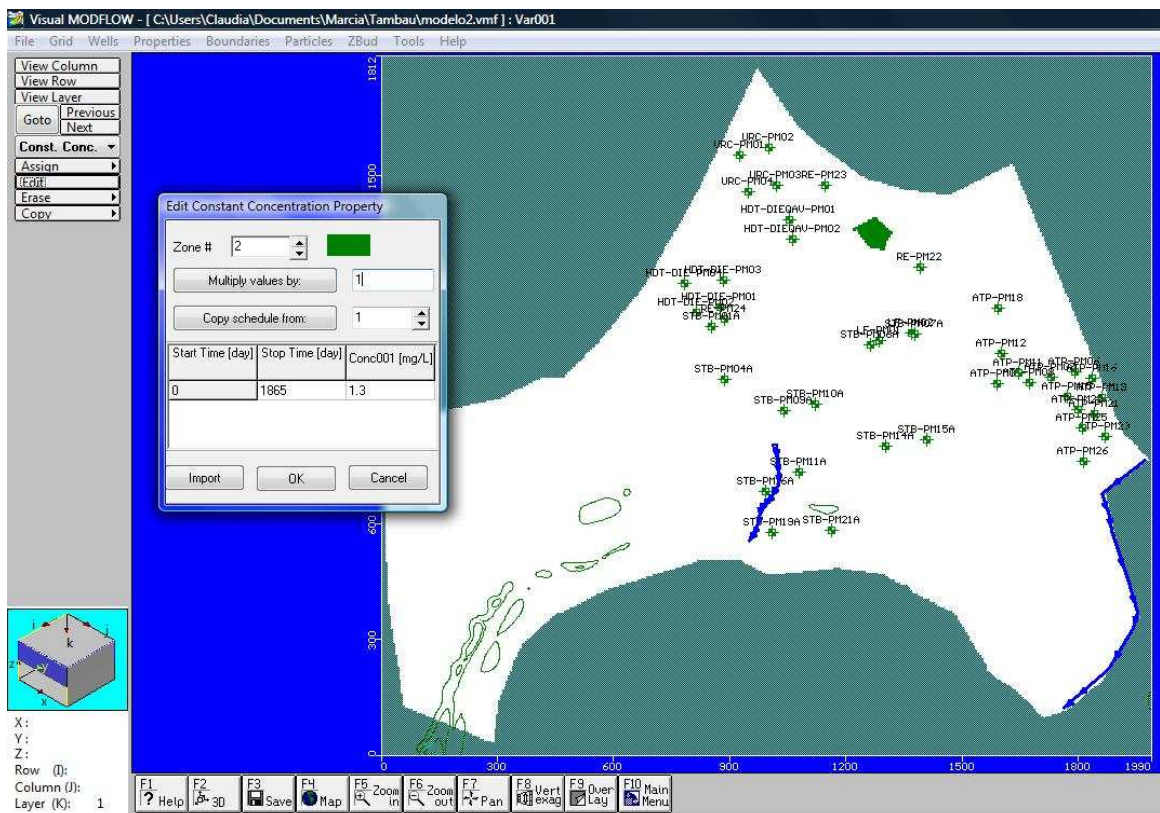


Figura A.94 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 9a.

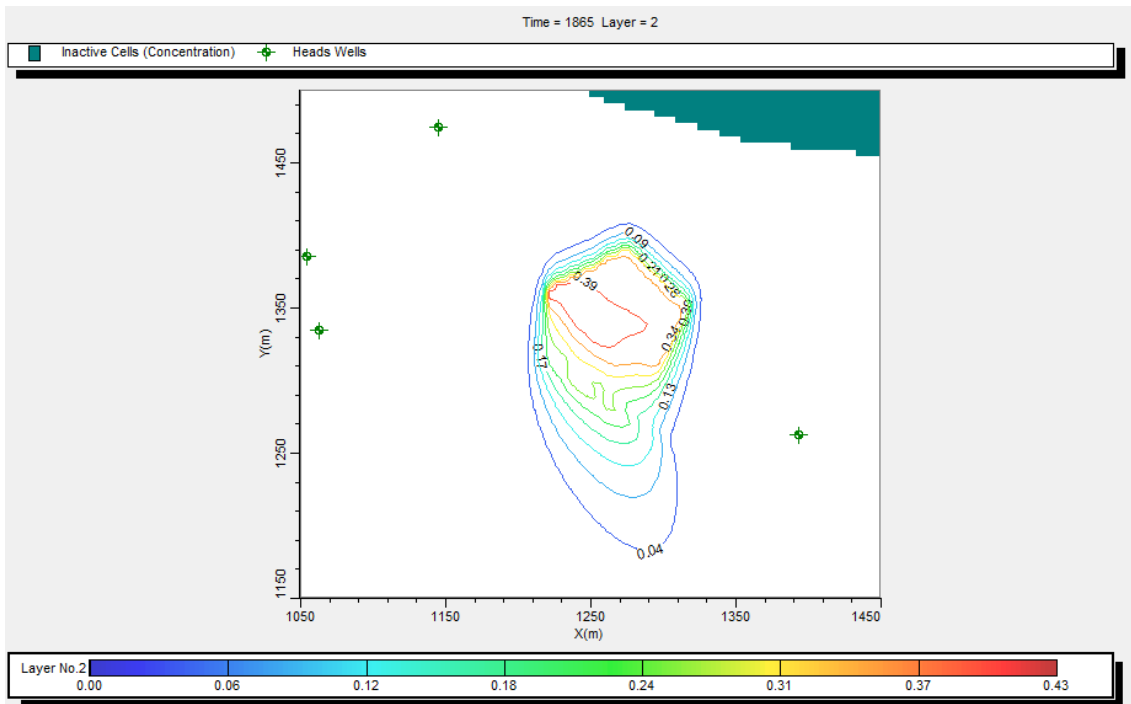


Figura A.95 Cenário 9a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

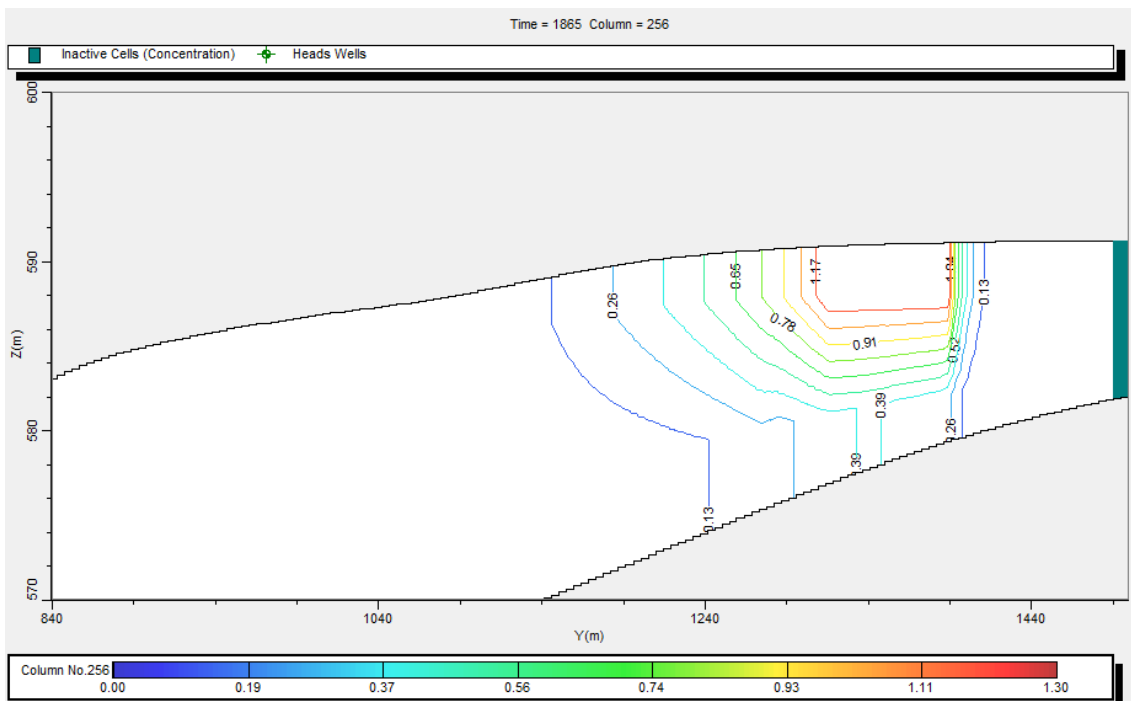


Figura A.96 Seção do cenário 9a, $t=1865$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

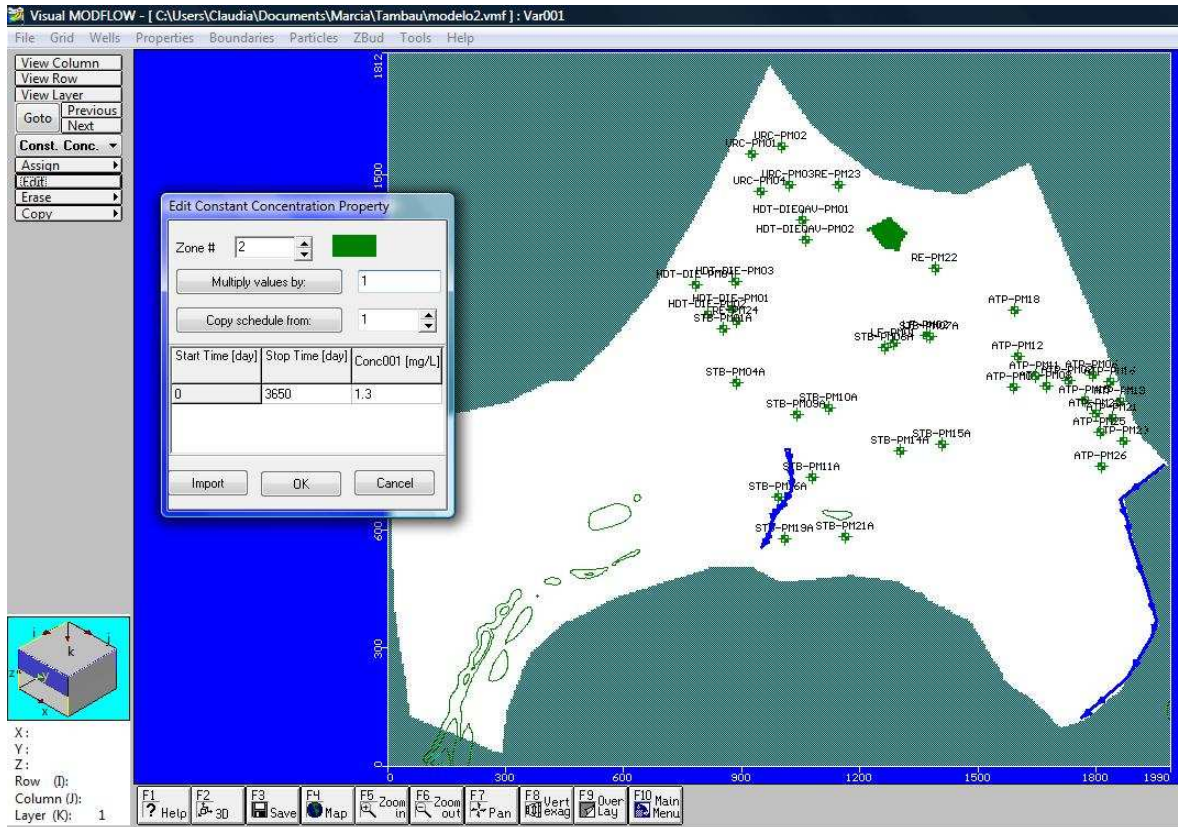


Figura A.97 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 9b.

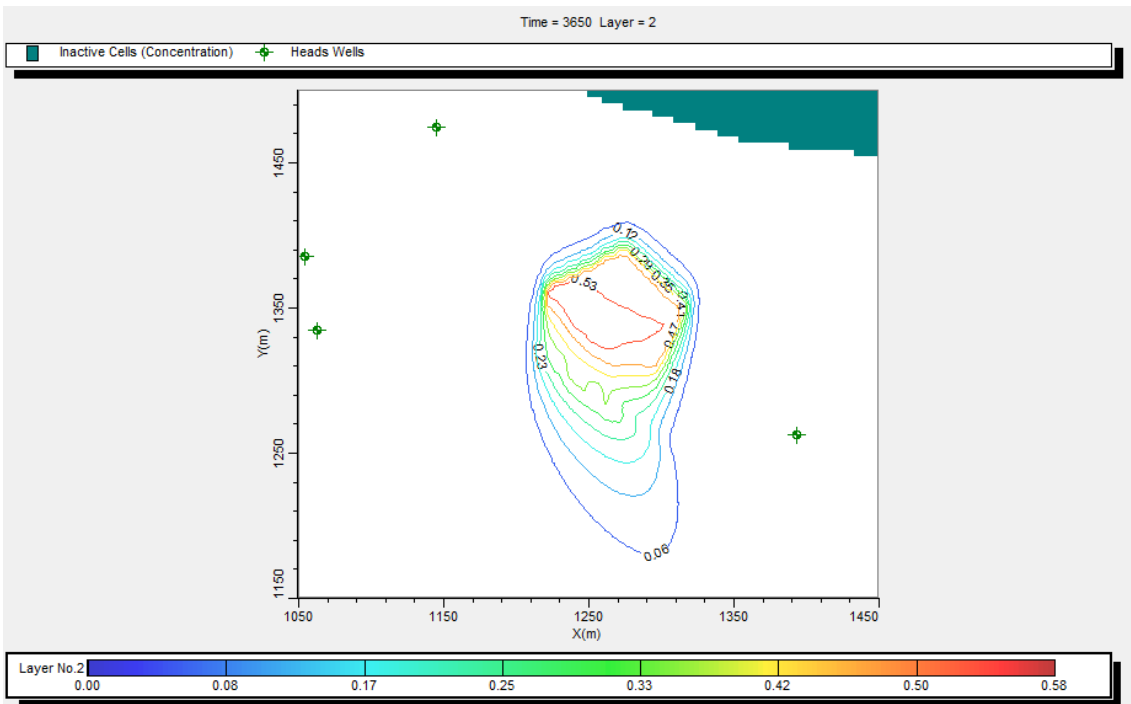


Figura A.98 Cenário 9b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

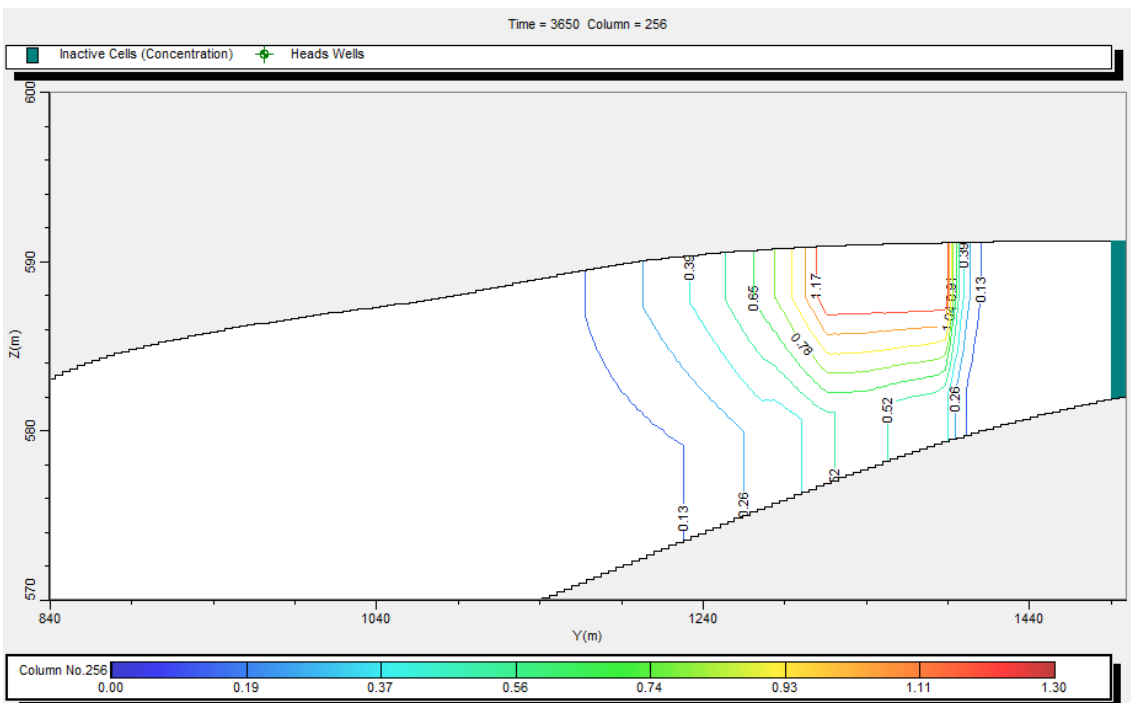


Figura A.99 Seção do cenário 9b, $t=3650$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

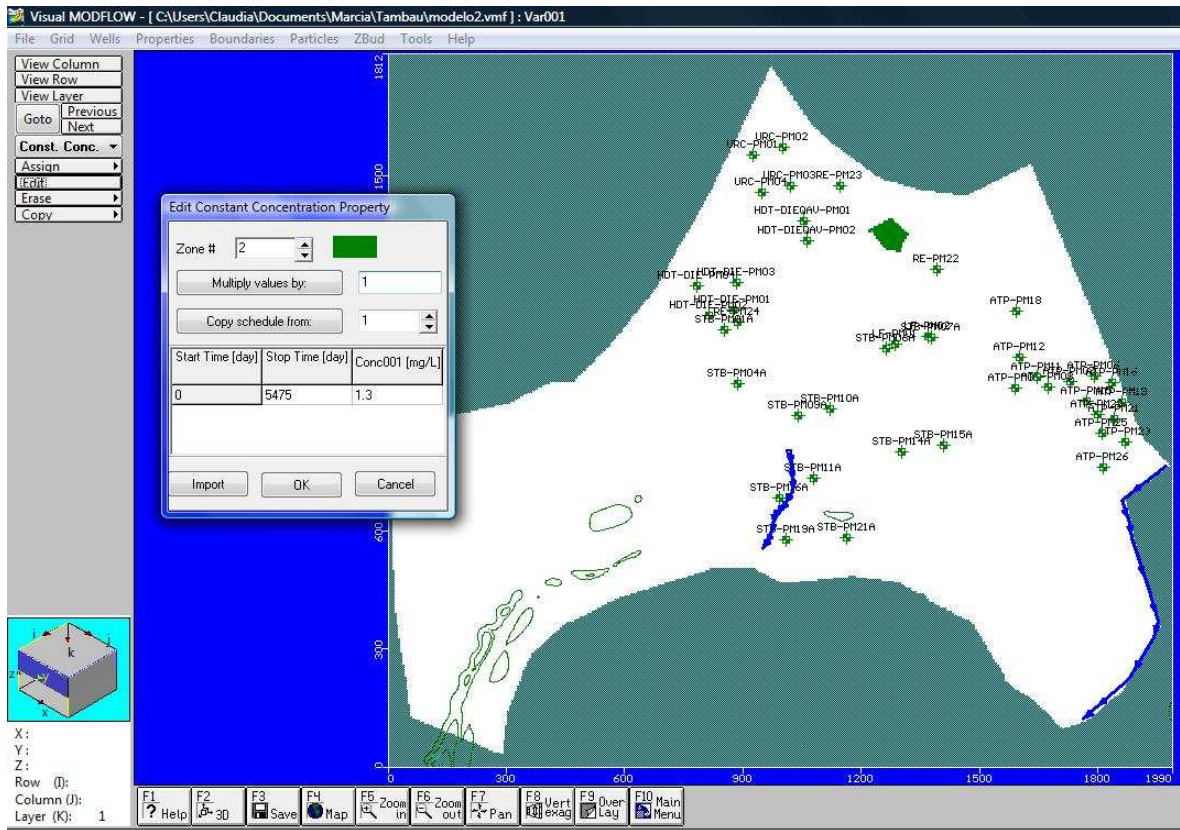


Figura A.100 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 9c.

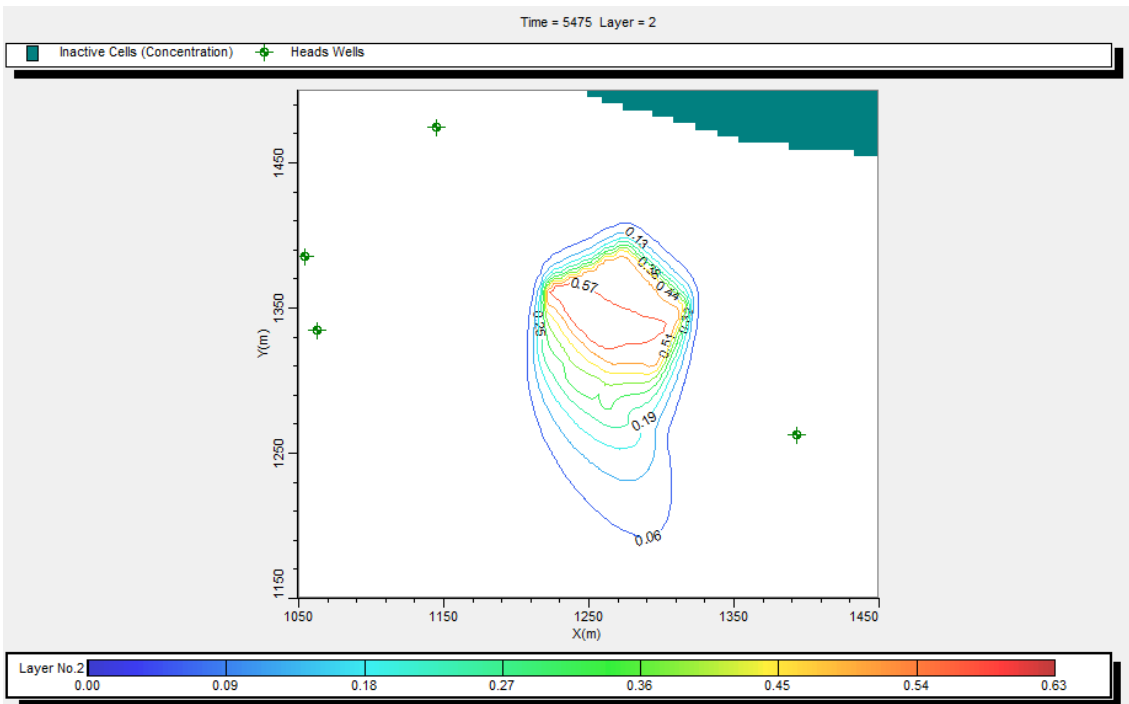


Figura A.101 Cenário 9c, $t = 5475$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

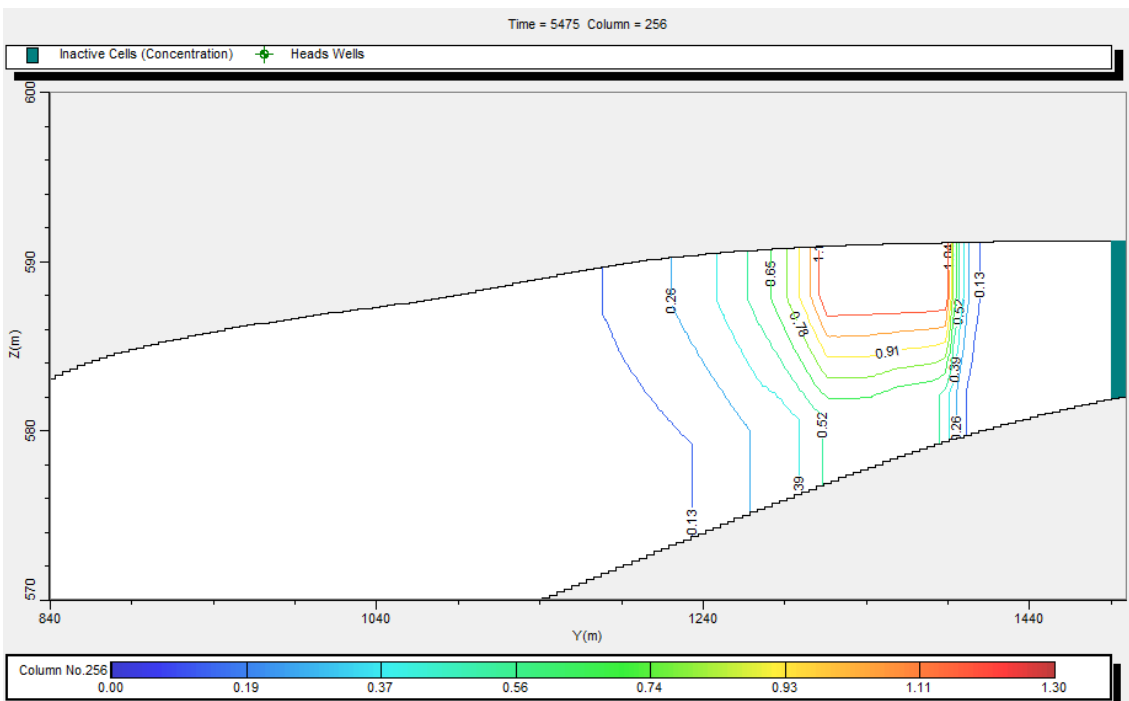


Figura A.102 Seção do cenário 9c, $t=5475$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

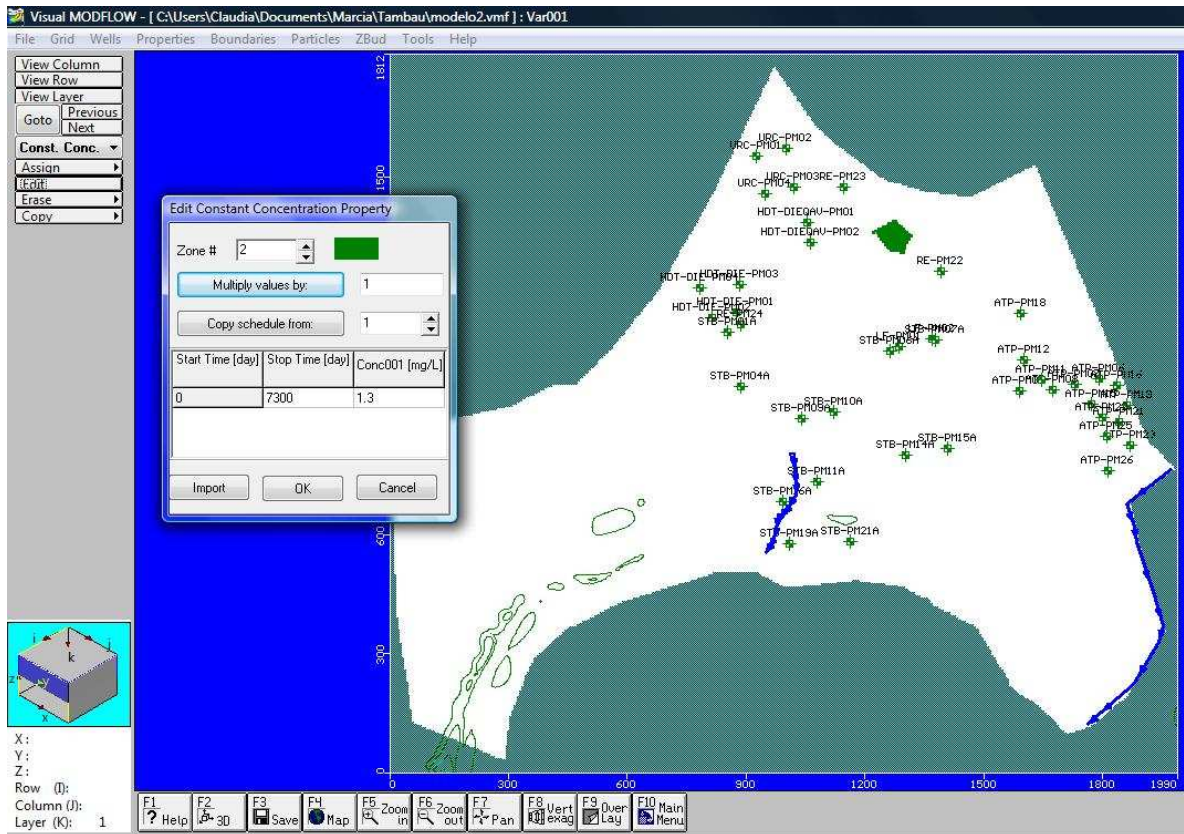


Figura A.103 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 9d.

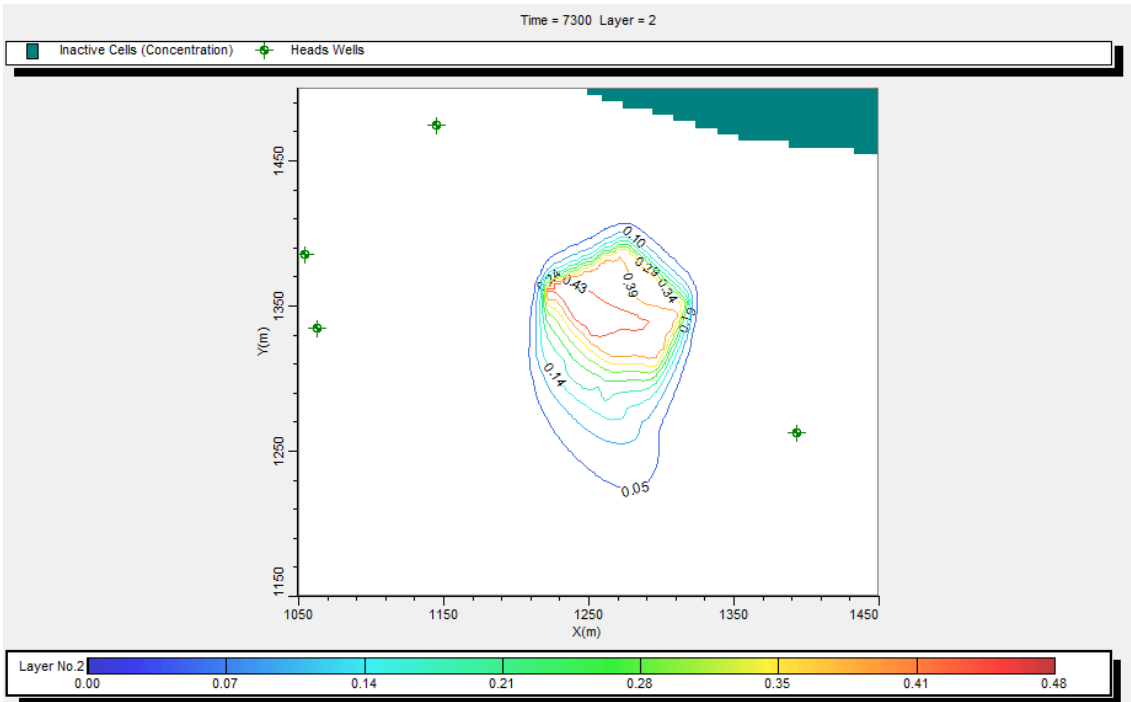


Figura A.104 Cenário 9d, $t = 7300$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, sem sorção e com biodegradação.

