

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MODELAMENTO DE FLUXO E DE TRANSPORTE  
DE FENÓIS EM AQUIFERO FREÁTICO E ESTUDO  
DOS PROCESSOS DE MIGRAÇÃO E ATENUAÇÃO  
DESTES CONTAMINANTES**

Rogério de Aguiar Dudas

Orientador: Prof. Dr. Alberto Pacheco (GSA/IGc)

Co-orientador: Rodrigo Coelho

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-32/2002)

SÃO PAULO  
2002



**Universidade de São Paulo  
Instituto