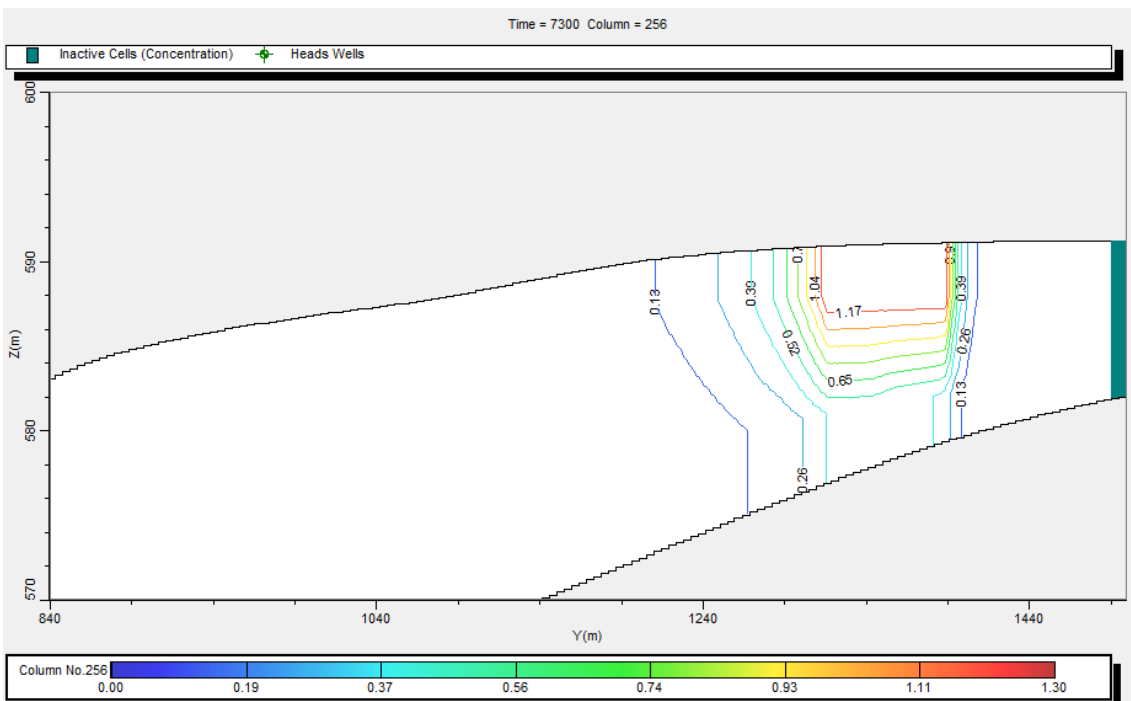


Figura A.105 Seção do cenário 9d, $t=7300$ dias, sem sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 4

CENÁRIOS COM SORÇÃO E COM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIOS 10, 11, 12 e 13)

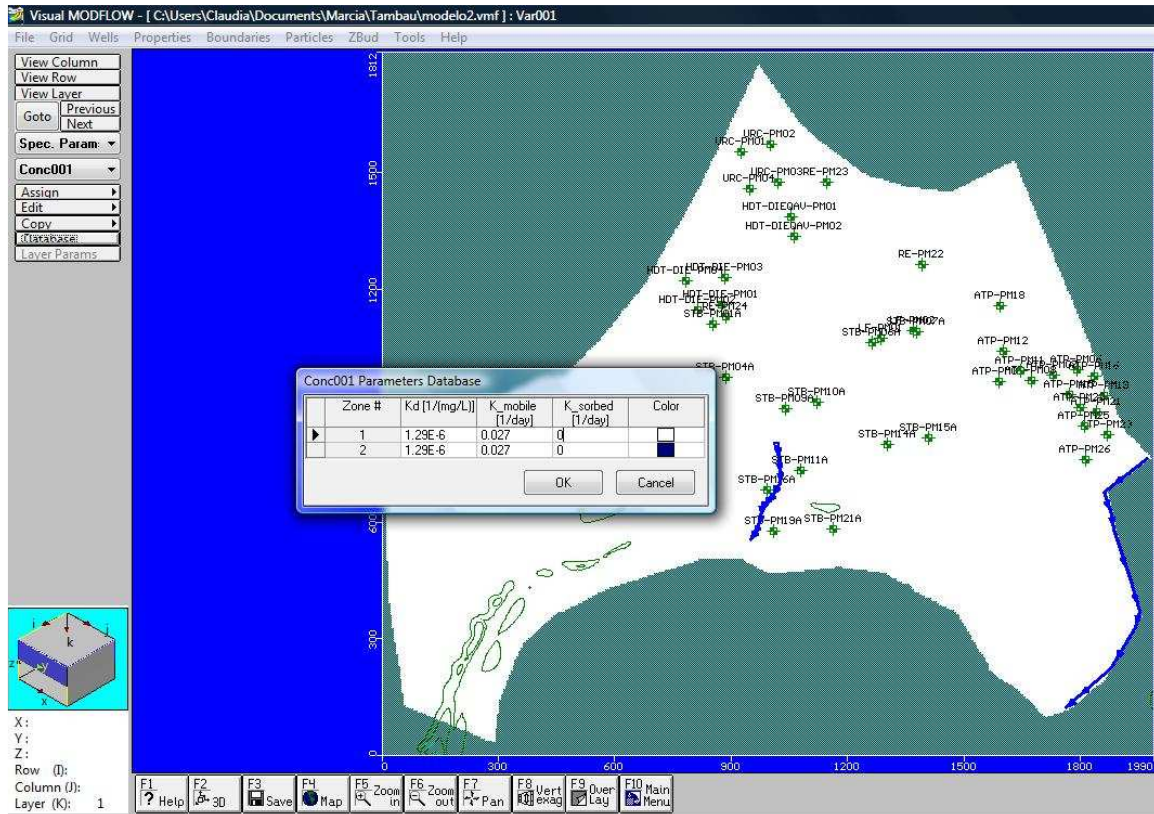


Figura A.106 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 10.

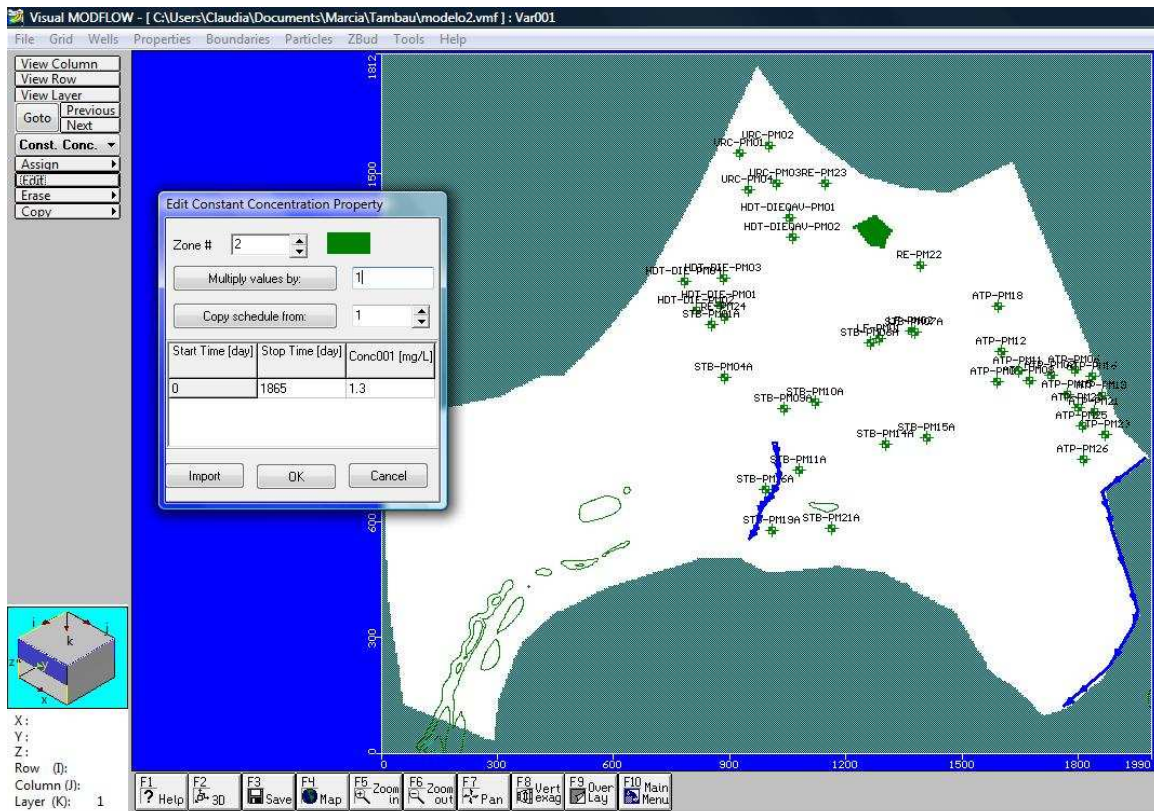


Figura A.107 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 10a.

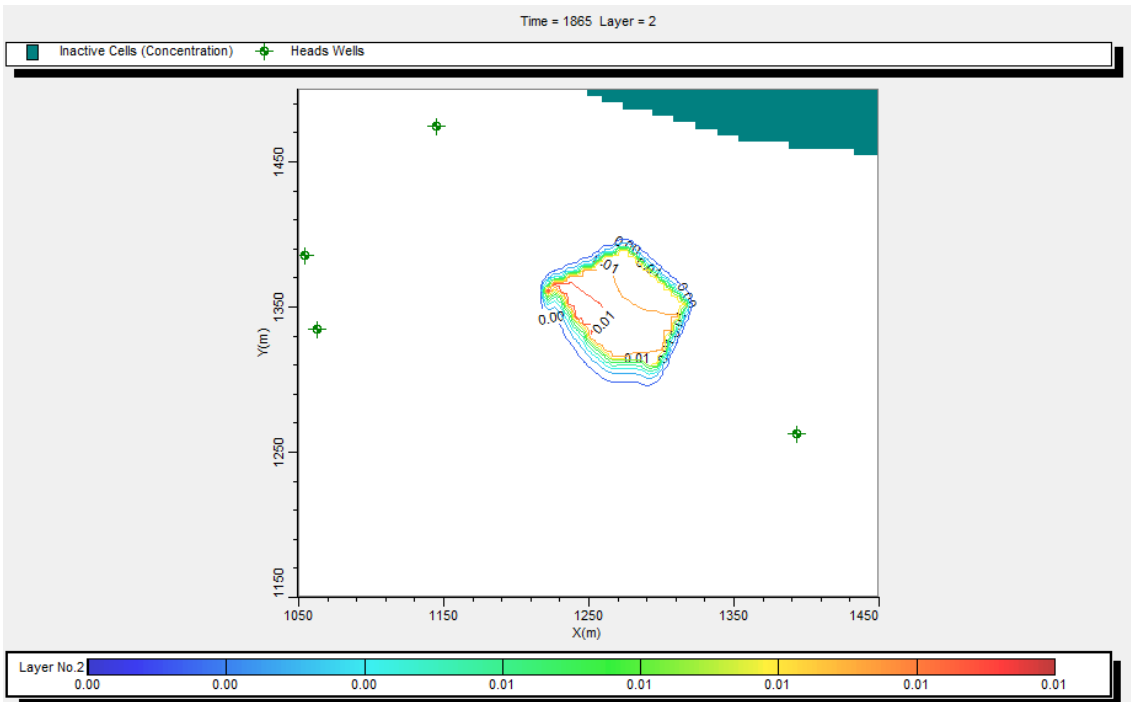


Figura A.108 Cenário 10a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

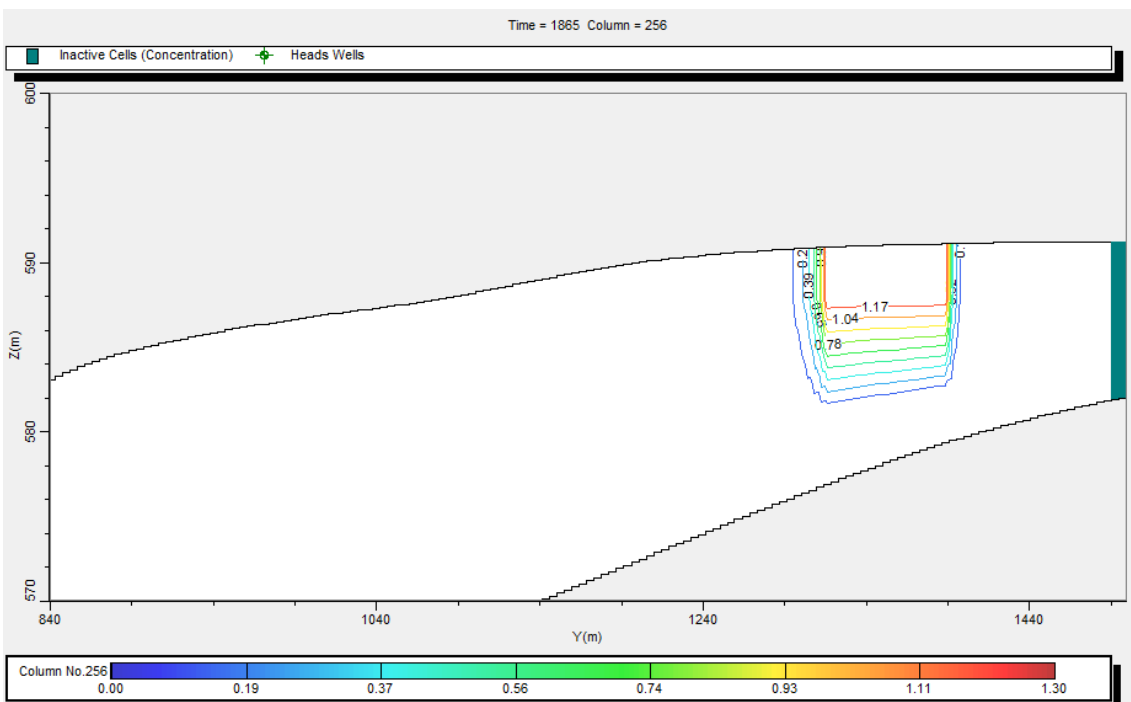


Figura A.109 Seção do cenário 10a, t=1865 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

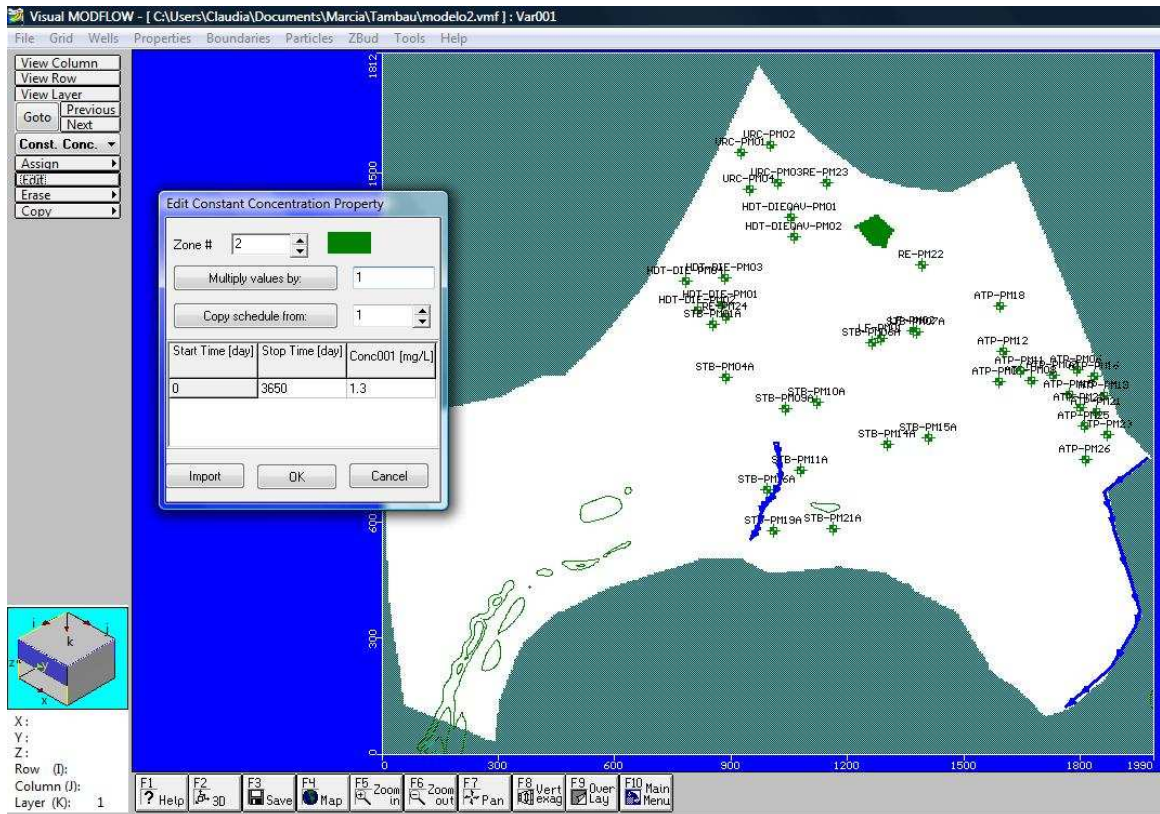


Figura A.110 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 10b.

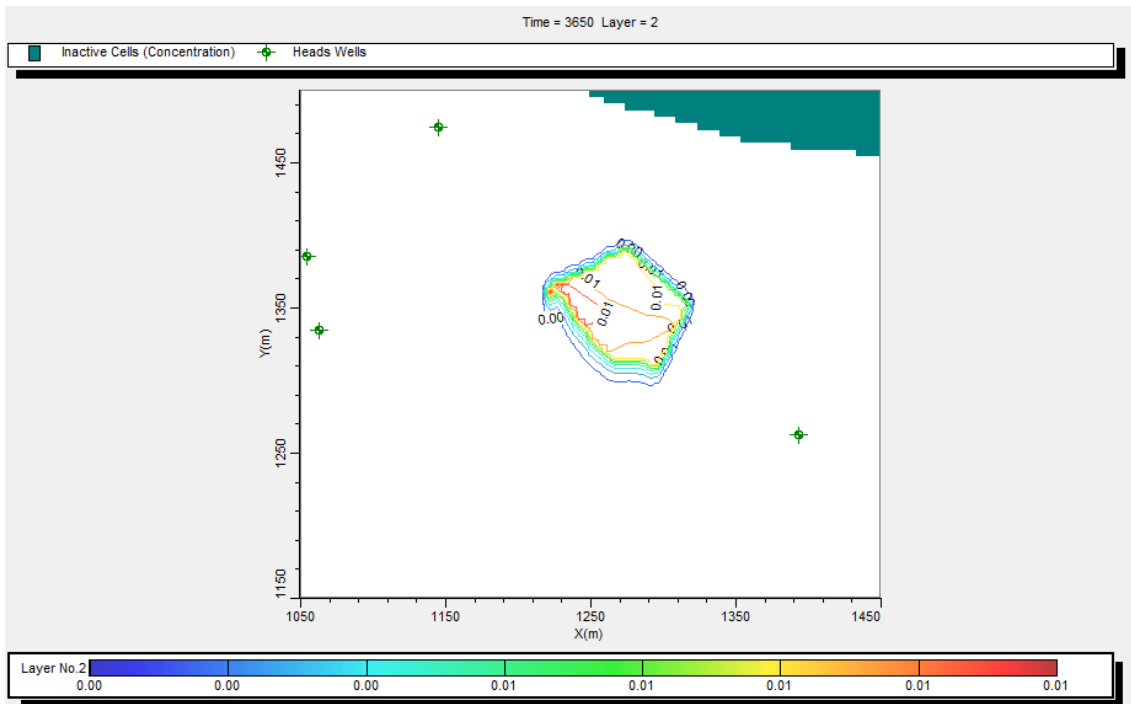


Figura A.111 Cenário 10b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

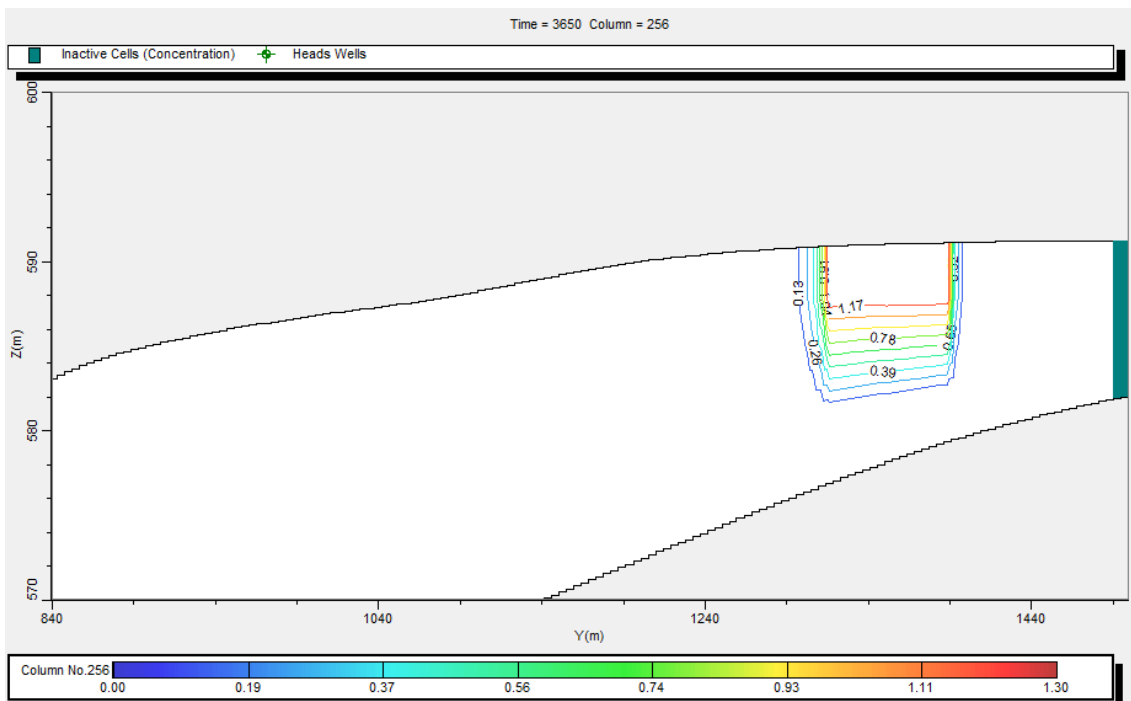


Figura A.112 Seção do cenário 10b, $t = 3650$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

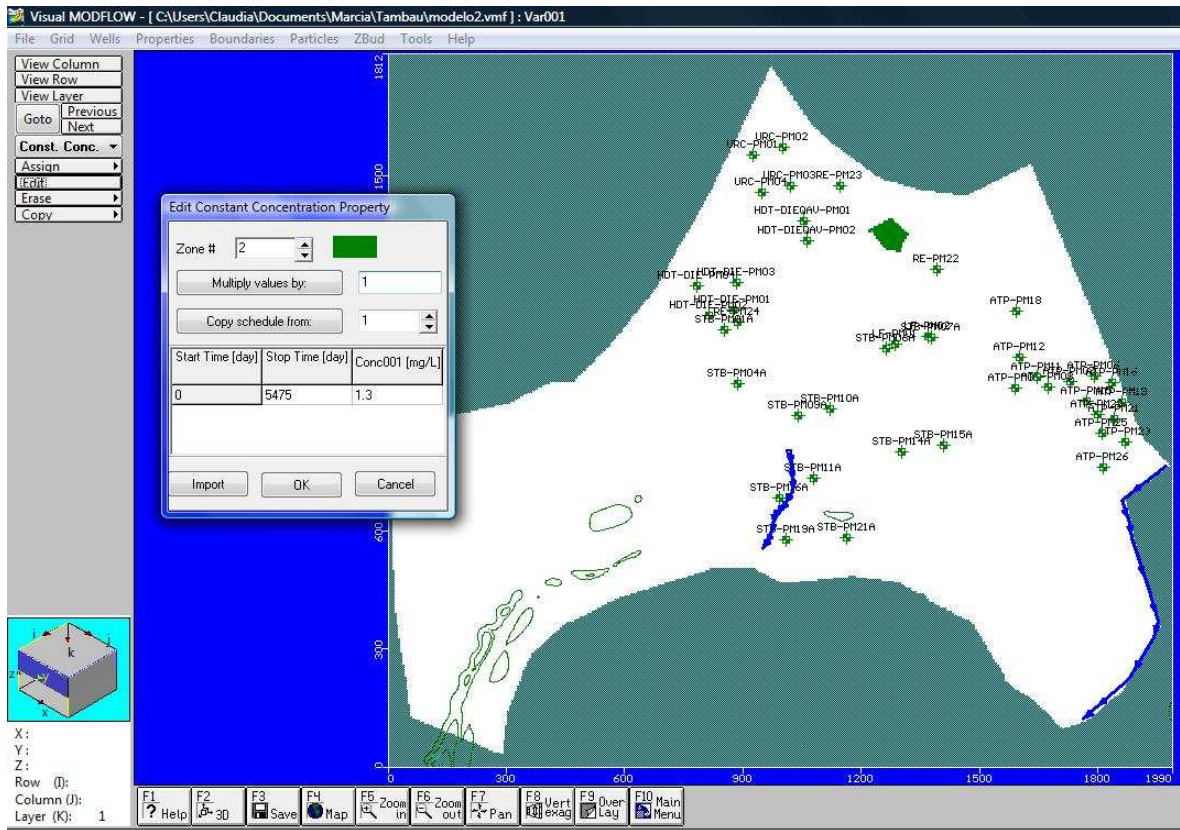


Figura A.113 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 10c.

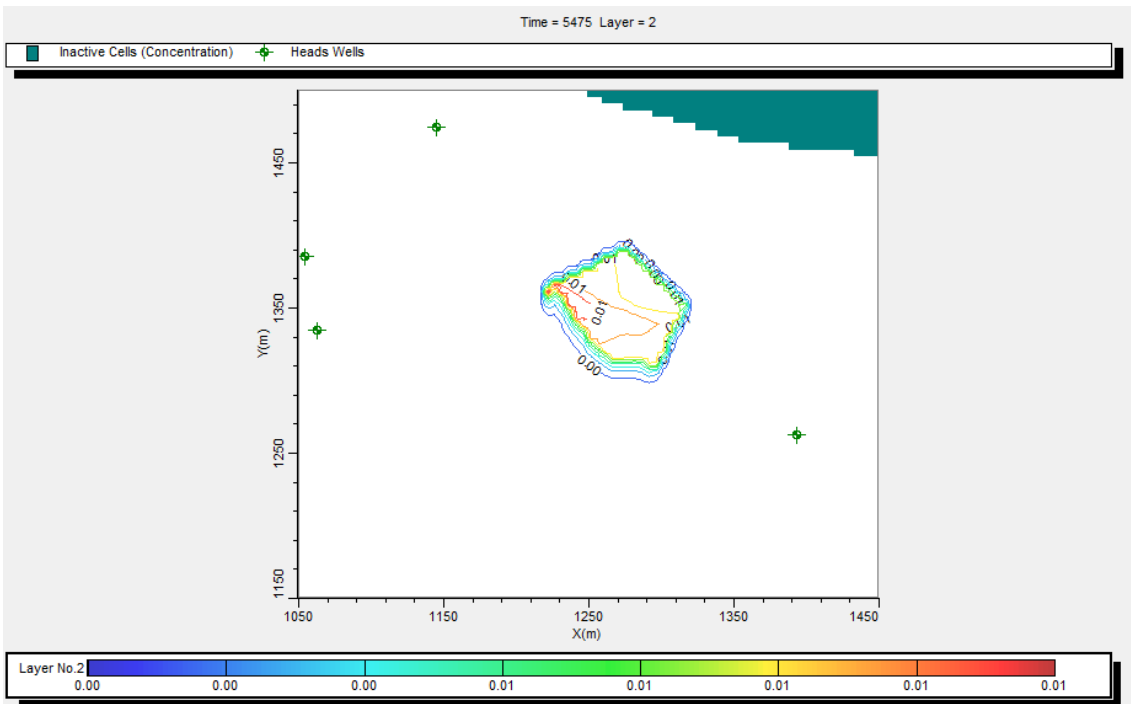


Figura A.114 Cenário 10c, t= 4875 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

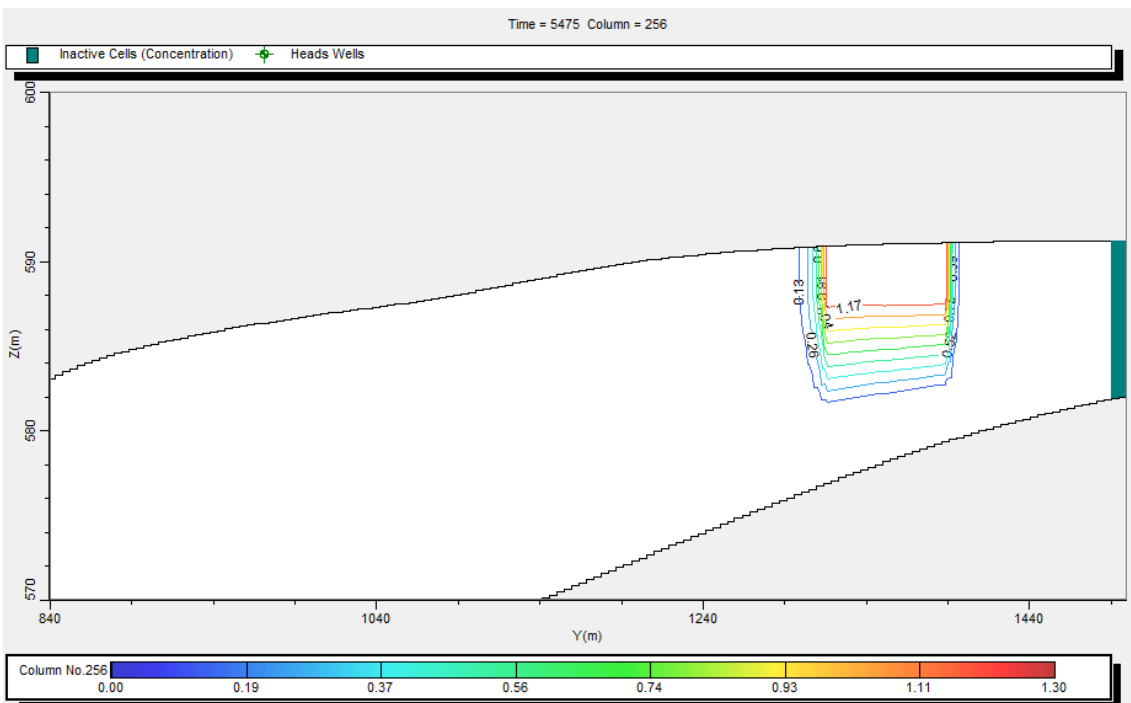


Figura A.115 Seção do cenário 10c, t=4875 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

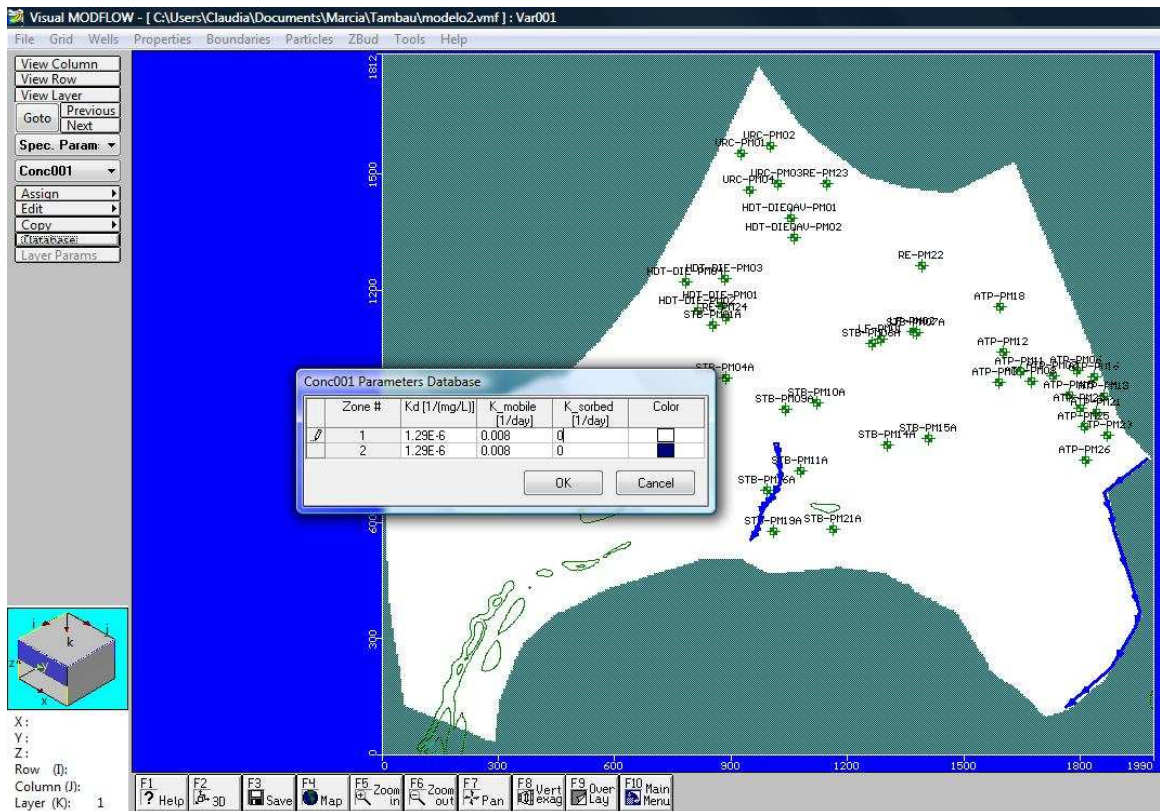


Figura A.116 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 11.

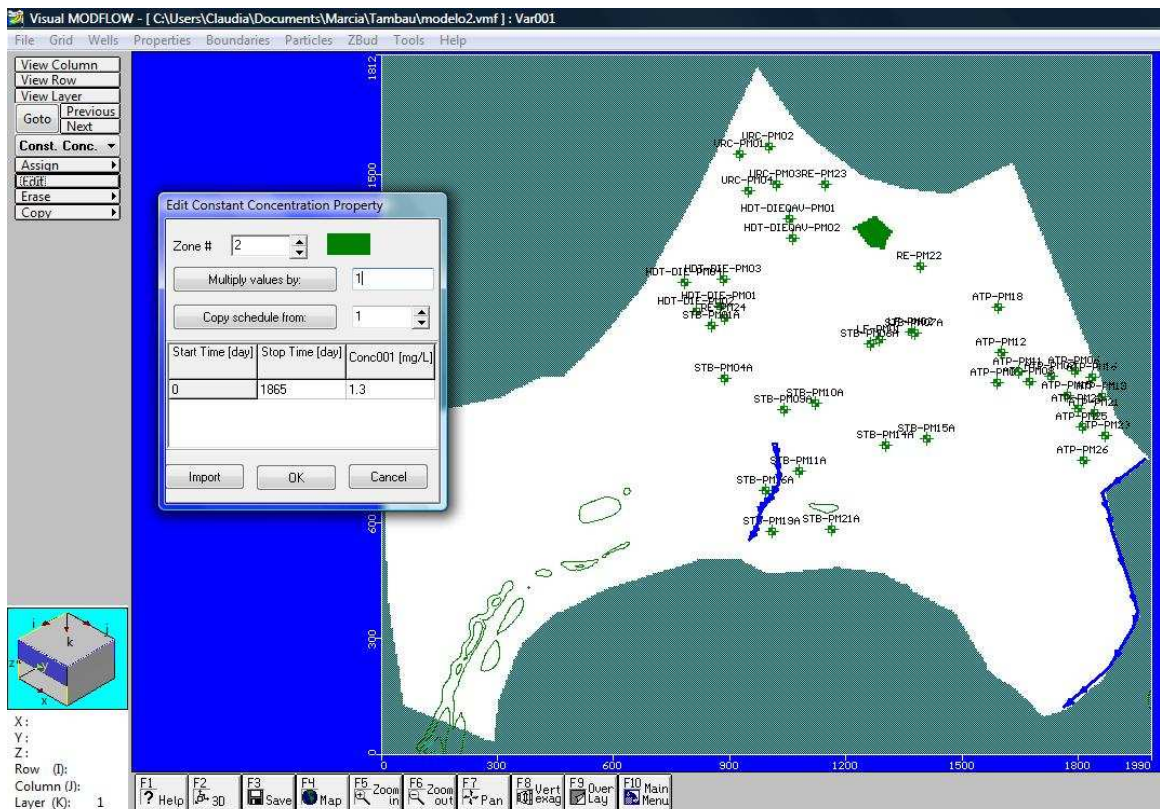


Figura A.117 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 11a.

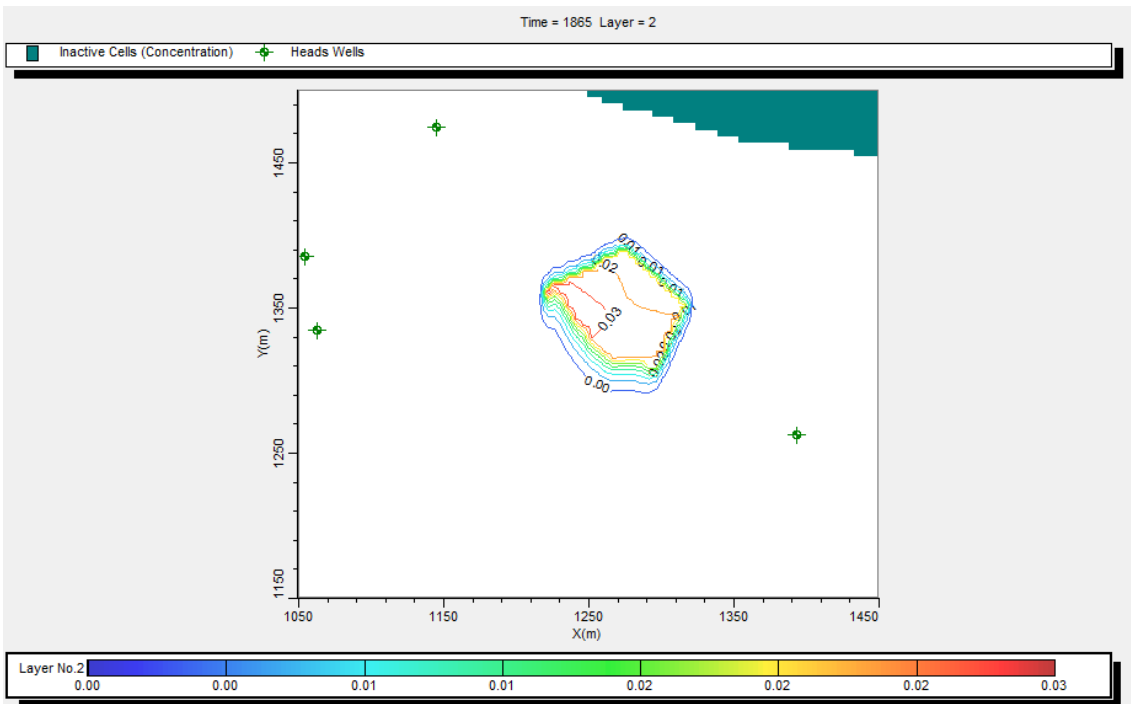


Figura A.118 Cenário 11a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

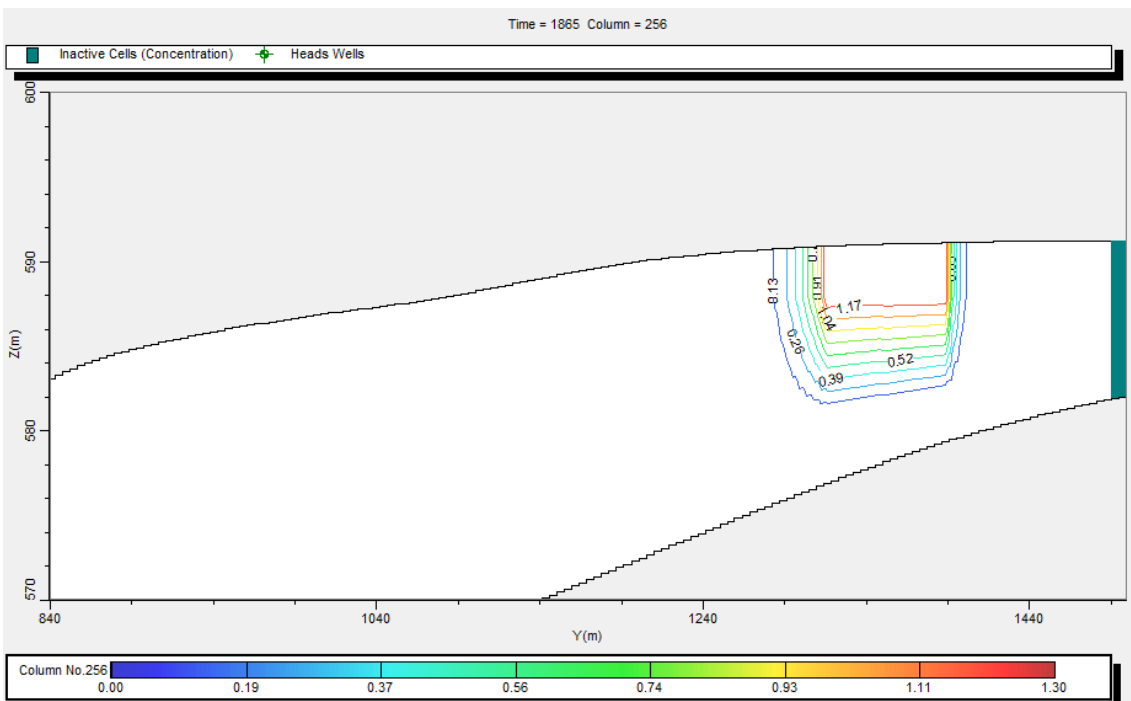


Figura A.119 Seção do cenário 11a, $t=1865$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

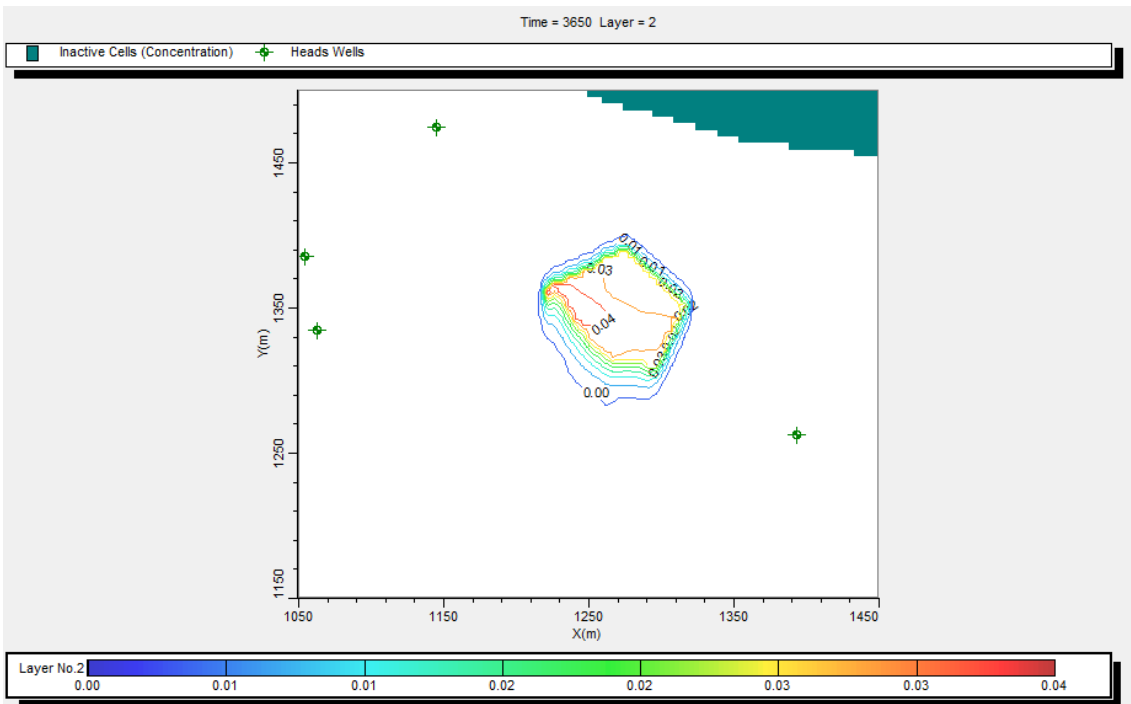


Figura A.121 Cenário 11b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

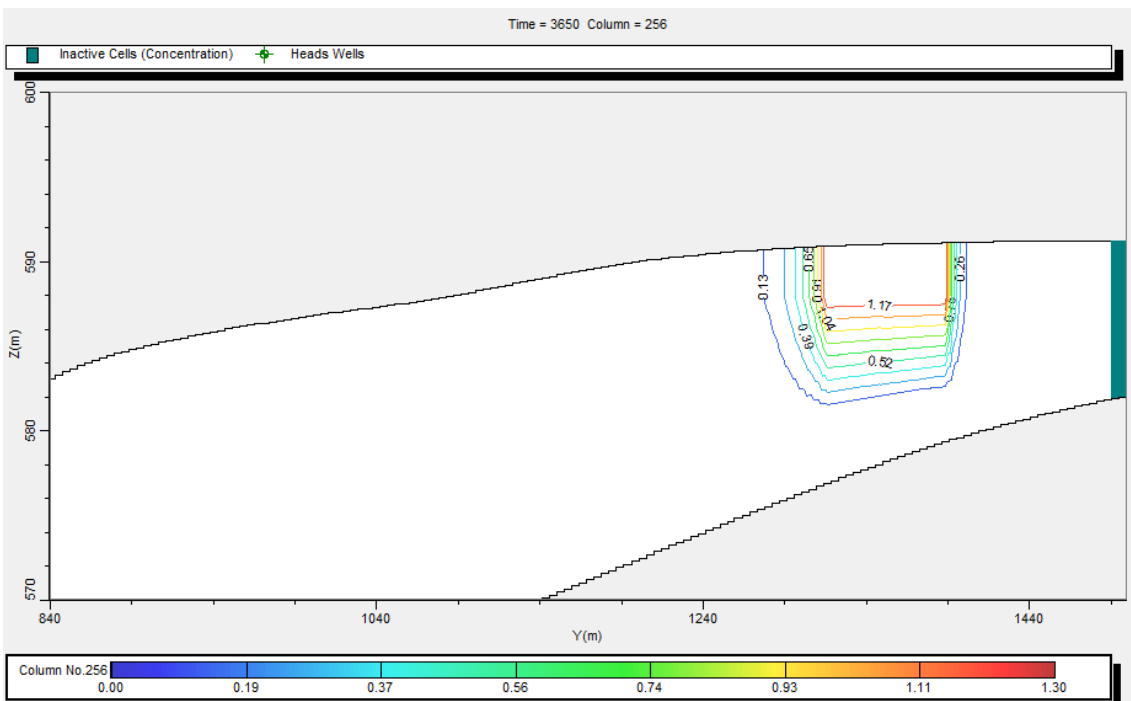


Figura A.122 Seção do cenário 11b, $t=3650$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

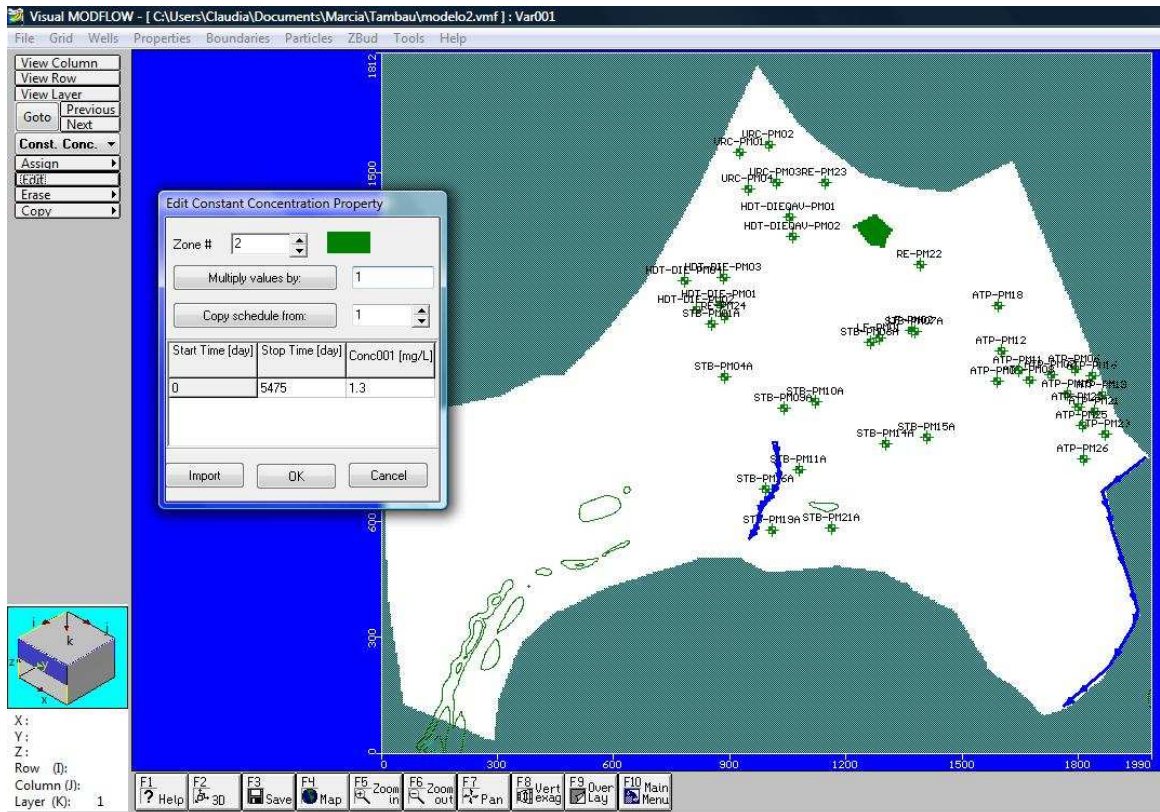


Figura A.123 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 11c.

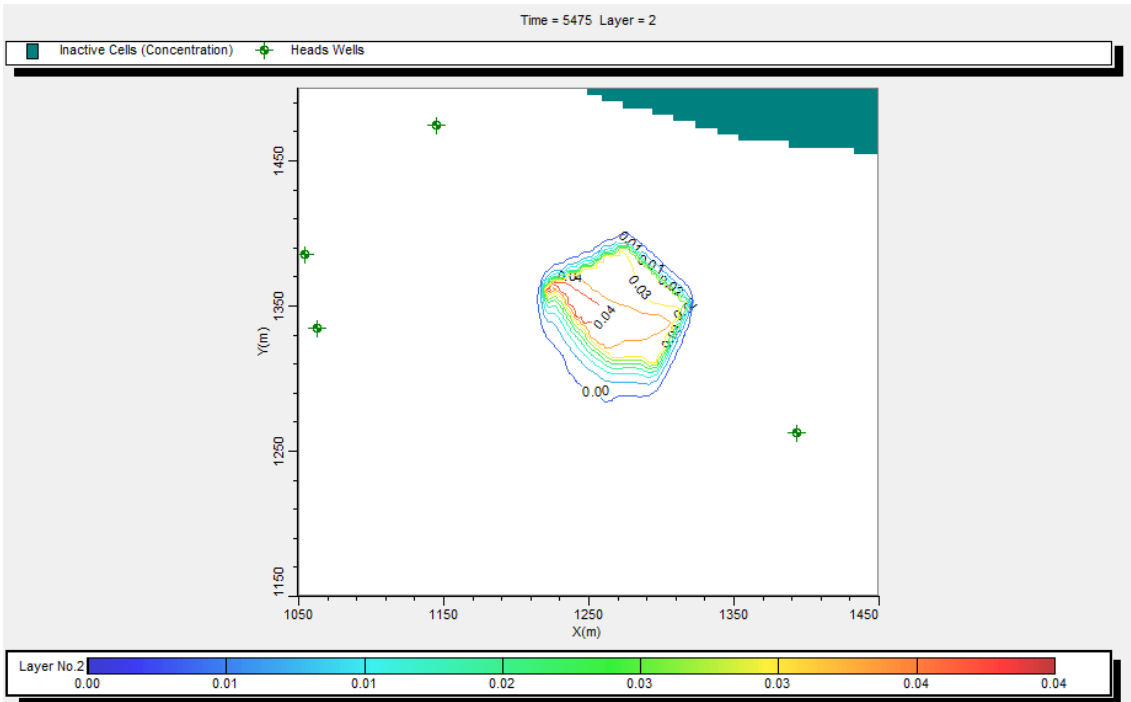


Figura A.124 Cenário 11c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

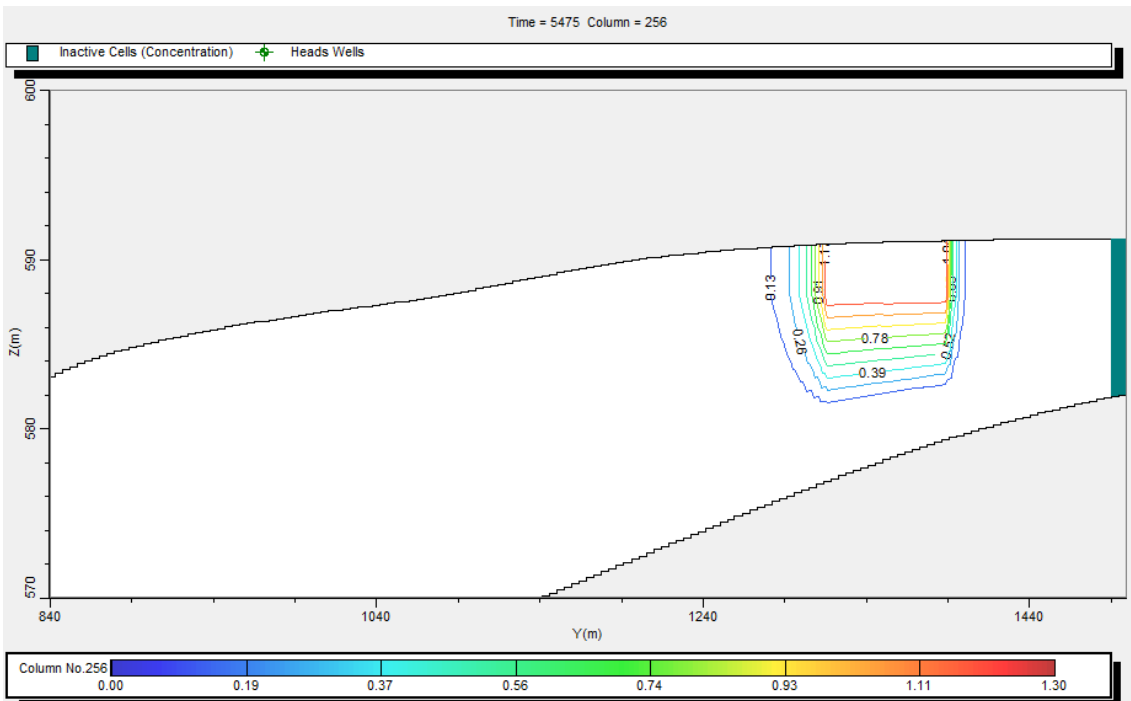


Figura A.125 Seção do cenário 11c, t=5475 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

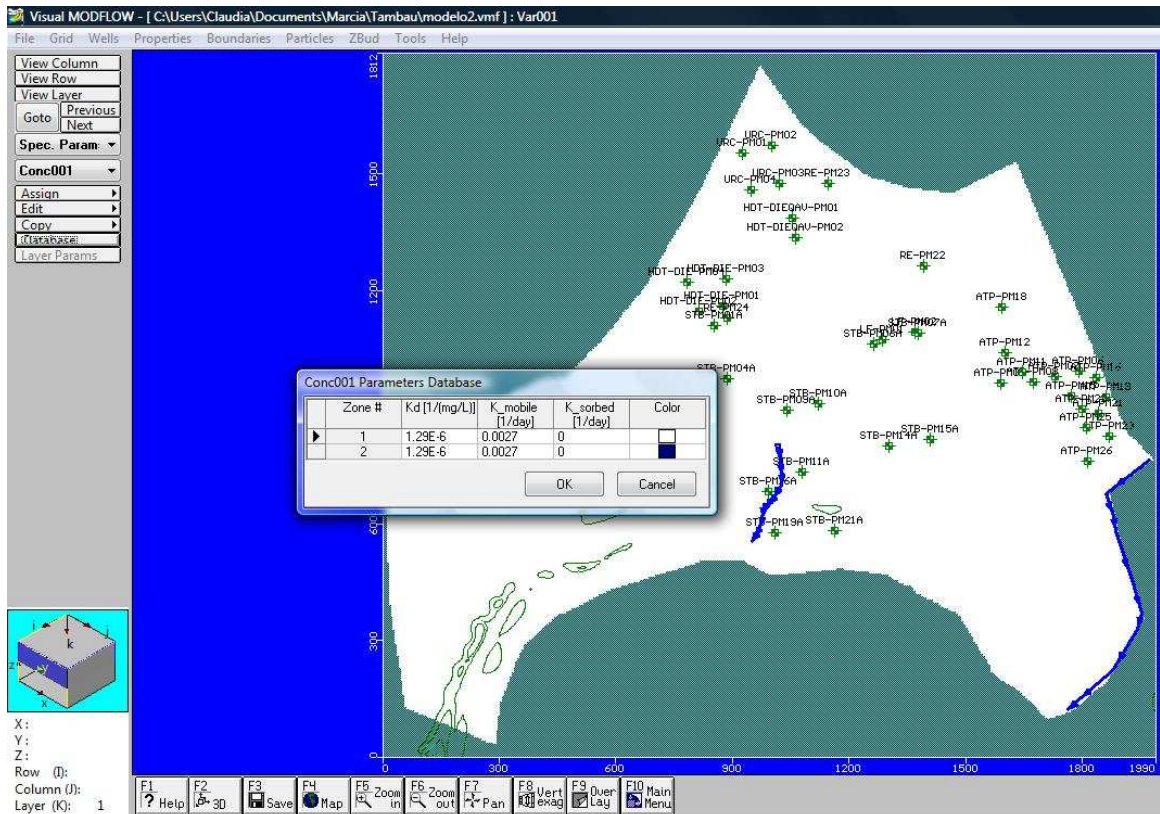


Figura A.126 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 12.

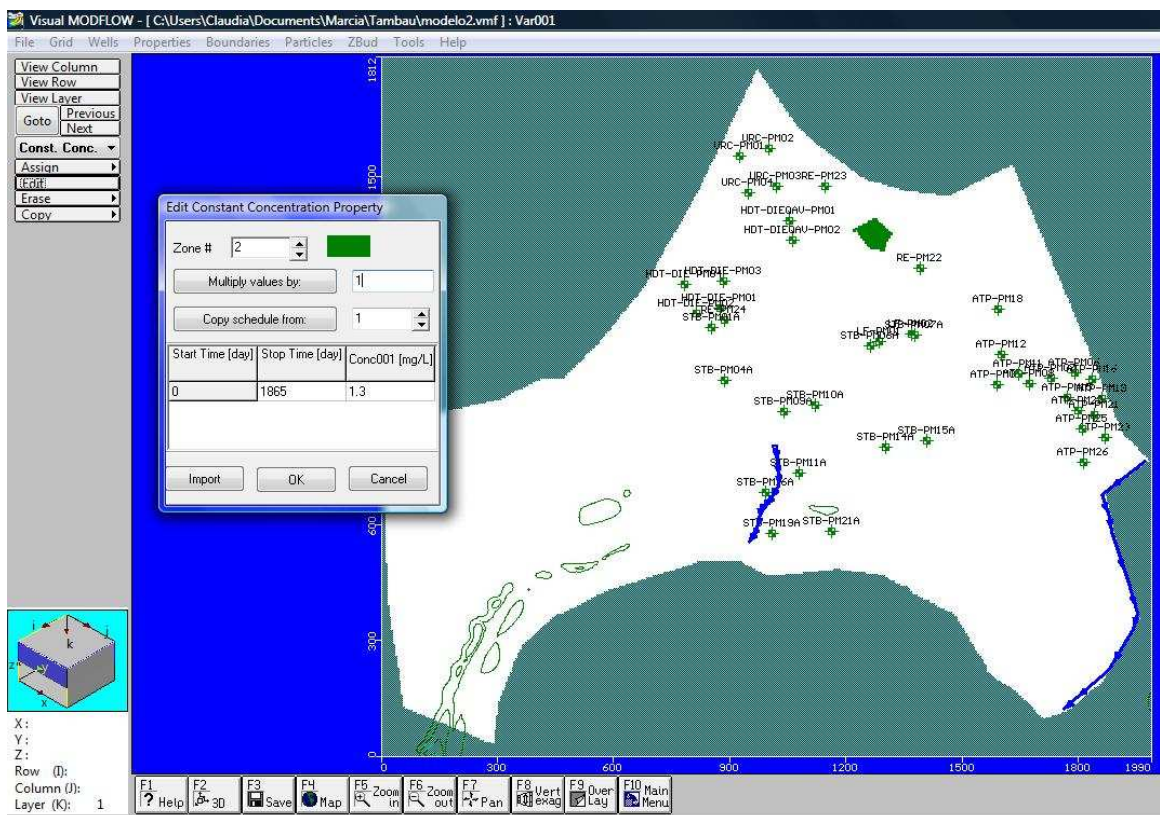


Figura A.127 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 12a.

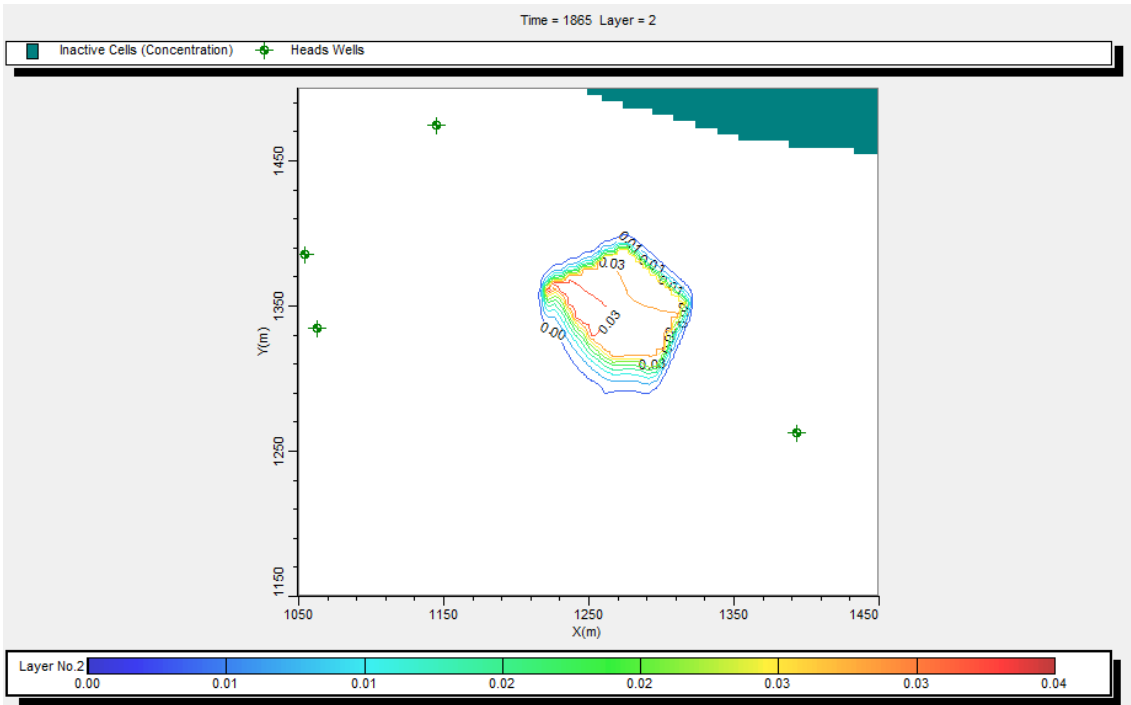


Figura A.128 Cenário 12a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

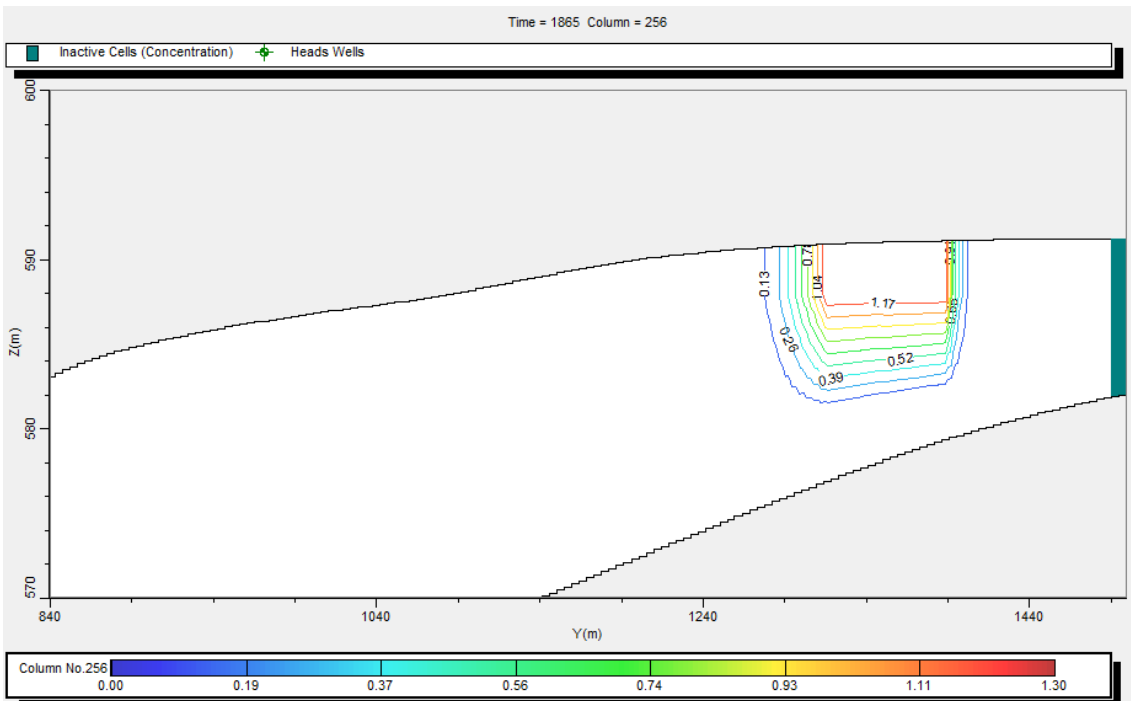


Figura A.129 Seção do cenário 12a, $t=1865$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

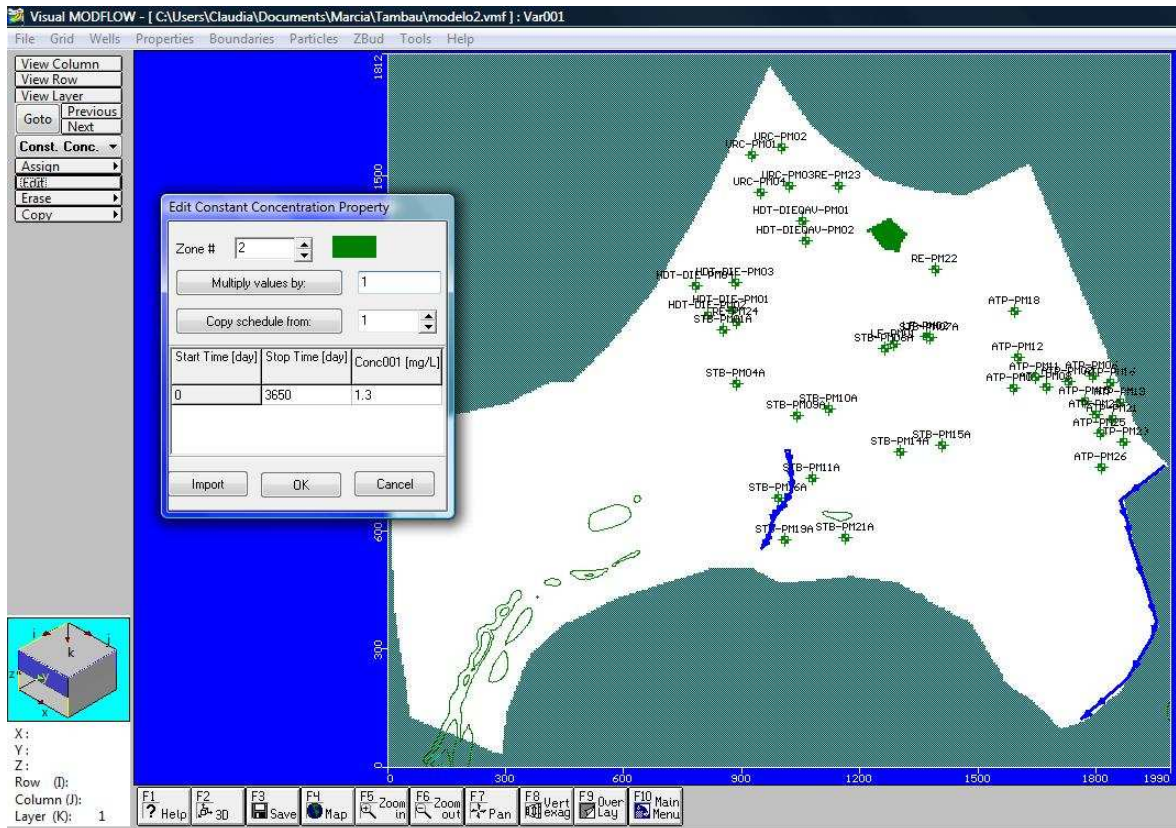


Figura A.130 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 12b.

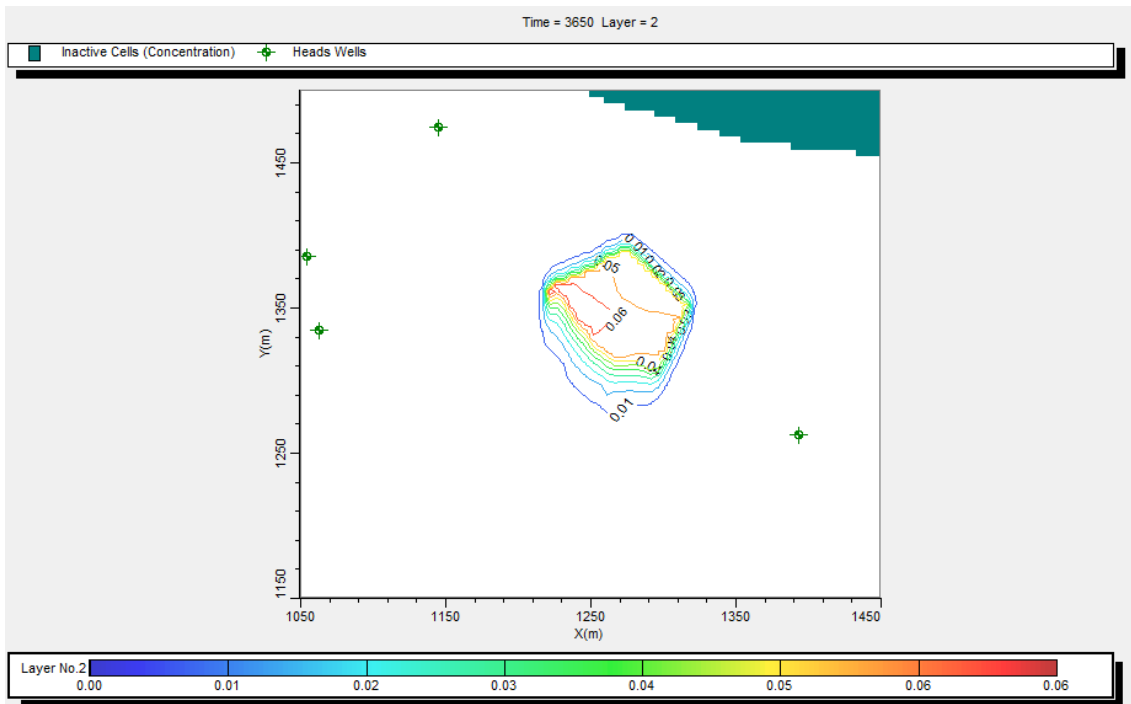


Figura A.131 Cenário 12b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

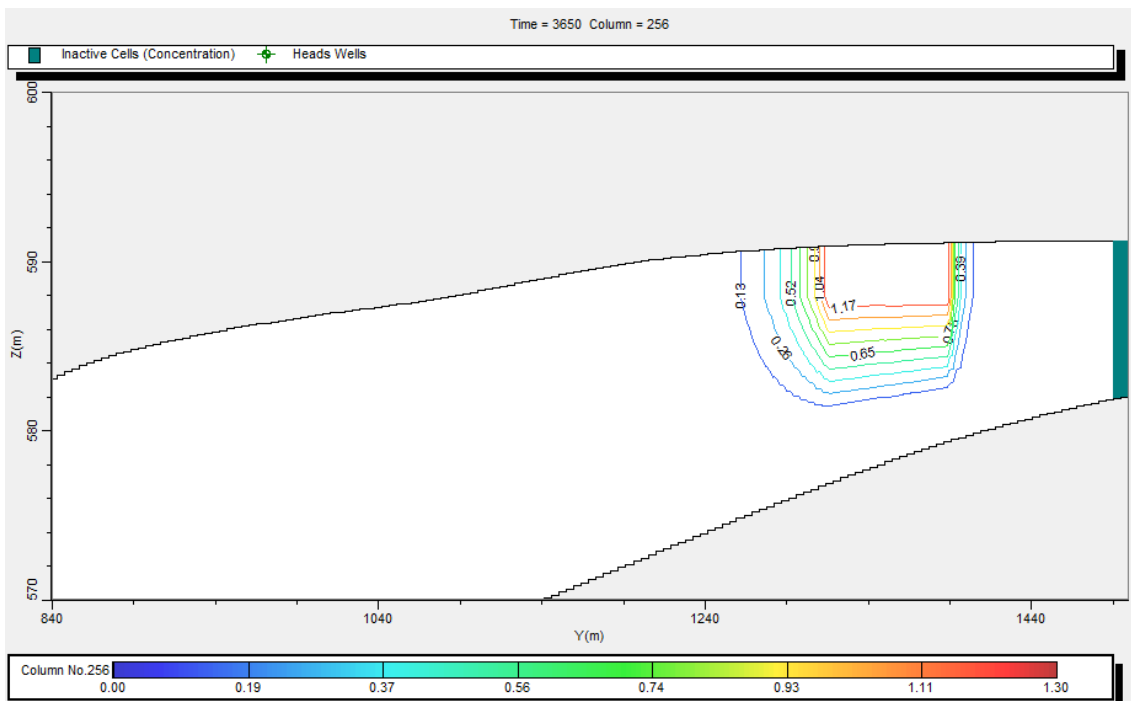


Figura A.132 Seção do cenário 12b, $t = 3650$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

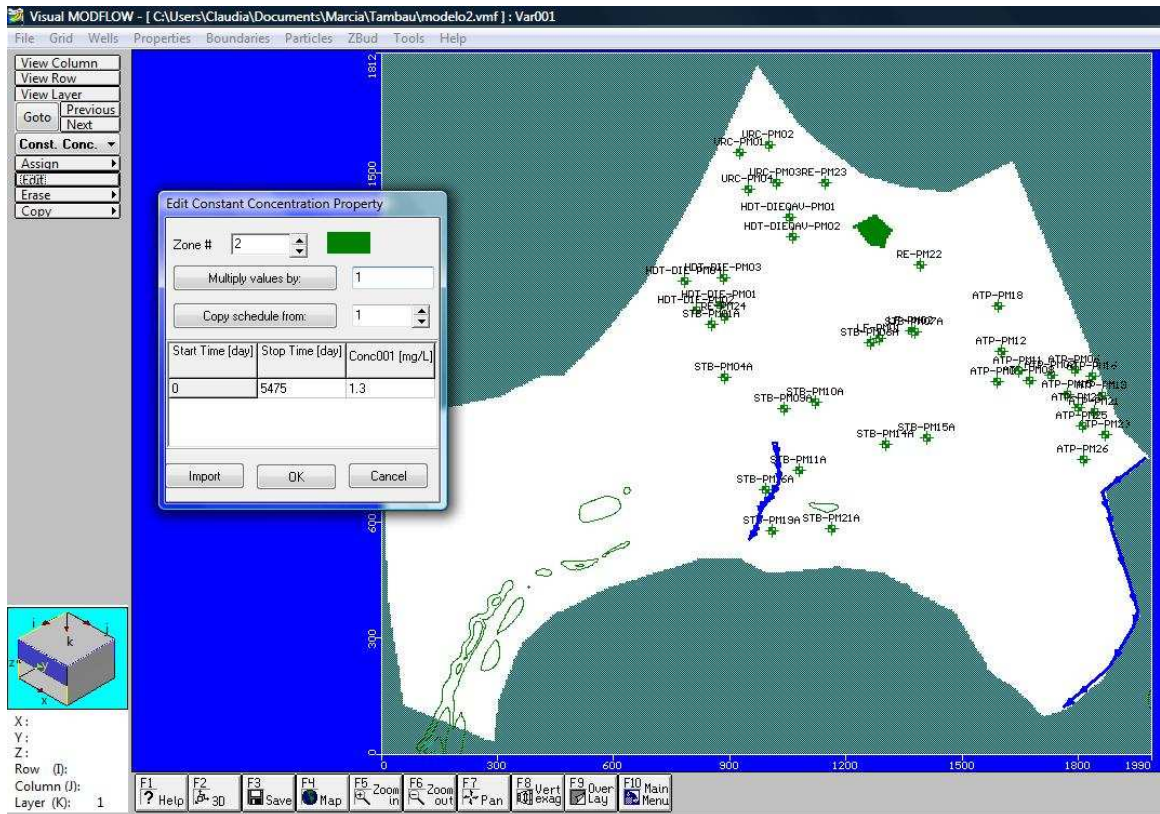


Figura A.133 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 12c.

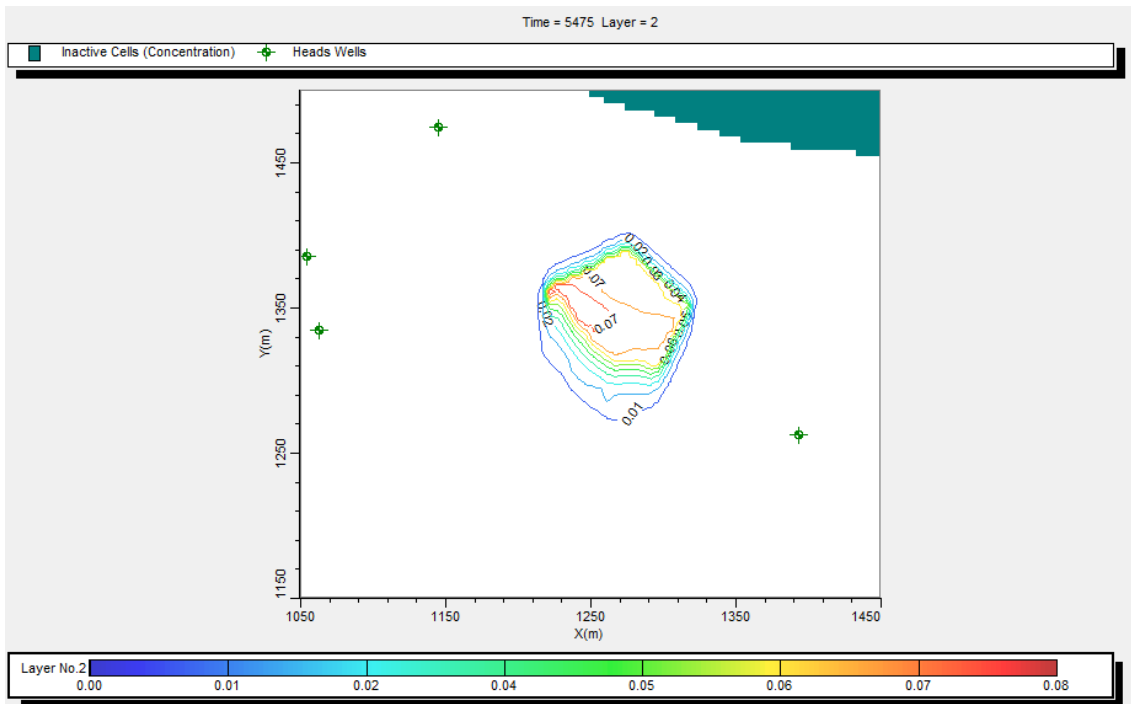


Figura A.134 Cenário 12c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

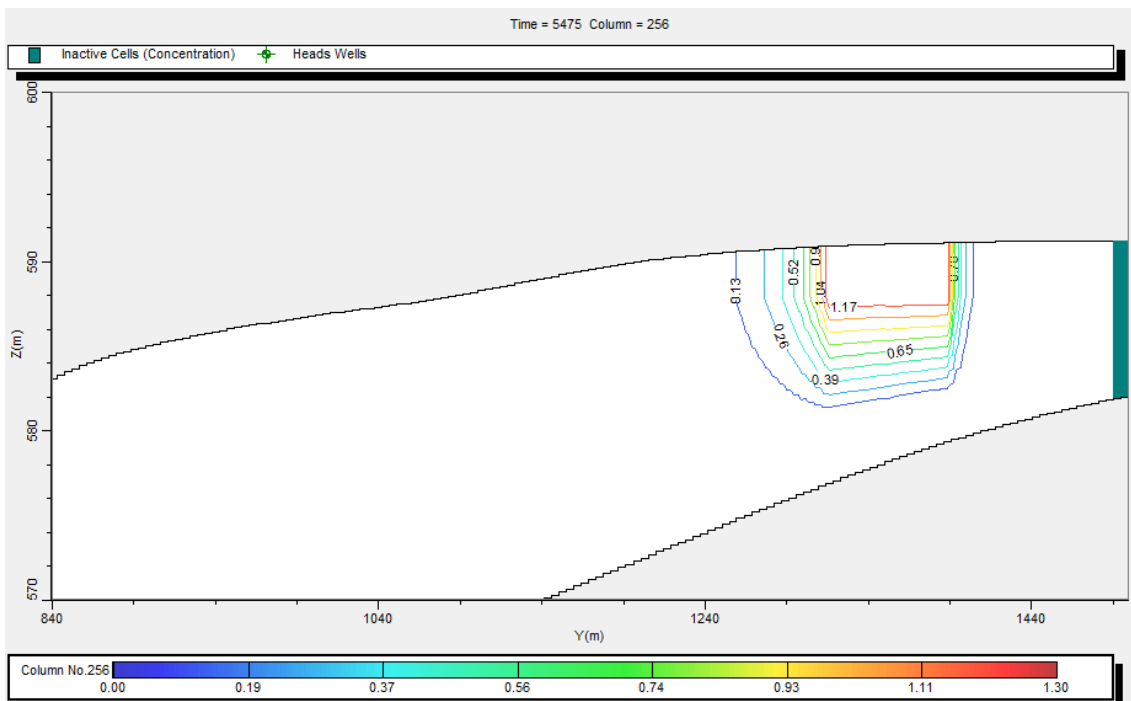


Figura A.135 Seção do cenário 12c, t=5475 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

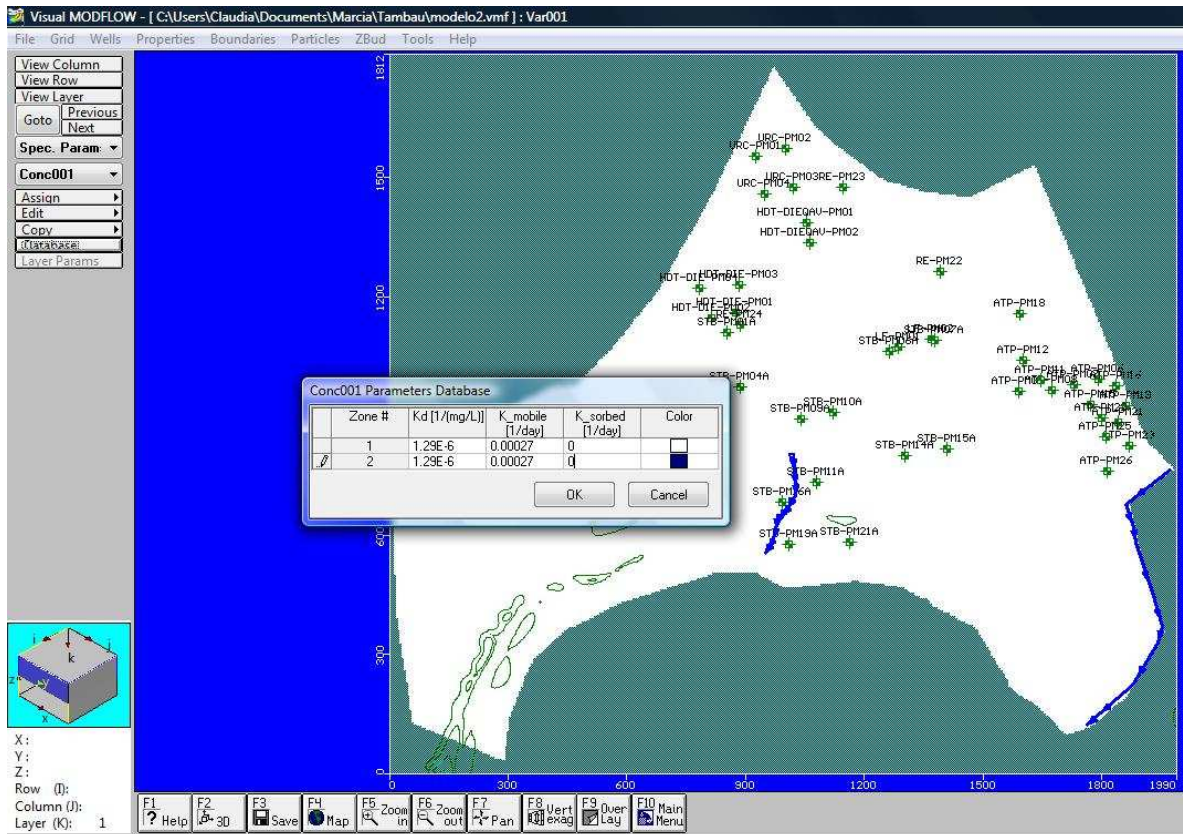


Figura A.136 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 13.

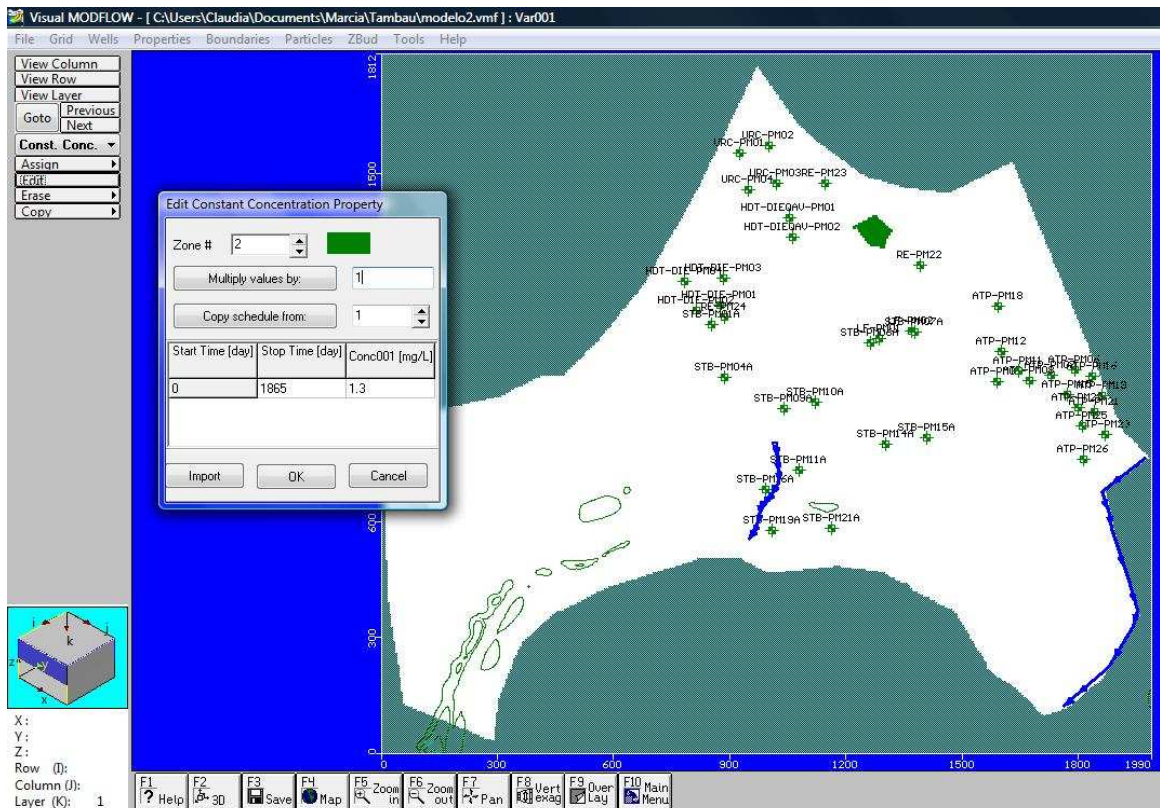


Figura A.137 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 13a.

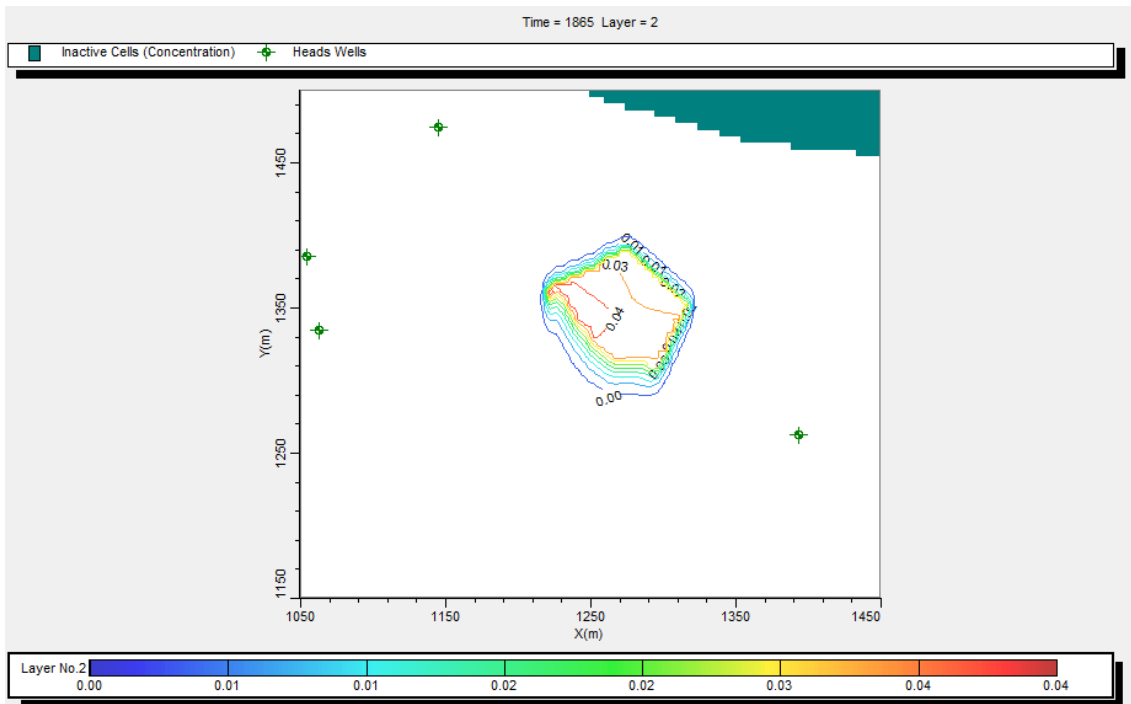


Figura A.138 Cenário 13a, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

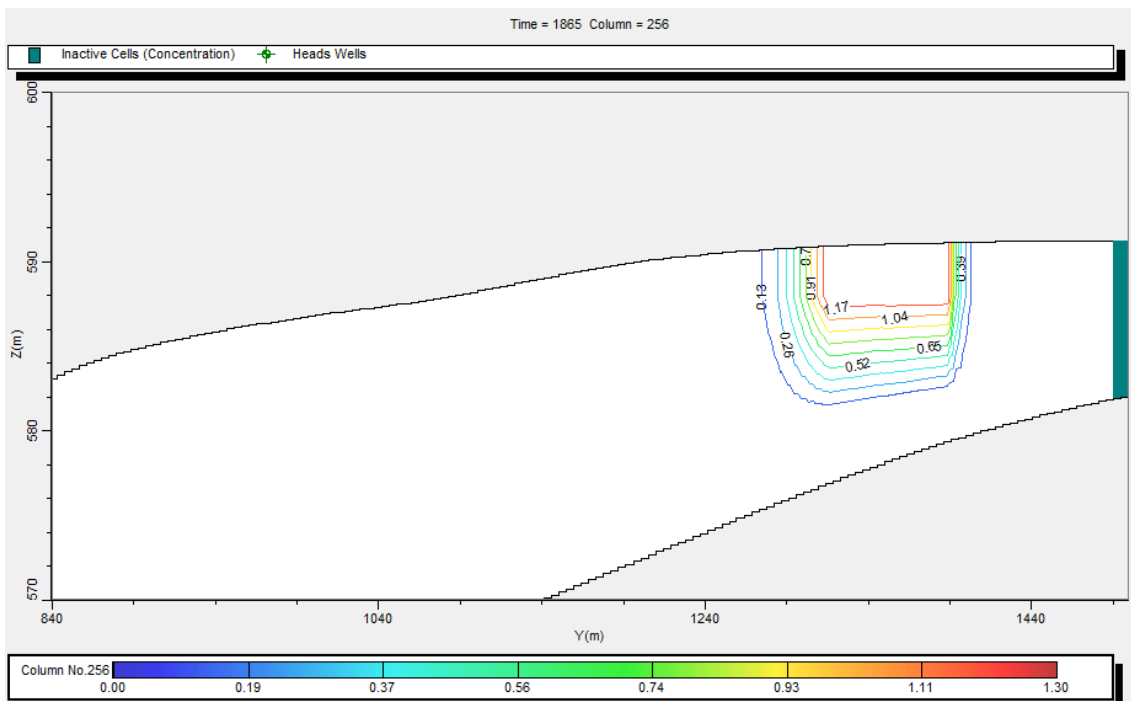


Figura A.139 Seção do cenário 13a, $t=1865$ dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

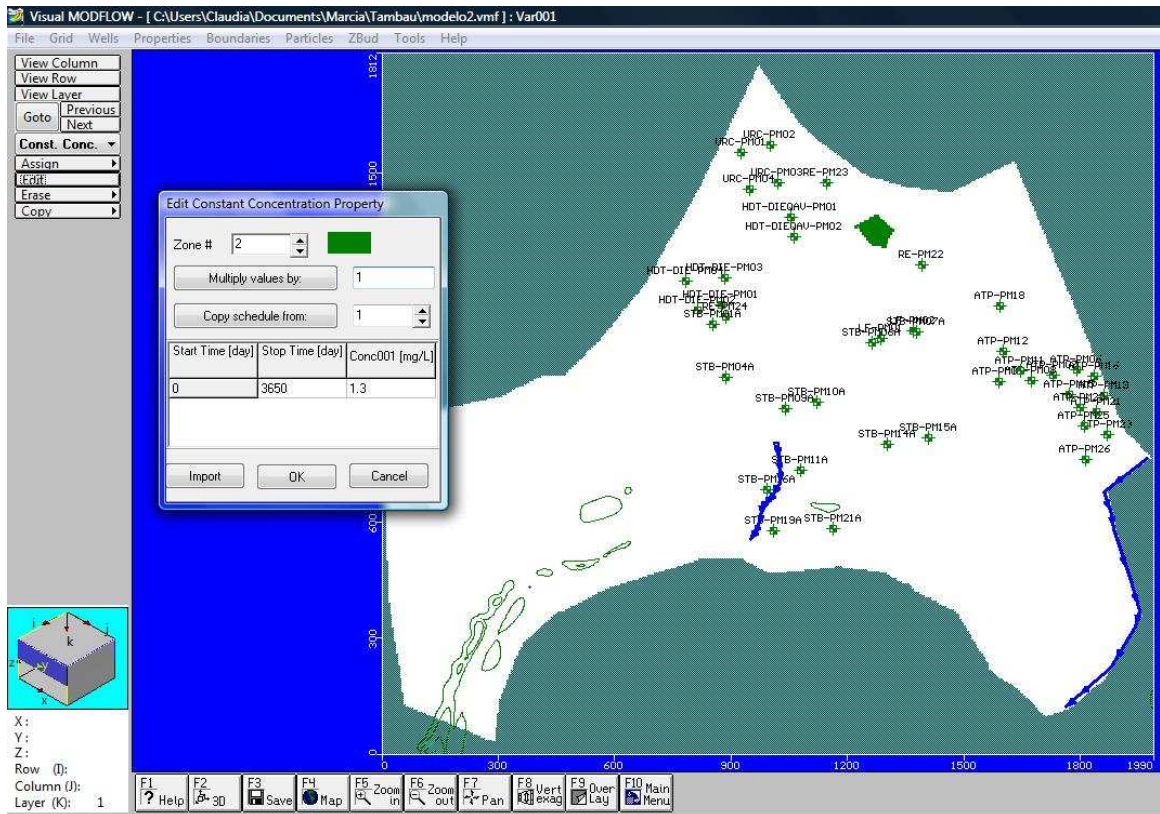


Figura A.140 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 13b.

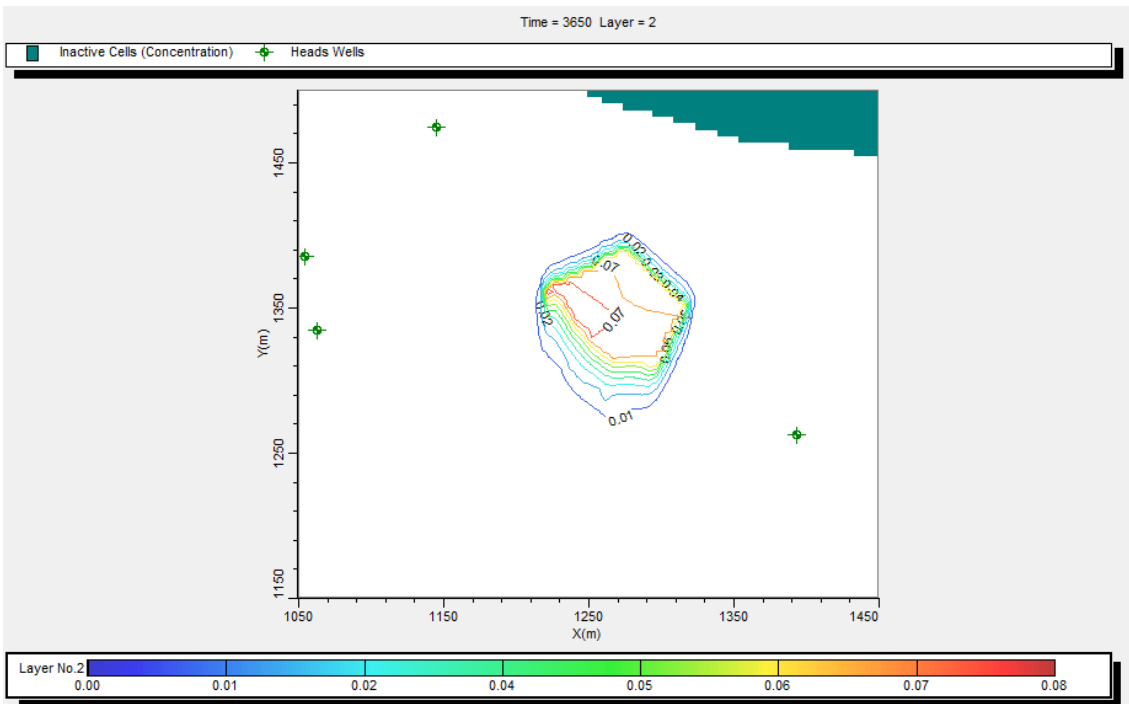


Figura A.141 Cenário 13b, t= 3650 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

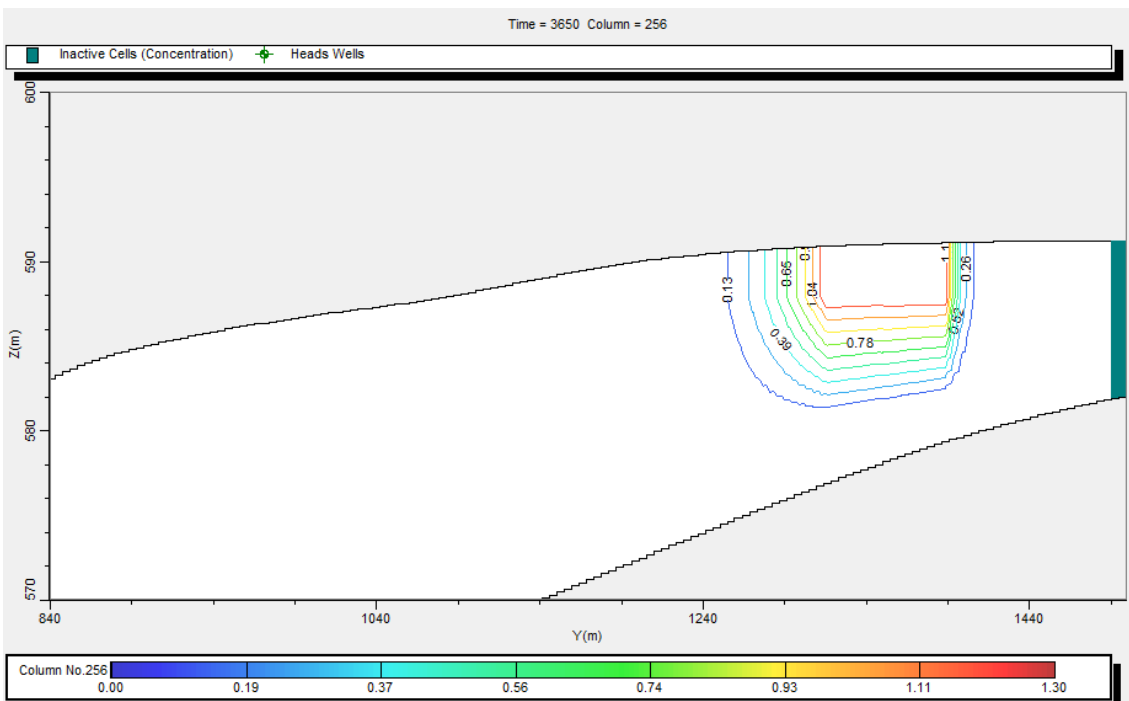


Figura A.142 Seção do cenário 13b, t=3650 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

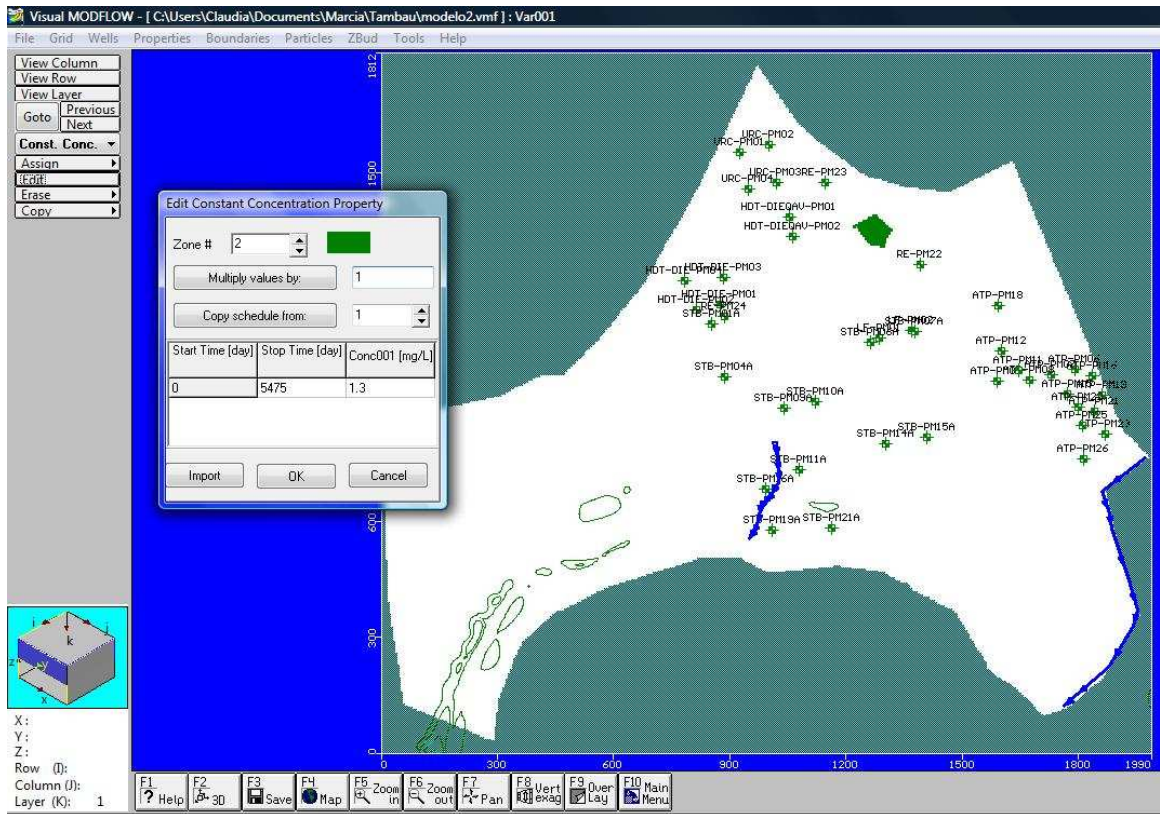


Figura A.143 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 13c.

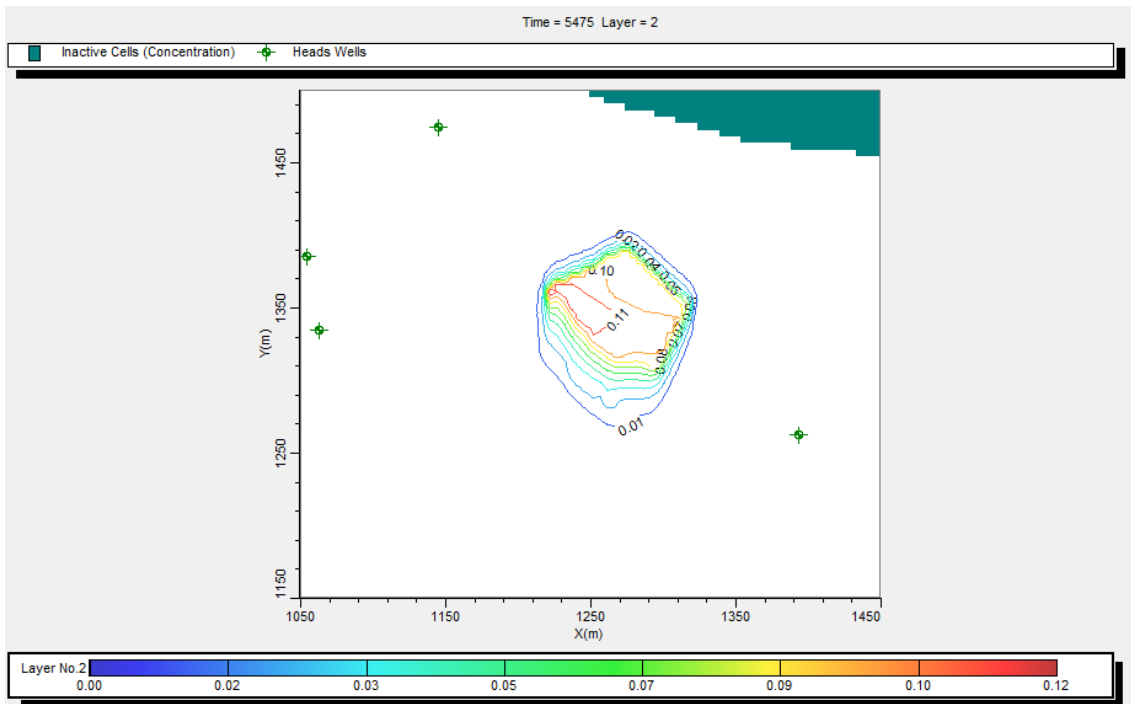


Figura A.144 Cenário 13c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com biodegradação.

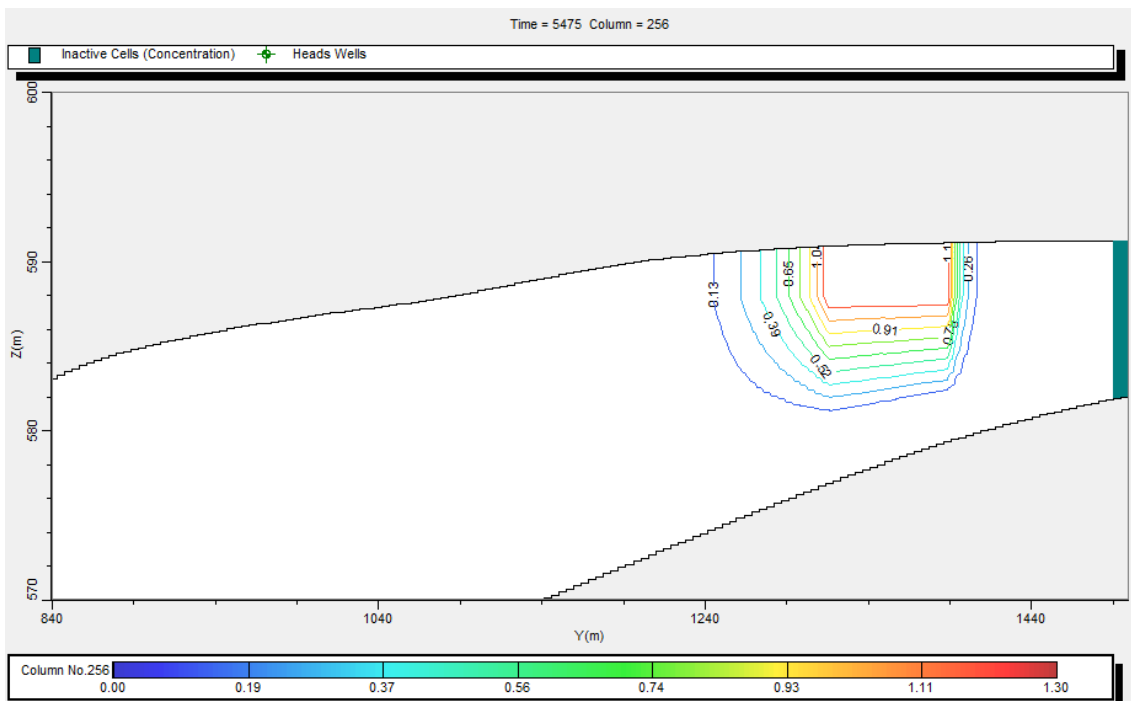


Figura A.145 Seção do cenário 13c, t=5475 dias, com sorção e com biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 5

CENÁRIOS COM SORÇÃO E COM BOMBEAMENTO (CENÁRIO 14, 15, 16 e 17)

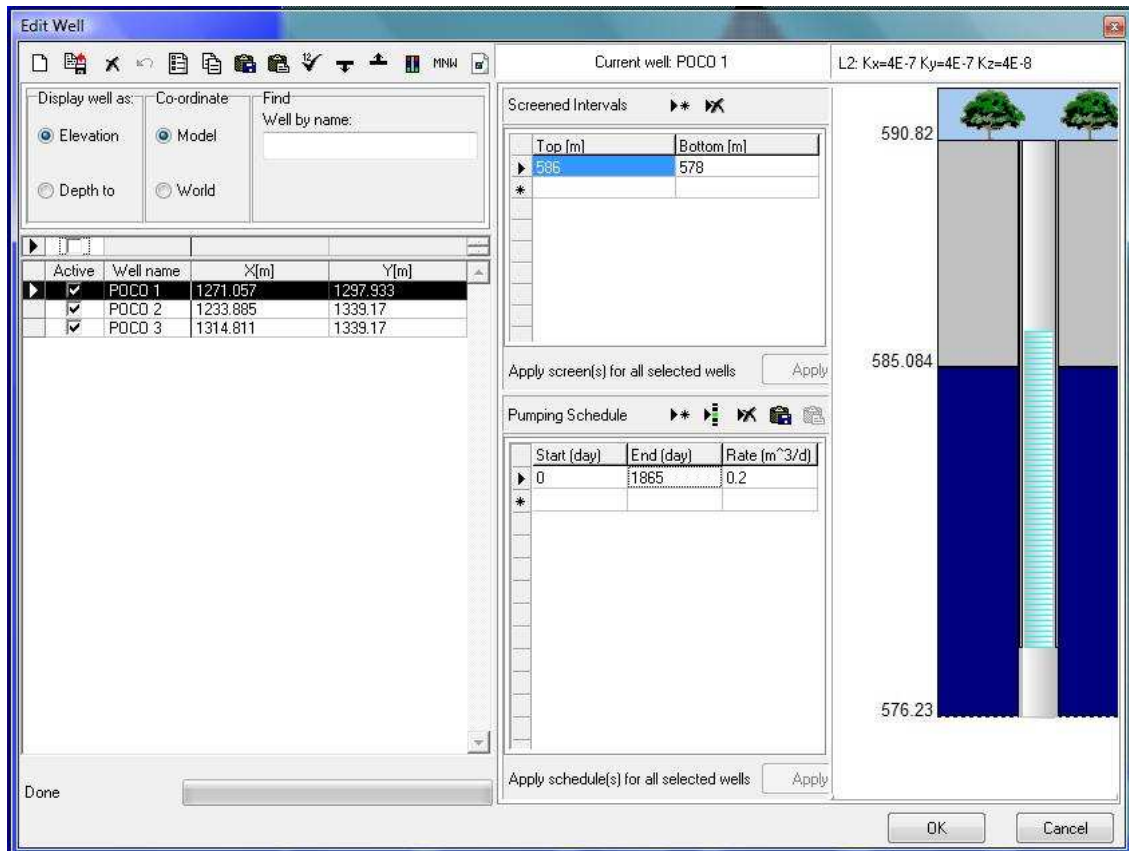


Figura A.146 Coordenadas e vazão do Poço 1 para o cenário 14

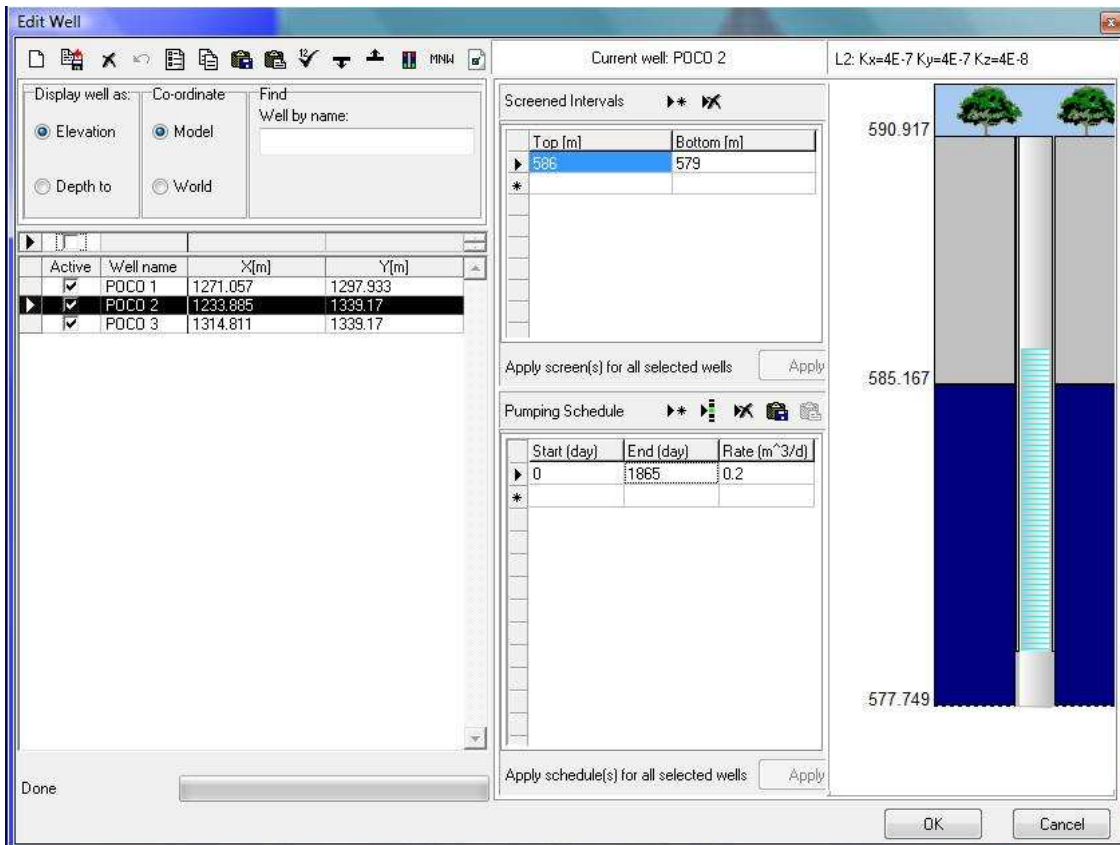


Figura A.147 Coordenadas e vazão do Poço 2 para o cenário 14

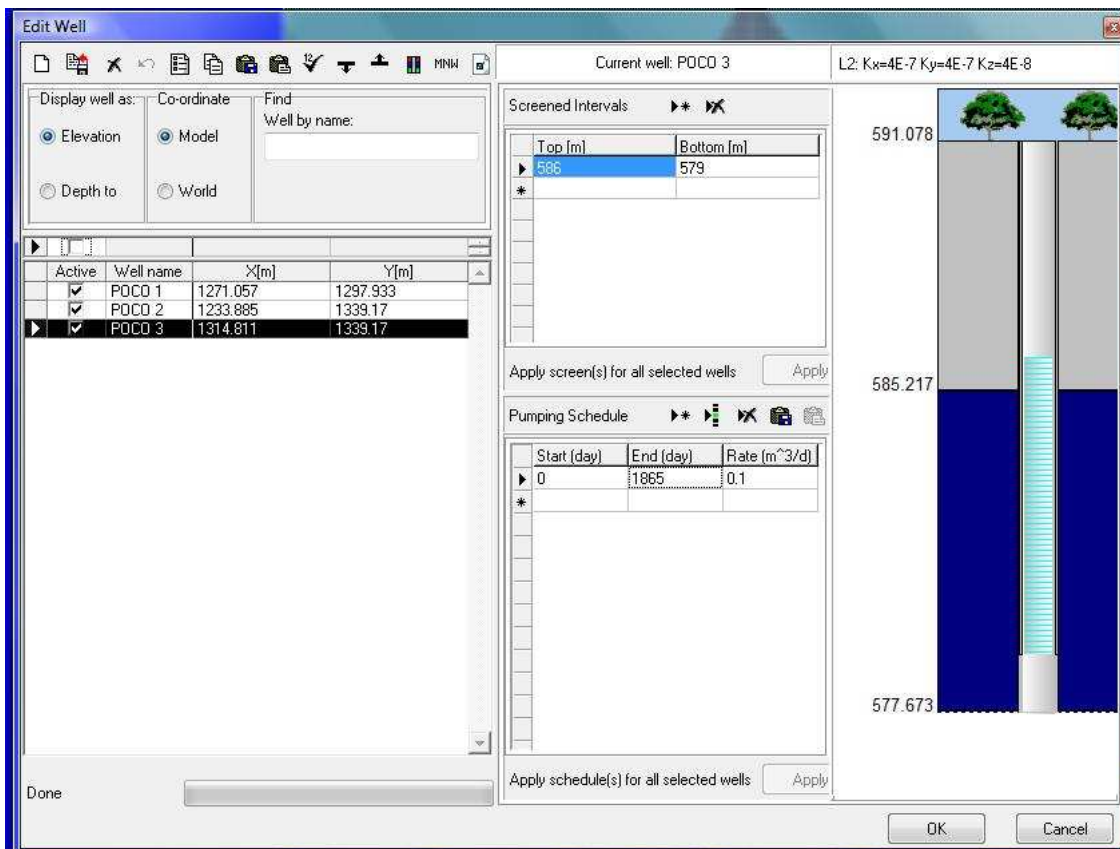


Figura A.148 Coordenadas e vazão do Poço 3 para o cenário 14

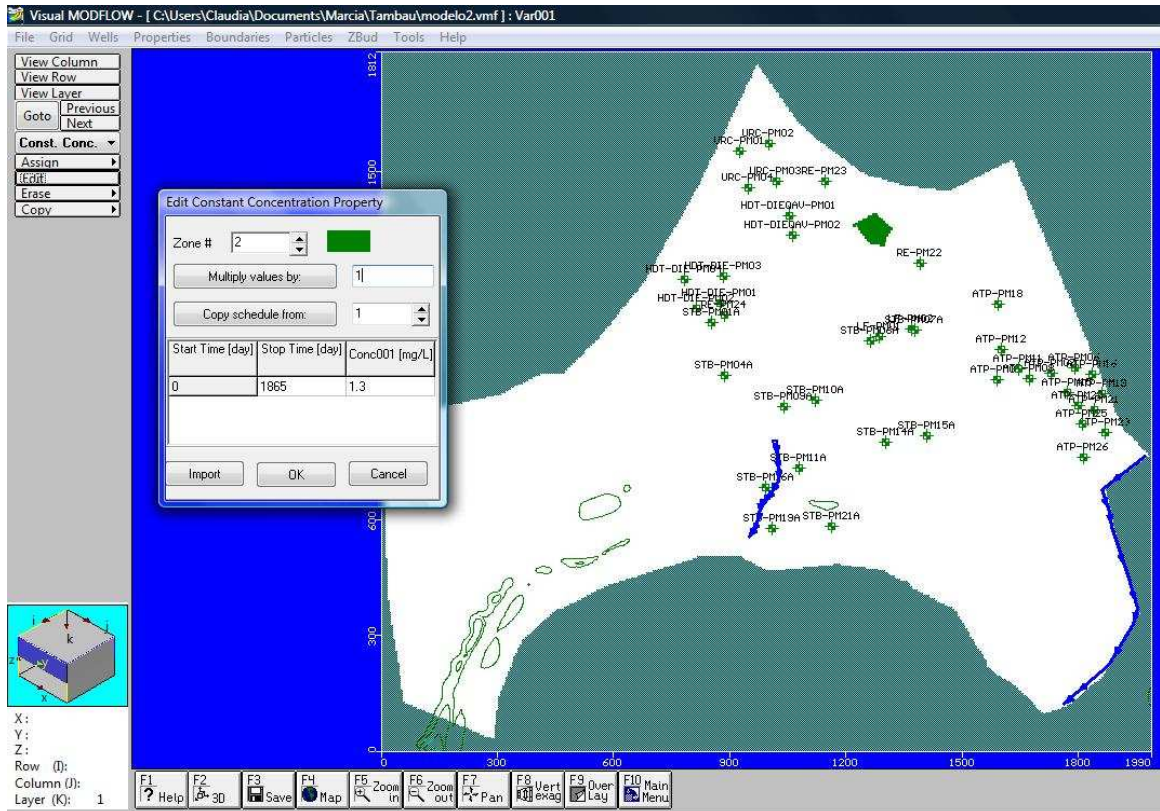


Figura A.149 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 14.

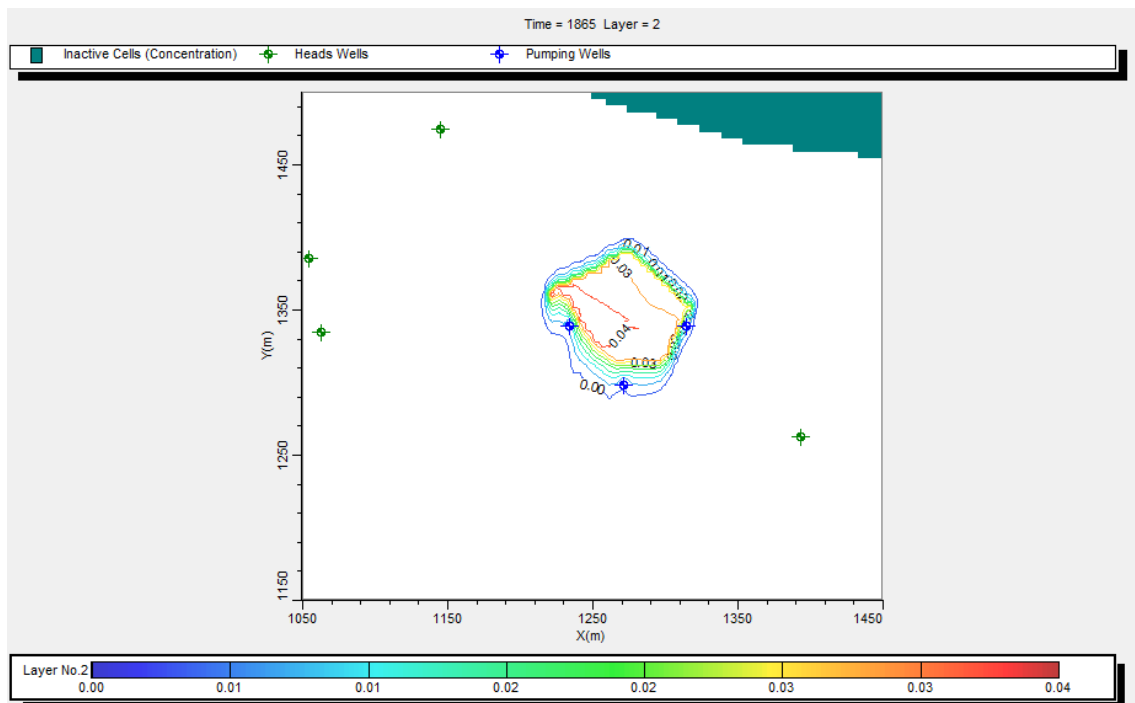


Figura A.150 Cenário 14, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com bombeamento.

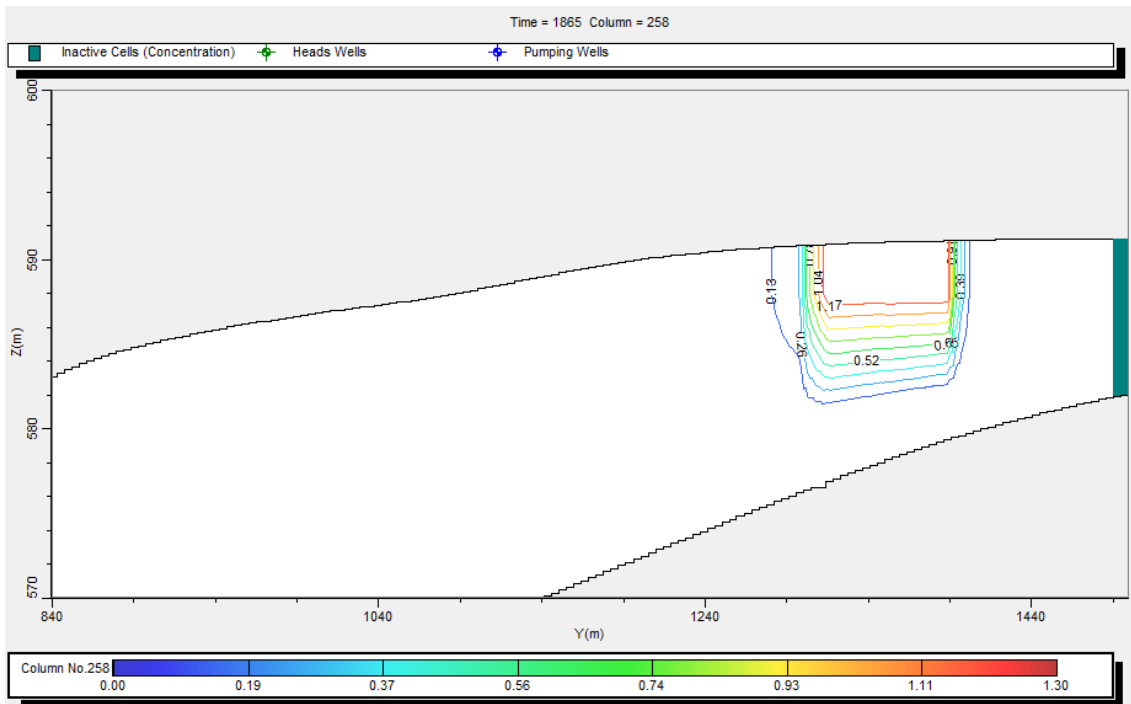


Figura A.151 Seção do cenário 14, $t=1865$ dias, com sorção e com bombeamento. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

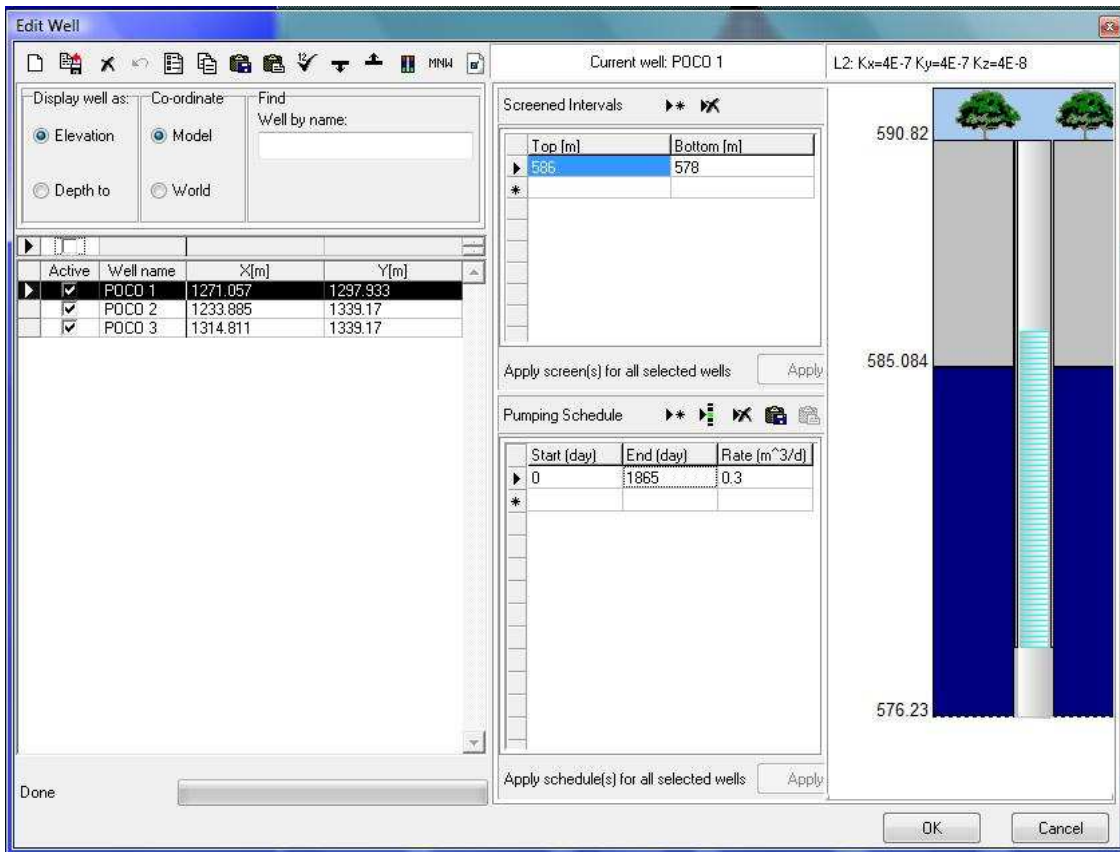


Figura A.152 Coordenadas e vazão do Poço 1 para o cenário 15

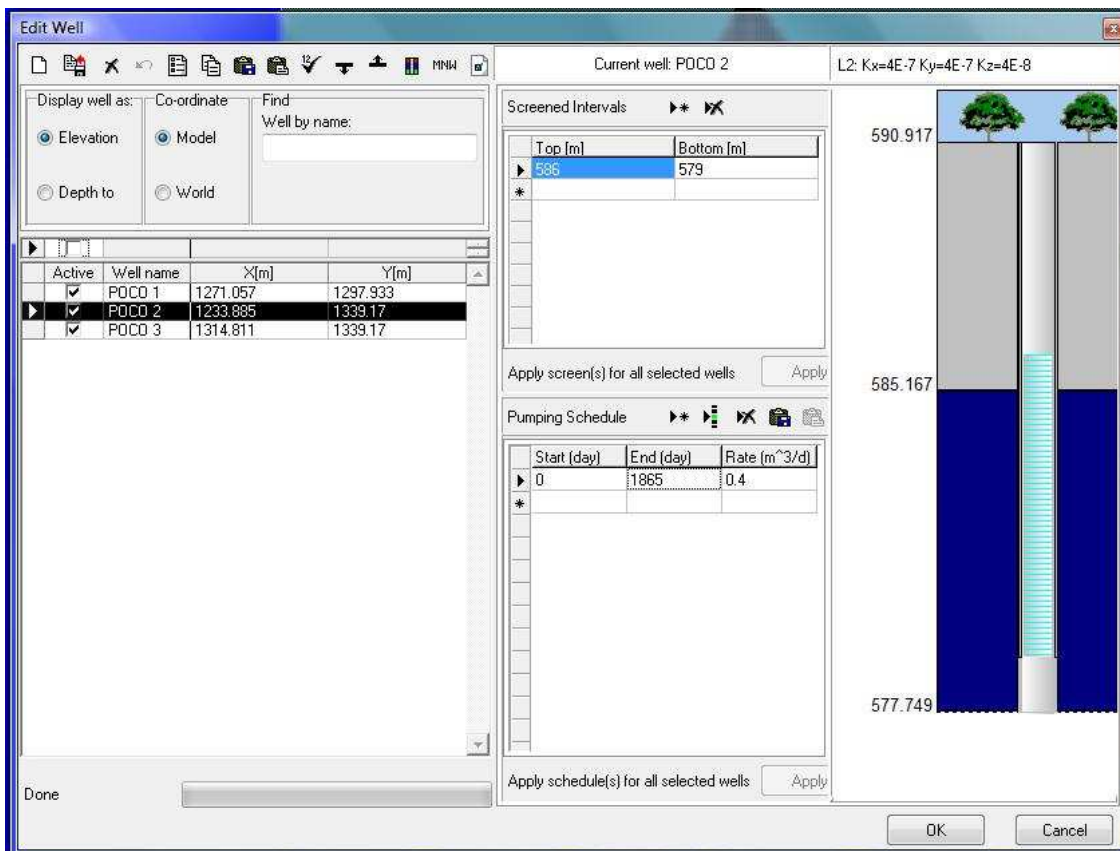


Figura A.153 Coordenadas e vazão do Poço 2 para o cenário 15

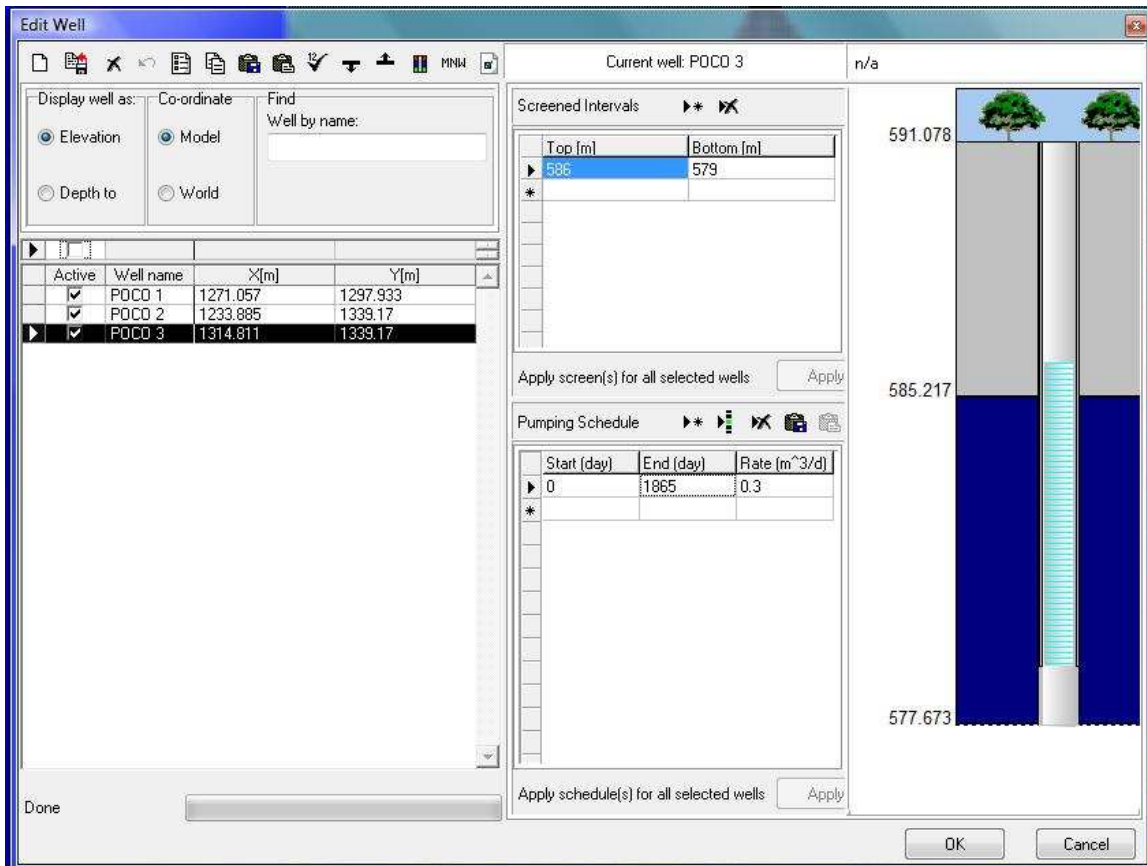


Figura A.154 Coordenadas e vazão do Poço 3 para o cenário 15

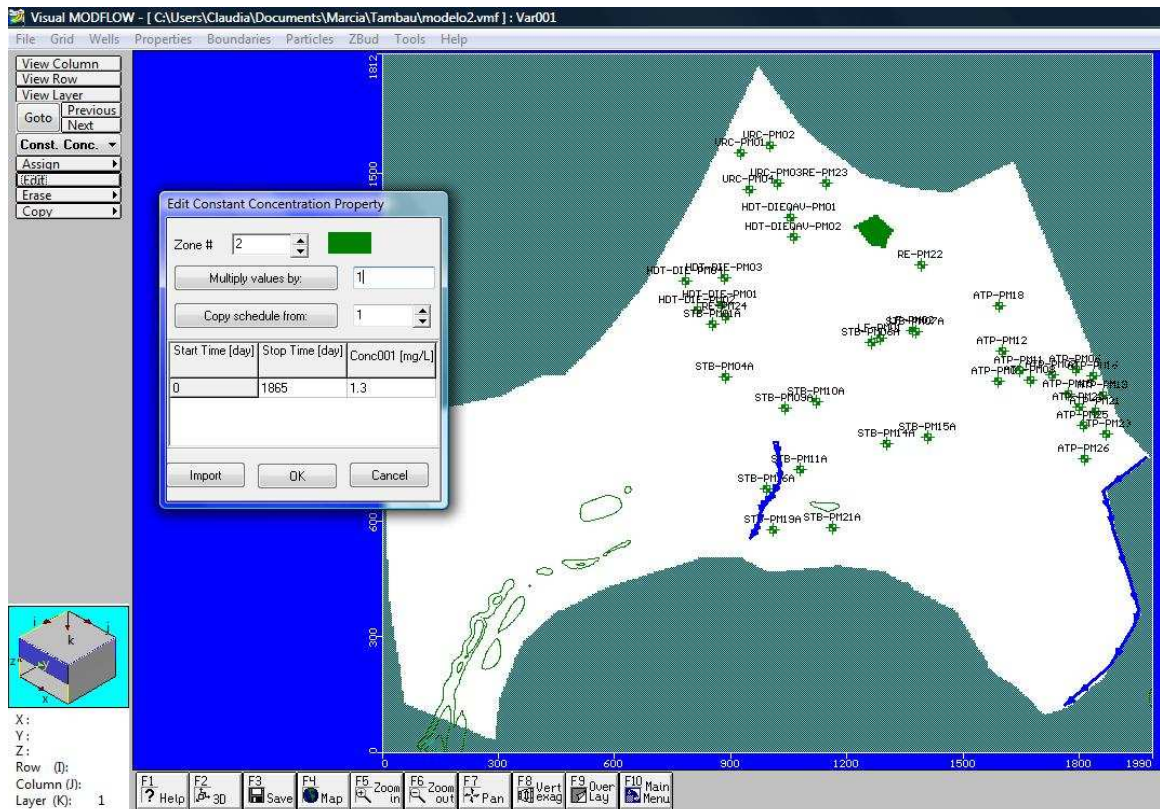


Figura A.155 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 15.

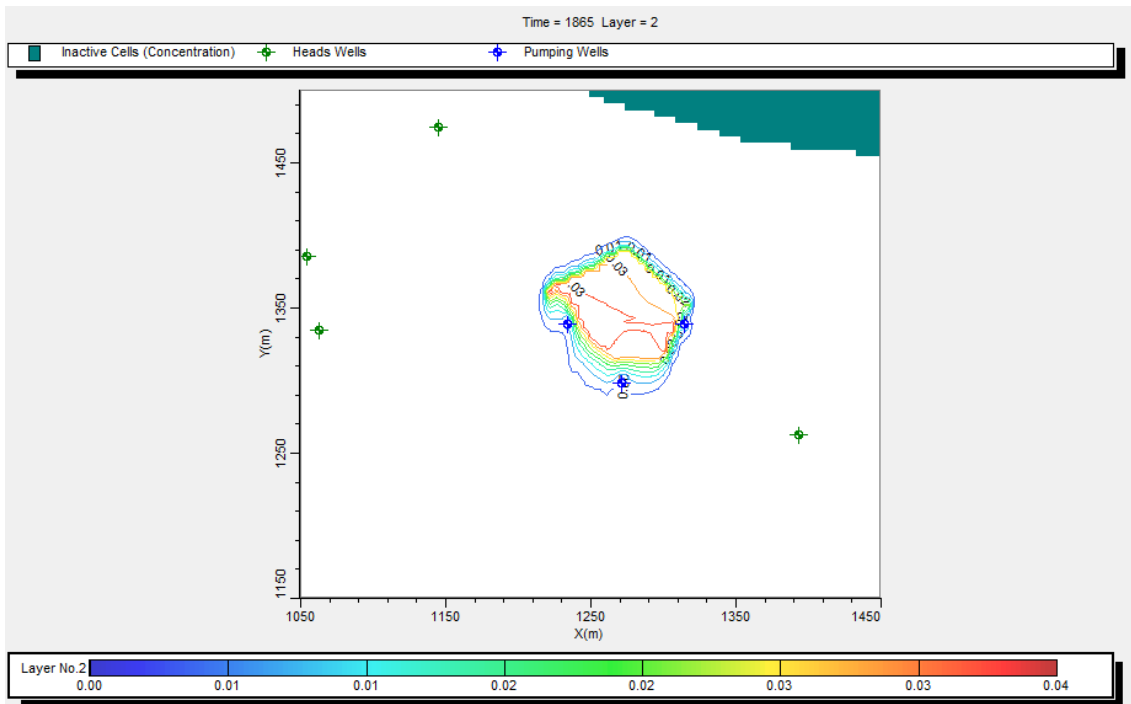


Figura A.156 Cenário 15, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com bombeamento.

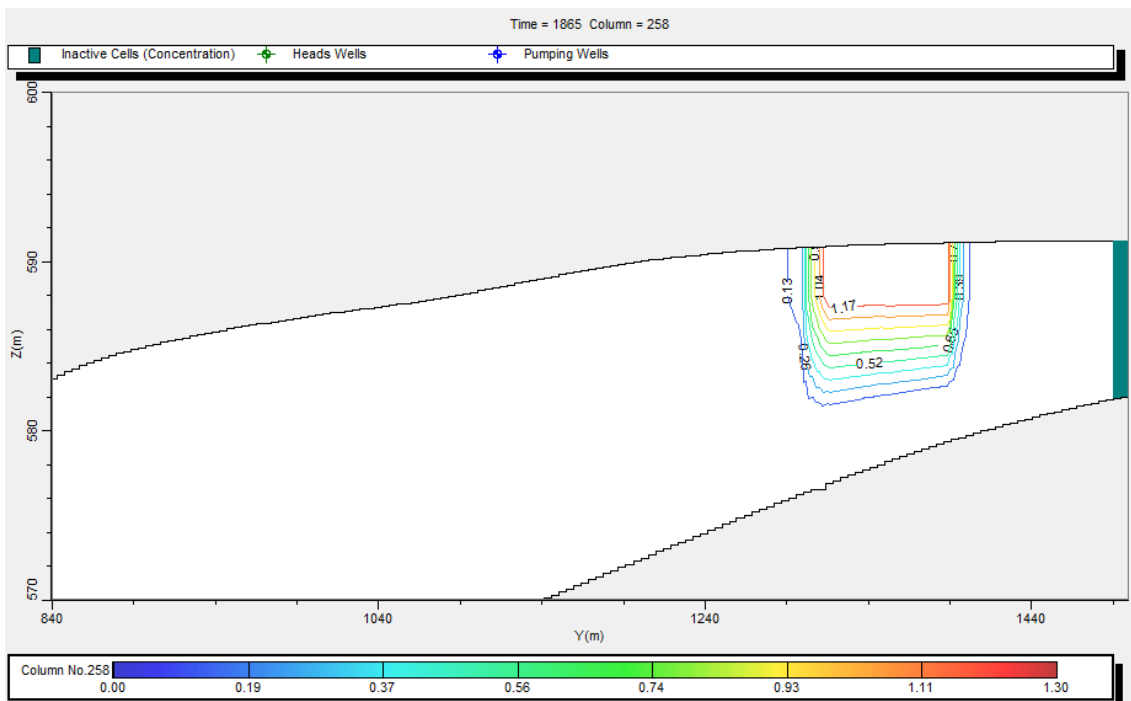


Figura A.157 Seção do cenário 15, $t=1865$ dias, com sorção e com bombeamento. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

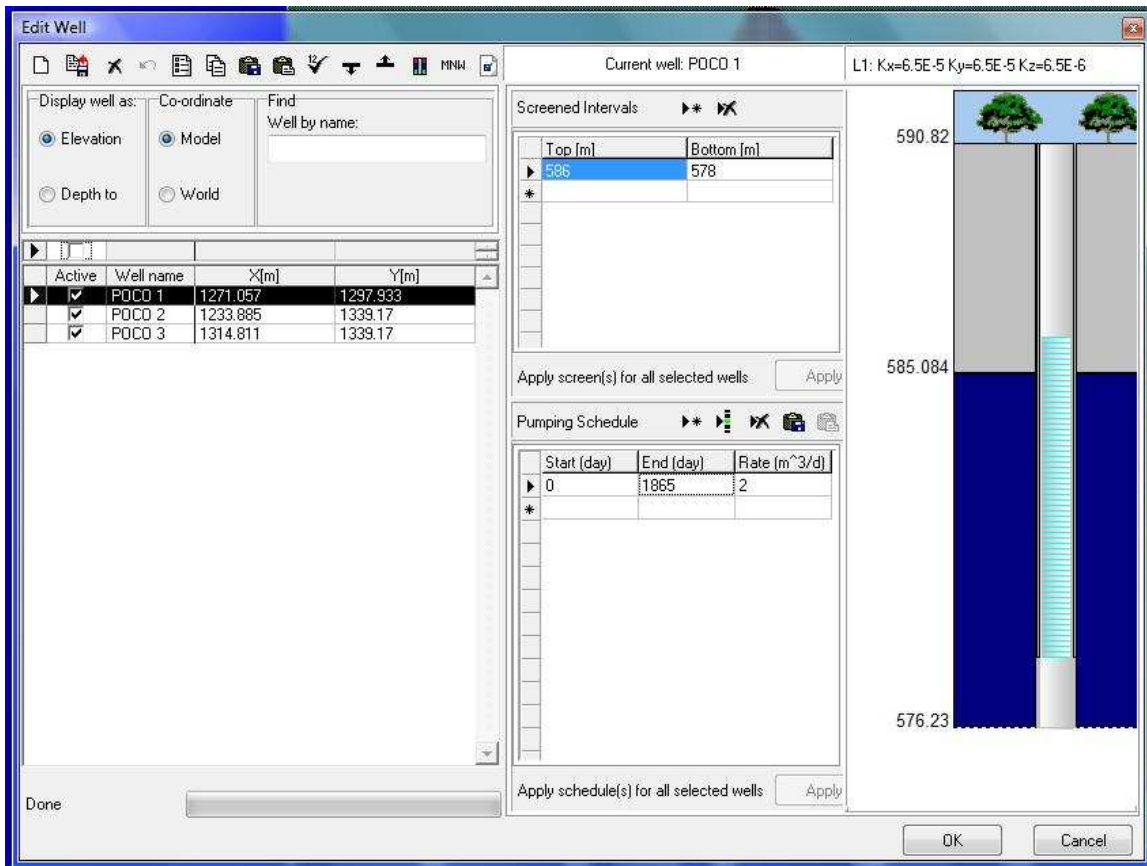


Figura A.158 Coordenadas e vazão do Poço 1 para o cenário 16

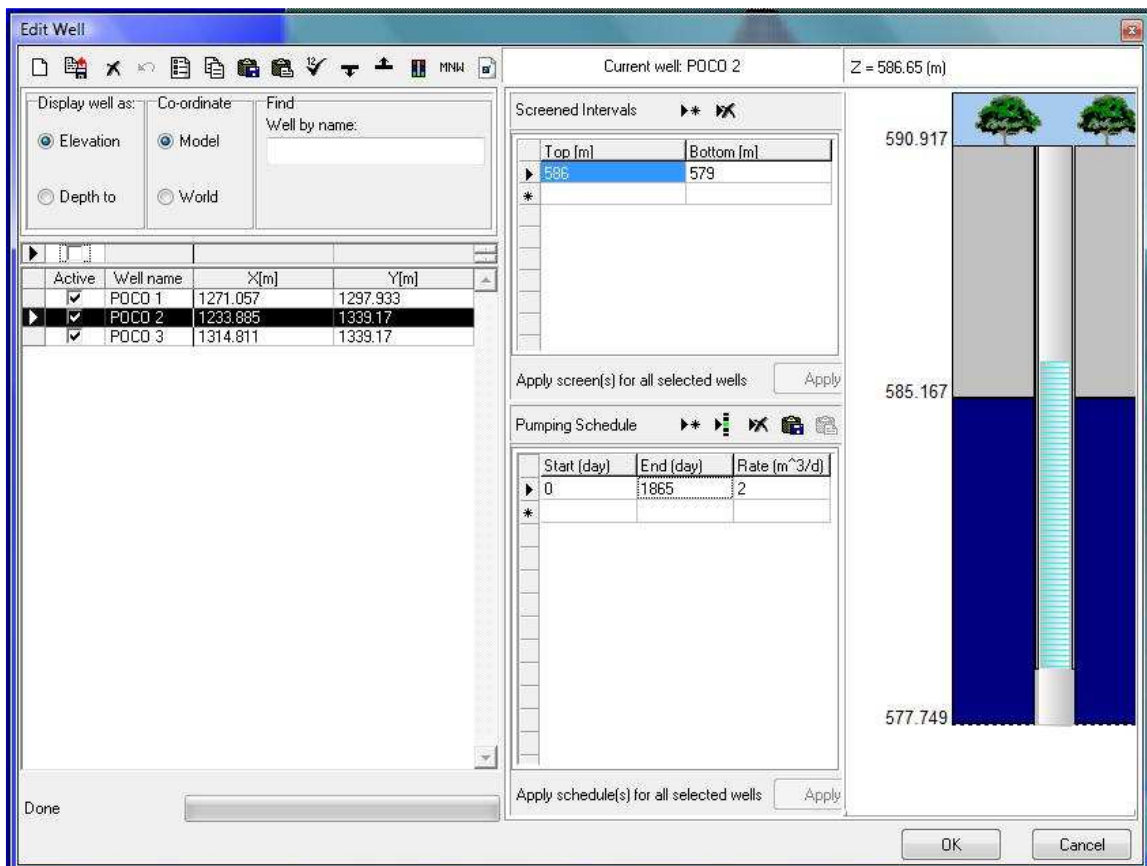


Figura A.159 Coordenadas e vazão do Poço 2 para o cenário 16

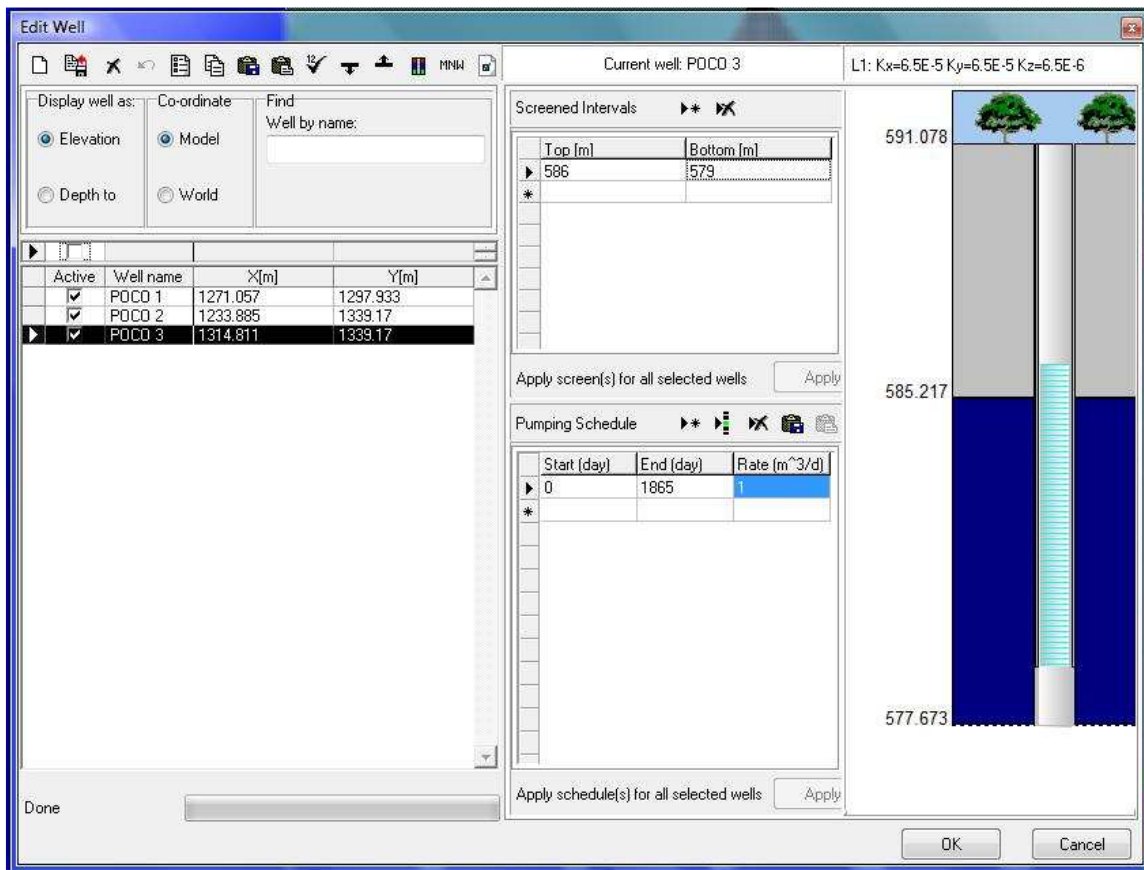


Figura A.160 Coordenadas e vazão do Poço 3 para o cenário 16

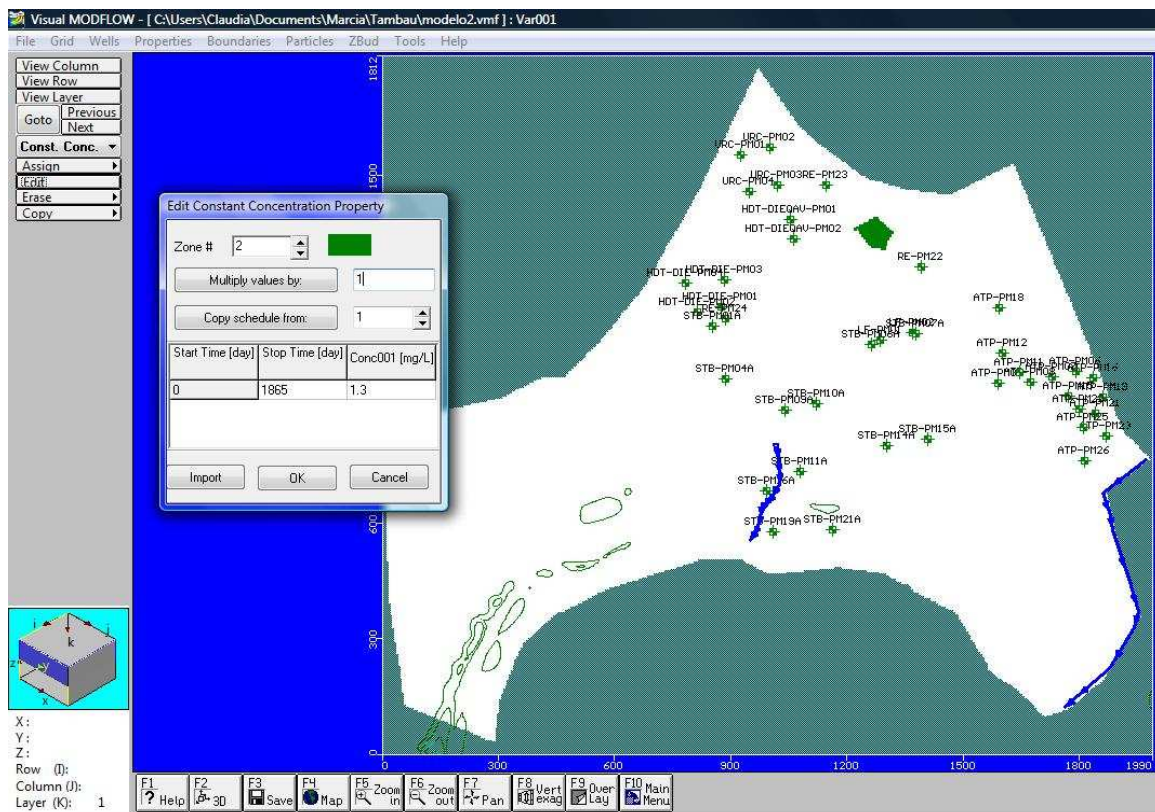


Figura A.161 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 16.

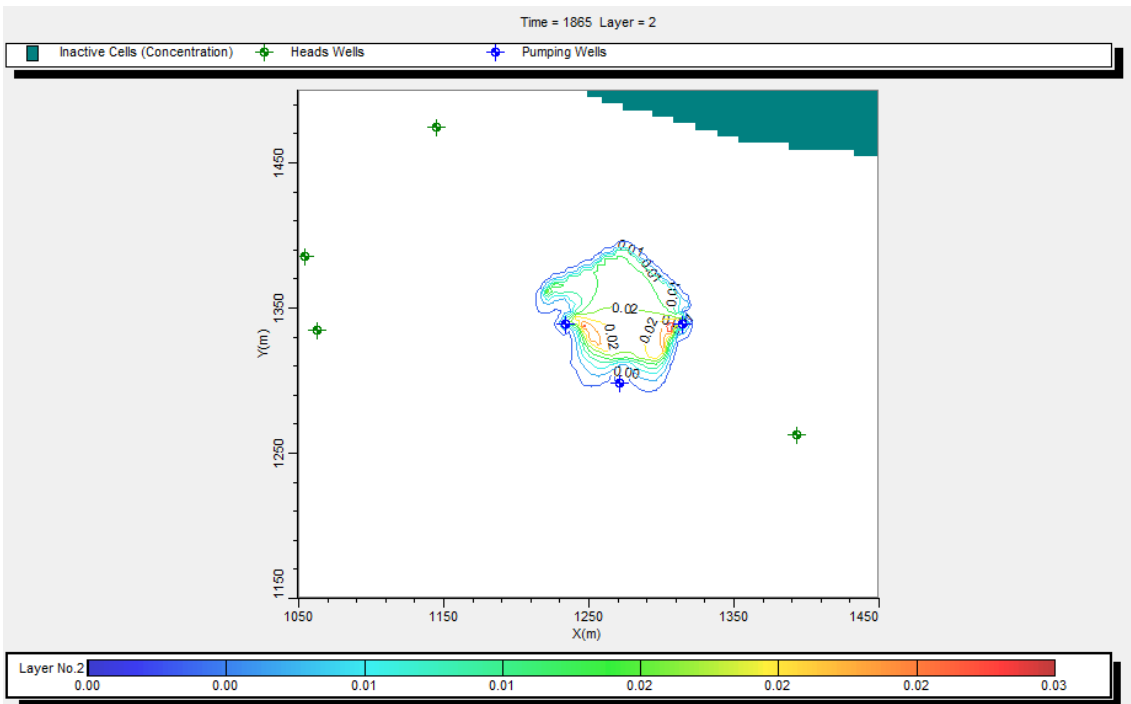


Figura A.162 Cenário 16, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com bombeamento.

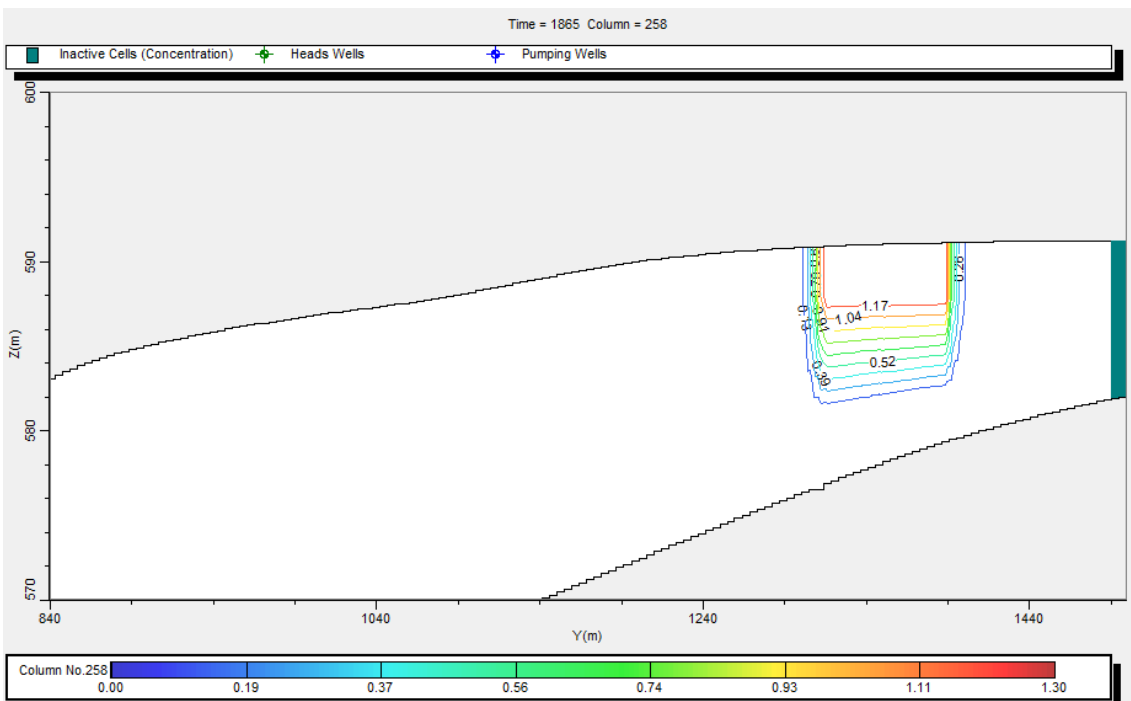


Figura A.163 Seção do cenário 16, $t=1865$ dias, com sorção e com bombeamento. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

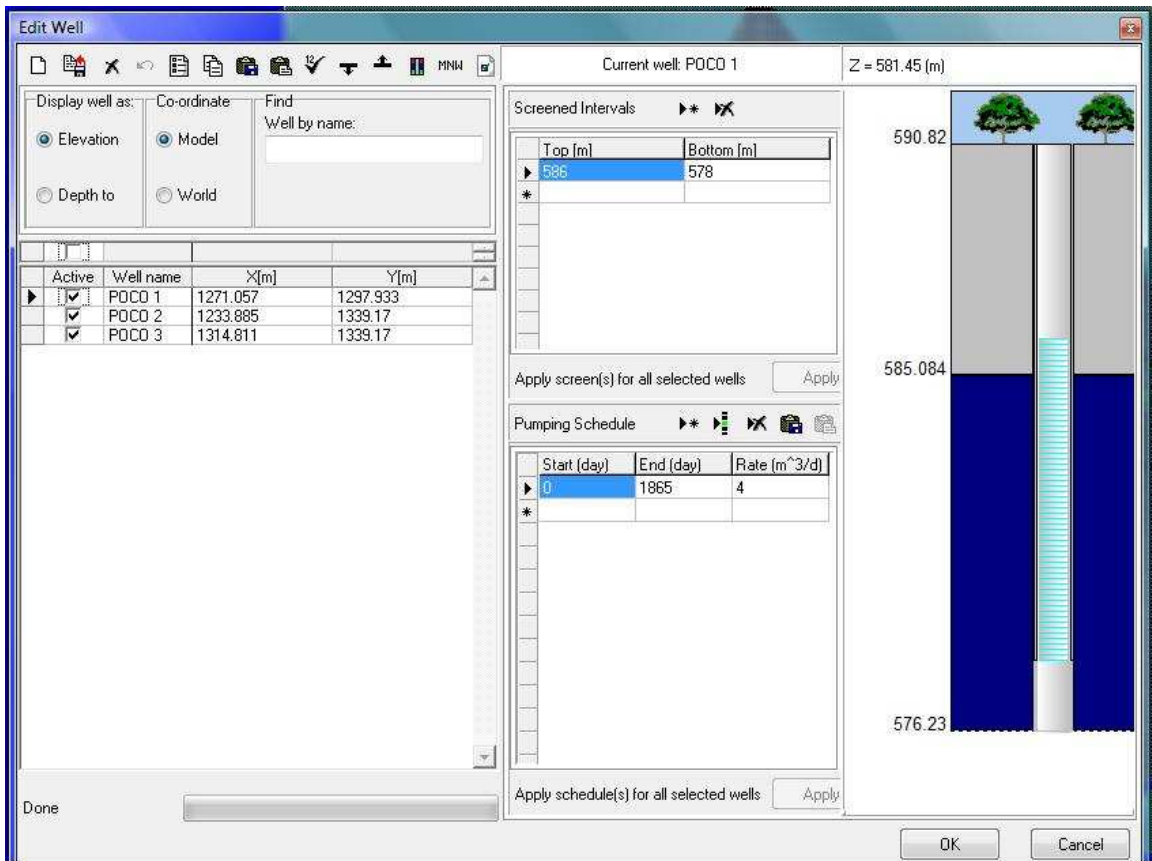


Figura A.164 Coordenadas e vazão do Poço 1 para o cenário 17

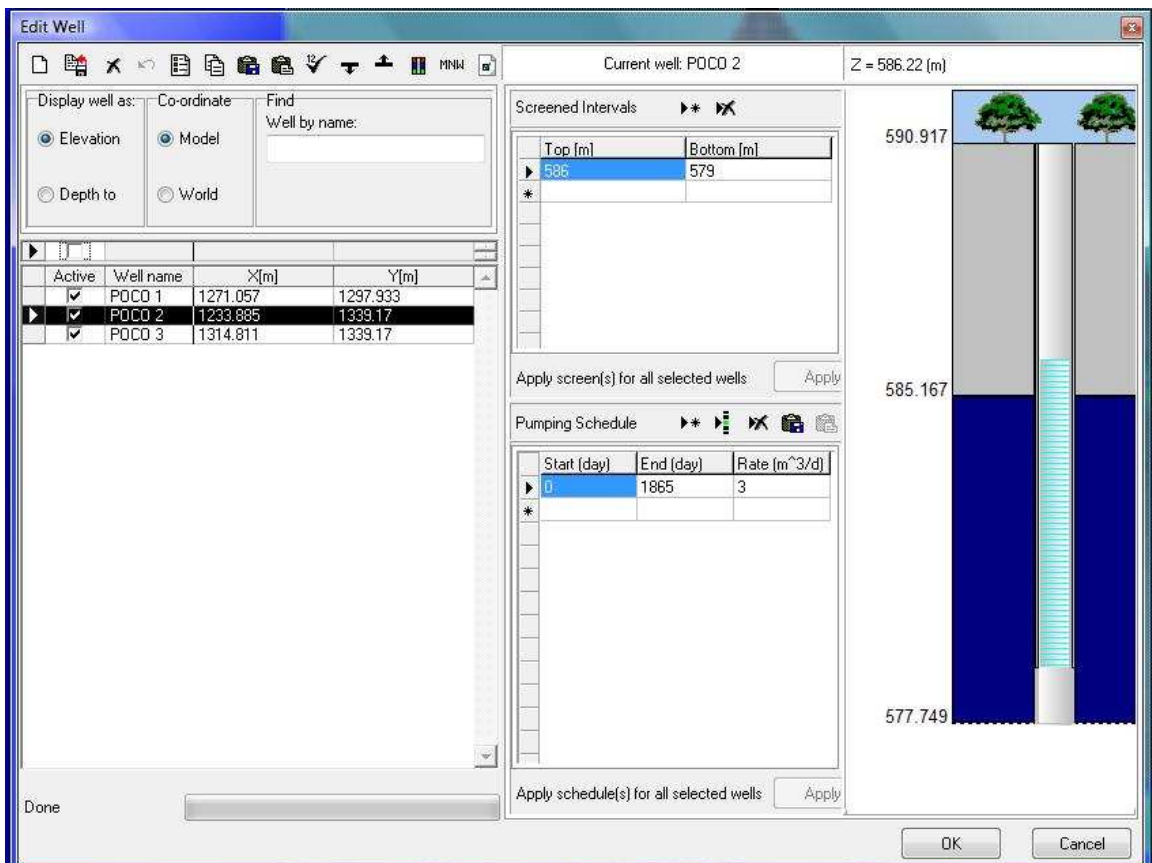


Figura A.165 Coordenadas e vazão do Poço 2 para o cenário 17

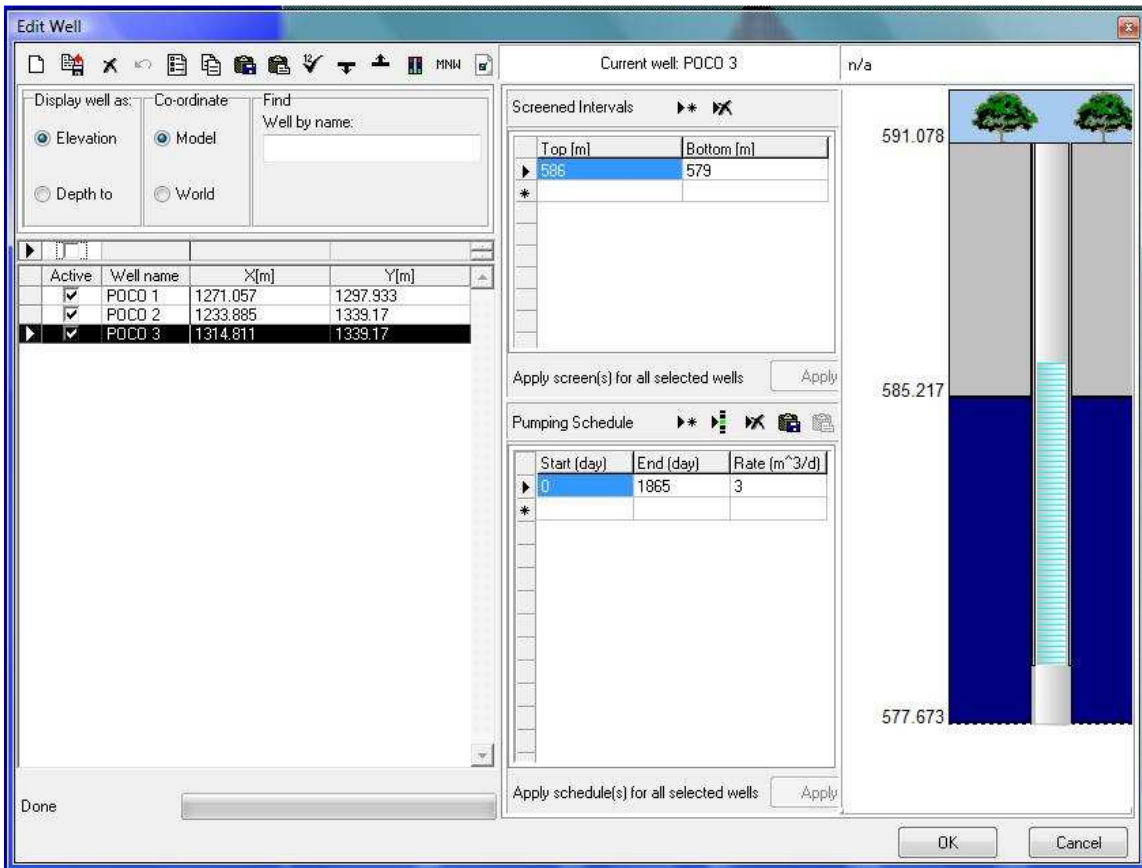


Figura A.166 Coordenadas e vazão do Poço 3 para o cenário 17

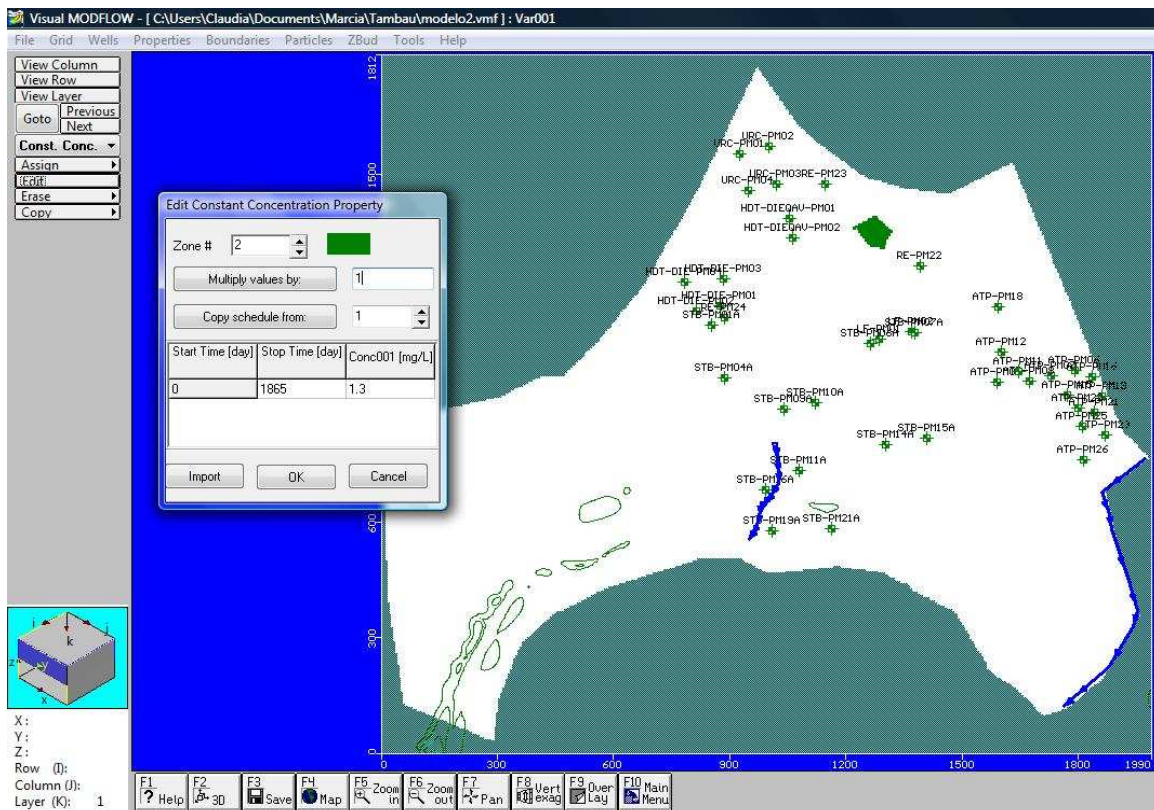


Figura A.167 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 17.

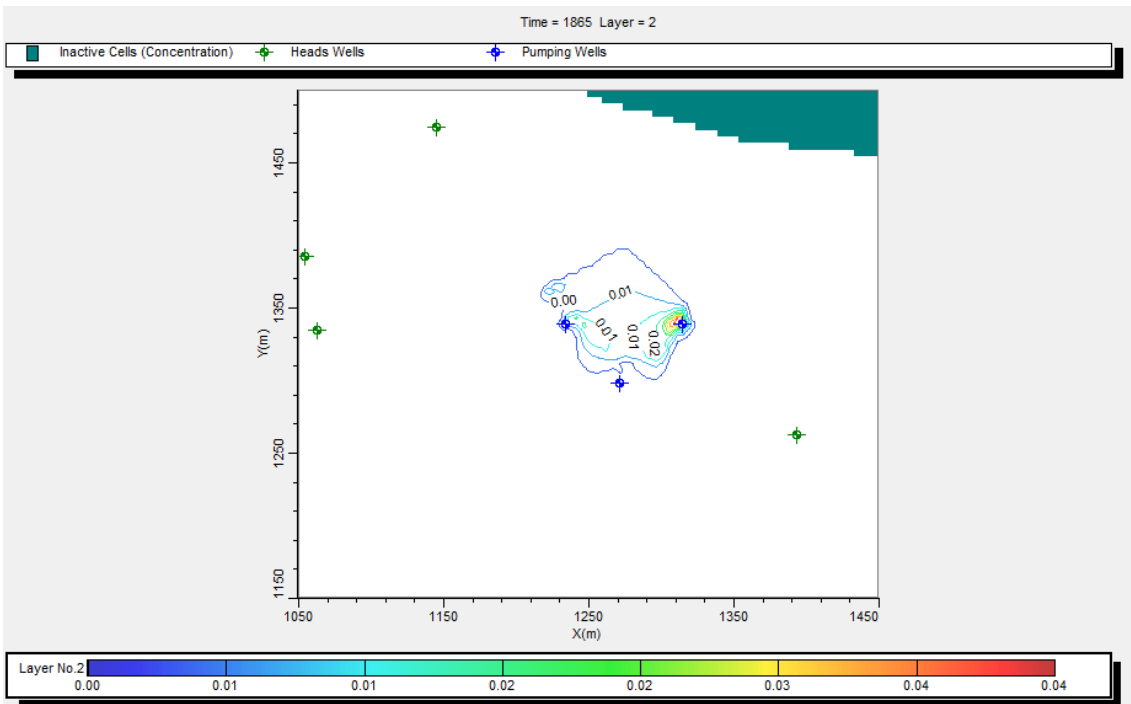


Figura A.168 Cenário 17, $t = 1865$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e com bombeamento.

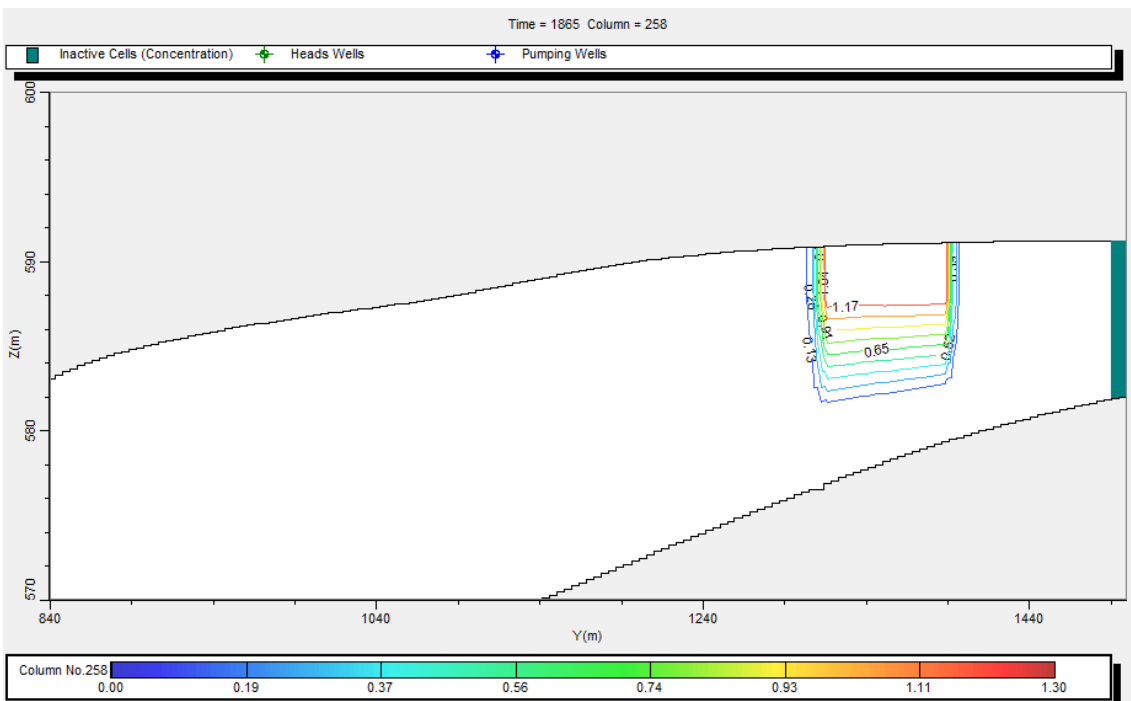


Figura A.169 Seção do cenário 17, $t = 1865$ dias, com sorção e com bombeamento. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 6

CENÁRIOS COM SORÇÃO UTILIZANDO A ISOTERMA DE LANGMUIR E SEM BIODEGRADAÇÃO (CENÁRIO 18)

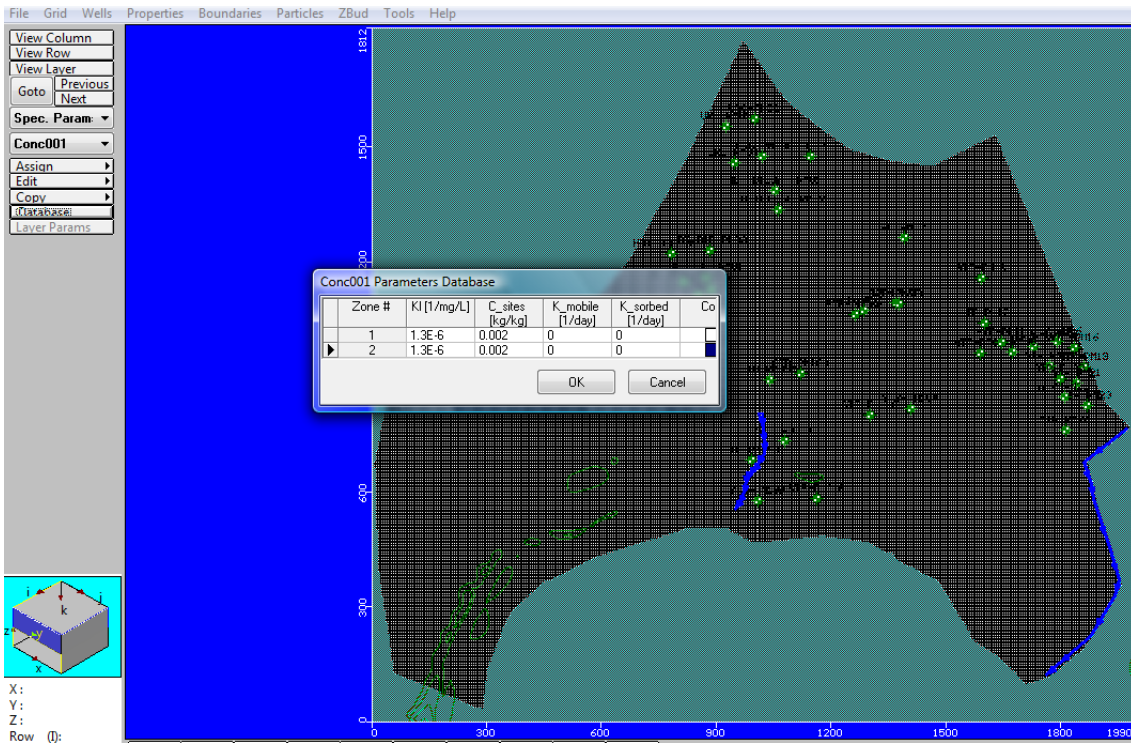


Figura A.170 Parâmetros adotados no Modflow para o cenário 18.

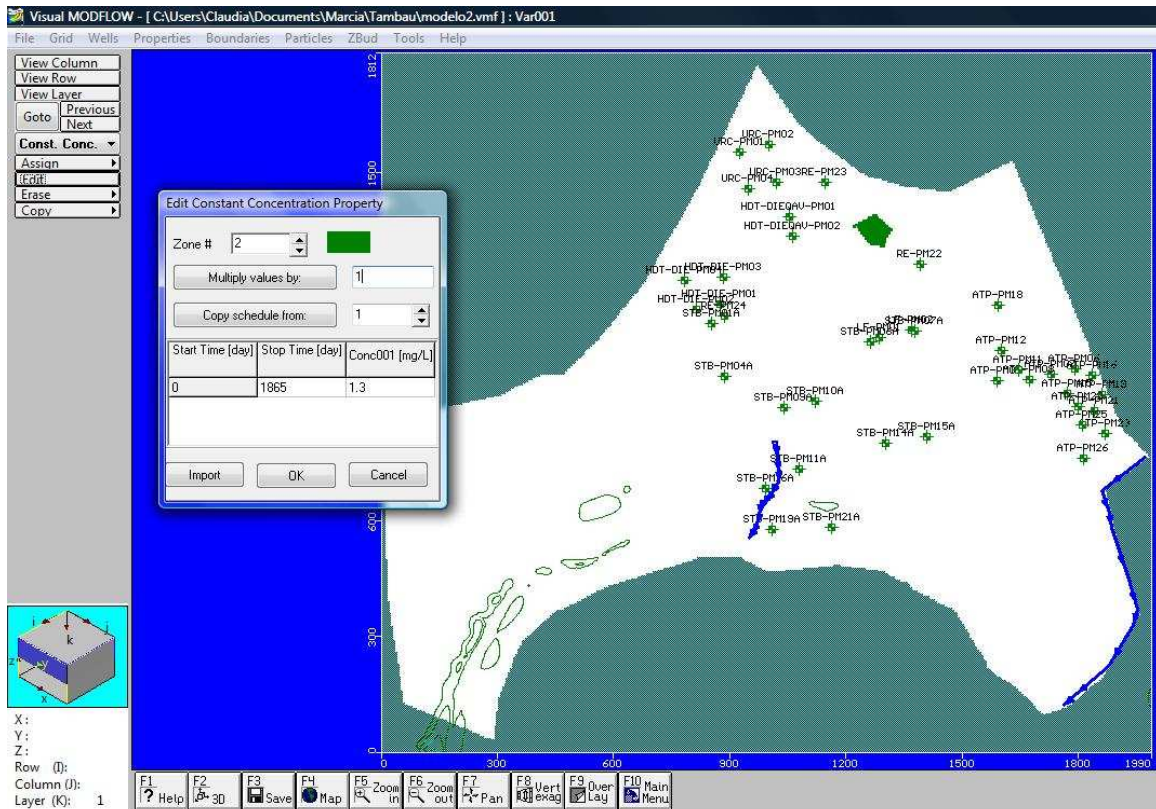


Figura A.171 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 18a.

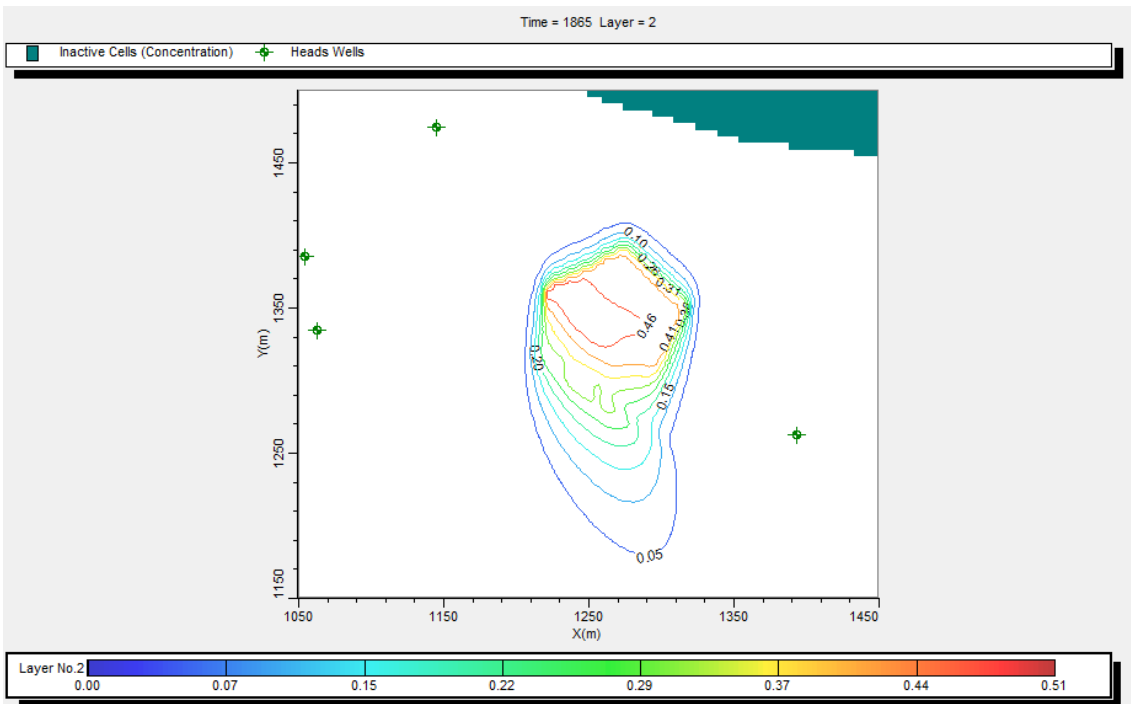


Figura A.172 Cenário 18a, t= 1865 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

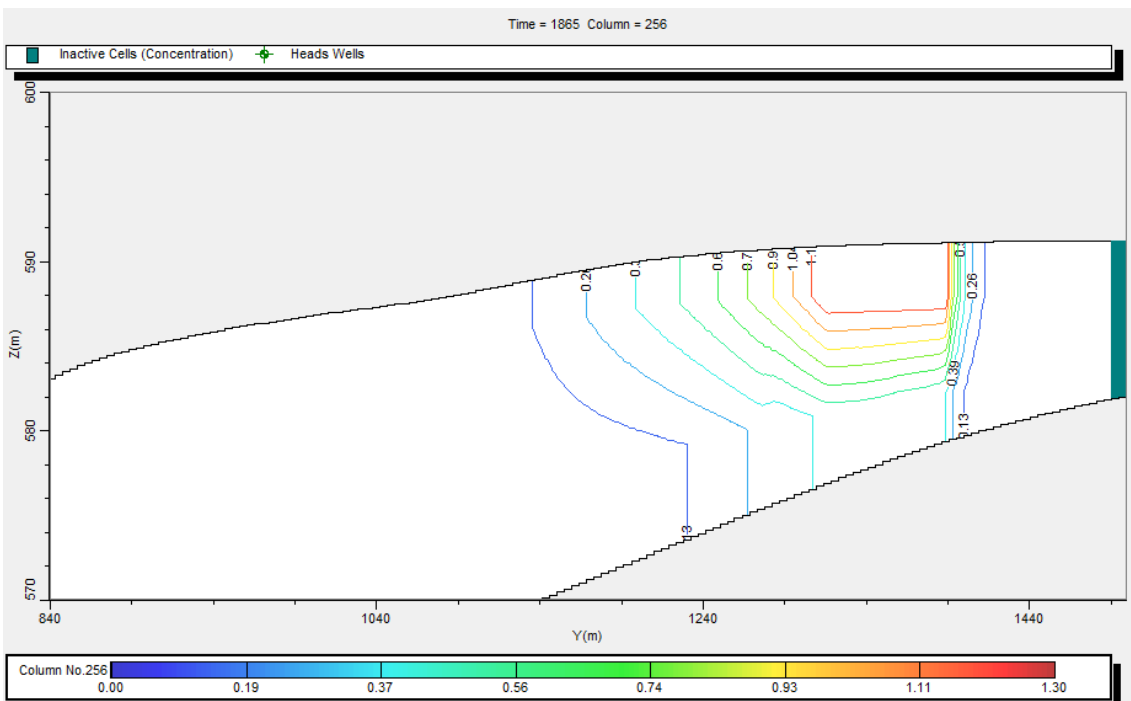


Figura A.173 Seção do cenário 18a, t=1865 dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

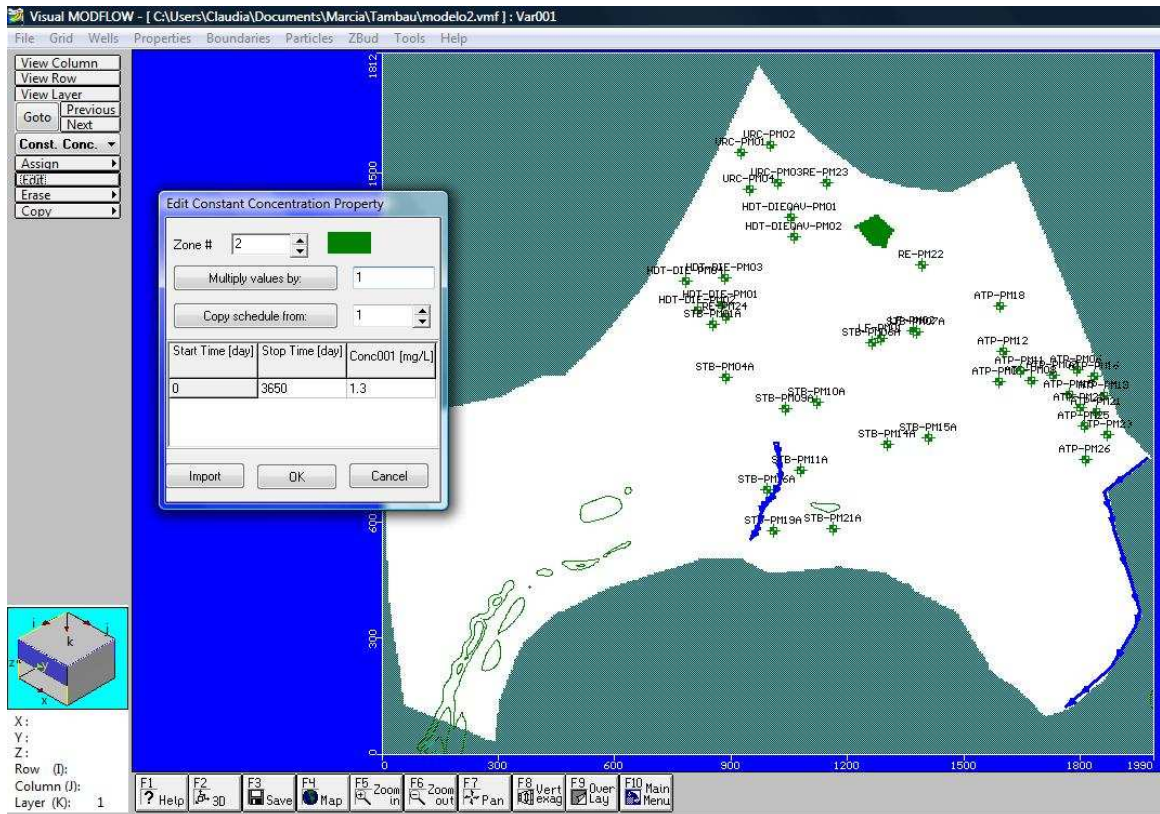


Figura A.174 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 18b.

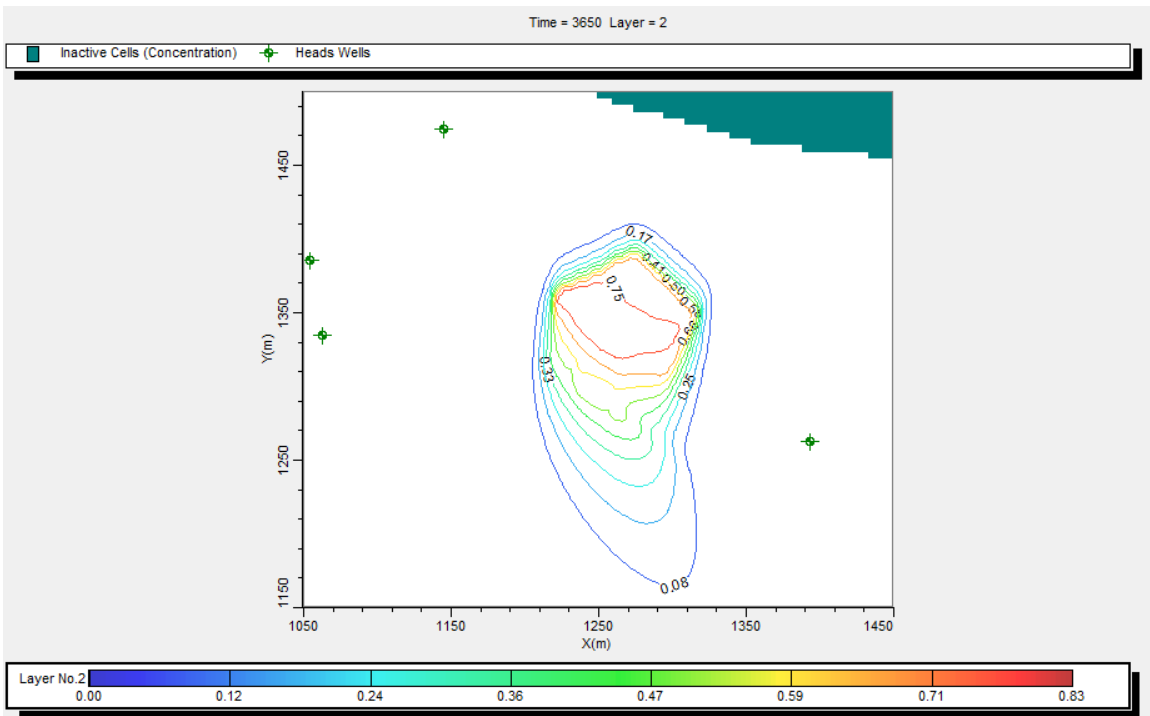


Figura A.175 Cenário 18b, $t = 3650$ dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

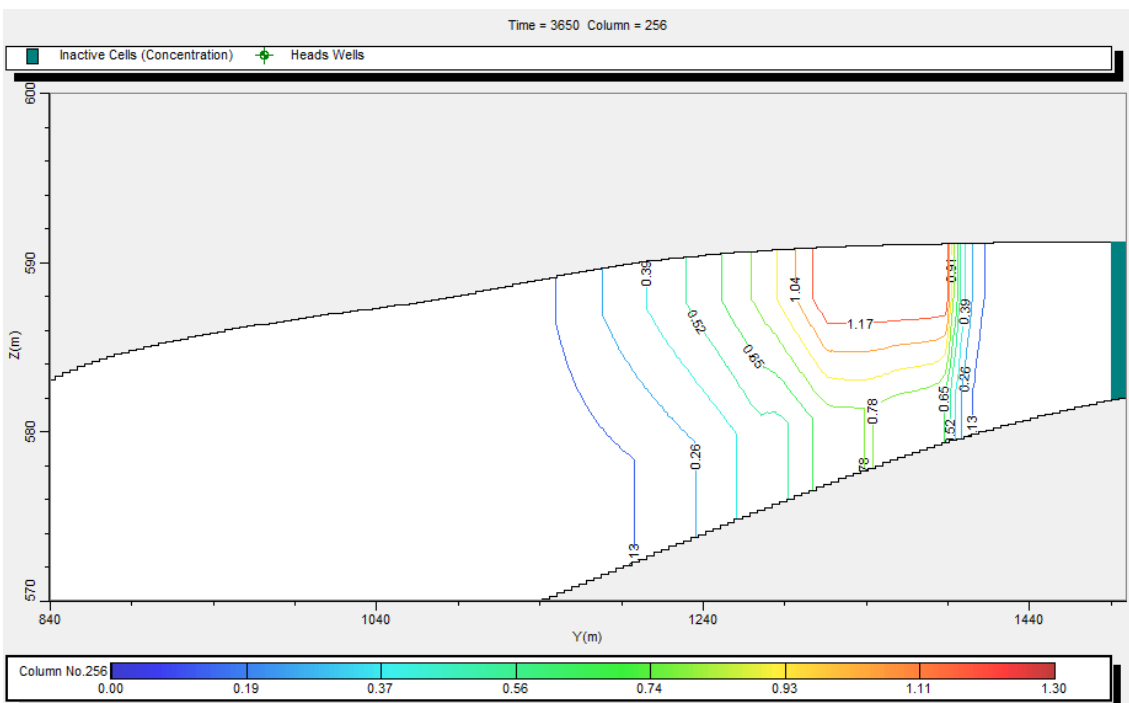


Figura A.176 Seção do cenário 18b, $t=3650$ dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

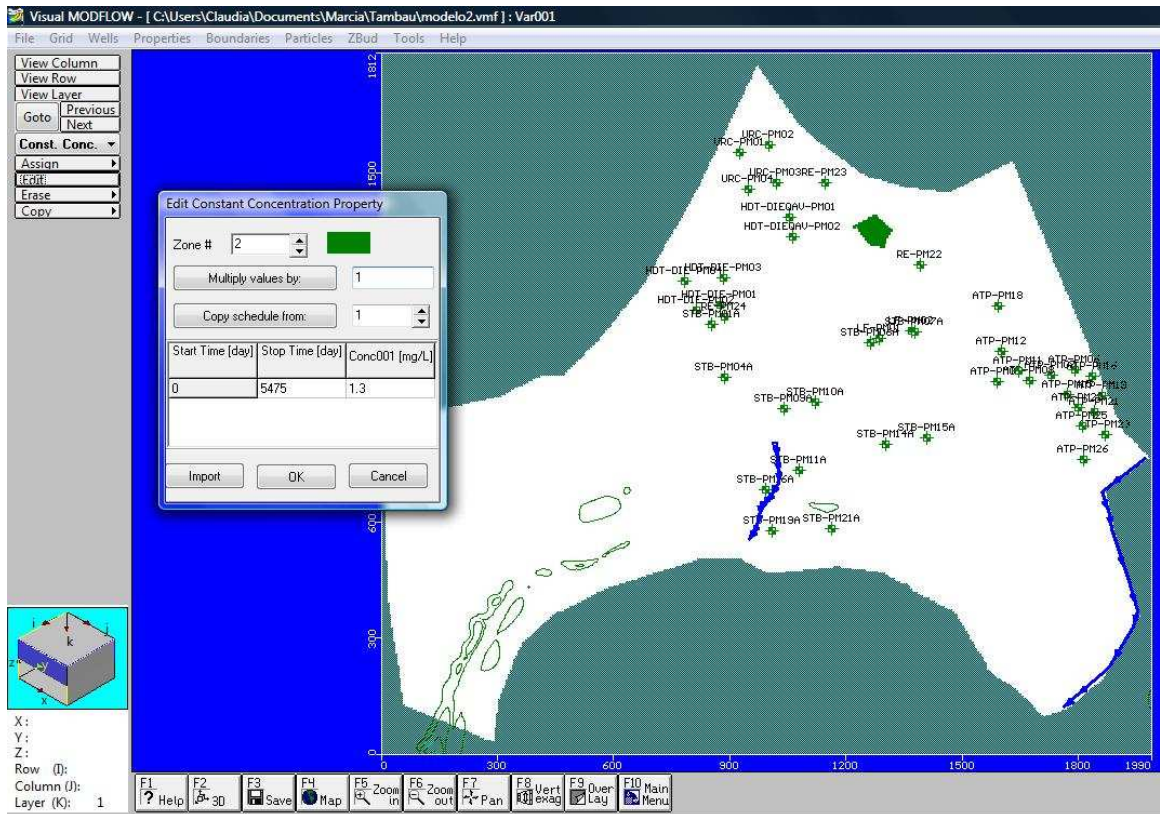


Figura A.177 Condições de contorno da concentração de naftaleno para o cenário 18c.

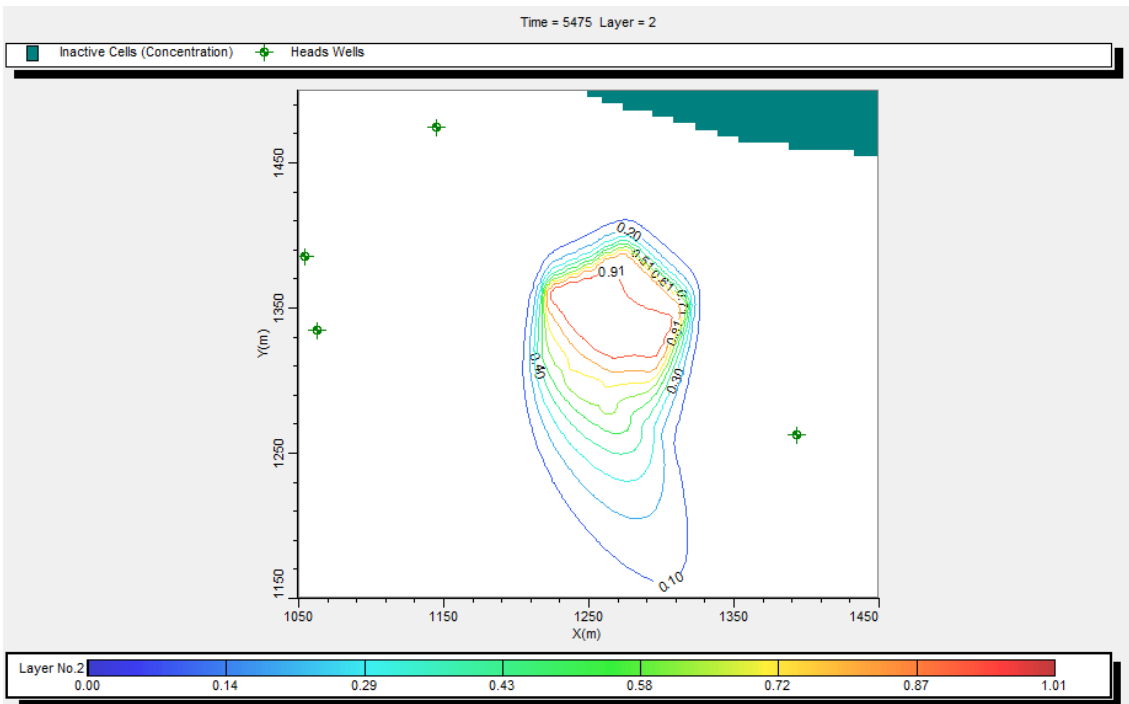


Figura A.178 Cenário 18c, t= 5475 dias, concentração de naftaleno em mg/l na zona saturada, com sorção e sem biodegradação.

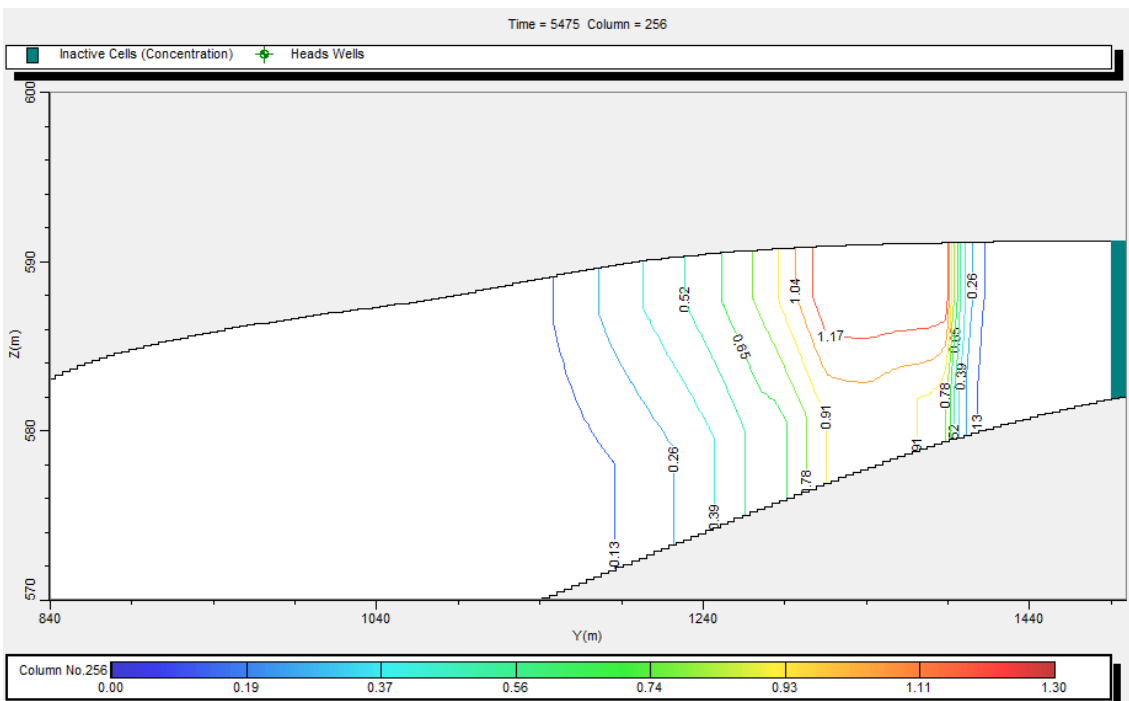


Figura A.179 Seção do cenário 18c, t=5475 dias, com sorção e sem biodegradação. Valores de concentração de naftaleno em mg/l.

ANEXO 7

PACOTES DE TRANSPORTE DE FLUXO E CONTAMINAÇÃO

The screenshot shows the 'Edit Engines' dialog box with the following settings:

- Time Options:** Start Date: 2/13/2010, Start Time: 12:00:00 AM, Run Type: Transient Flow, Steady-State Simulation Time: 1 [day]
- Flow Options:** Flow Engine: USGS MODFLOW 2000 from WHI, Simulation Type: Groundwater flow
- Compatible Transport Variant:** [Var001]
- Transport Engine:** MT3DMS
- Sorption:** Linear isotherm (equilibrium-con)
- Reactions:** First-order irreversible decay
- Reaction Parameters:** N/A
- Description:** DoD MT3DMS v. 5.2 (Public Domain)
- Total Number of Species:** 1
- Number of Mobile Species:** 1

Buttons at the bottom: Delete, Copy, New, Edit, OK, Cancel, Help.

Figura A.180 Tela pacote de transporte de contaminantes com sorção linear.

The screenshot shows the 'Edit Engines' dialog box with the following settings:

- Time Options:** Start Date: 2/13/2010, Start Time: 12:00:00 AM, Run Type: Transient Flow, Steady-State Simulation Time: 1 [day]
- Flow Options:** Flow Engine: USGS MODFLOW 2000 from WHI, Simulation Type: Groundwater flow
- Compatible Transport Variant:** [Var002]
- Transport Engine:** MT3DMS
- Sorption:** Langmuir isotherm (equilibrium-c)
- Reactions:** First-order irreversible decay
- Reaction Parameters:** N/A
- Description:** DoD MT3DMS v. 5.2 (Public Domain)
- Total Number of Species:** 1
- Number of Mobile Species:** 1

Buttons at the bottom: Delete, Copy, New, Edit, OK, Cancel, Help.

Figura A.181 Tela pacote de transporte de contaminantes com sorção não linear.

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](#)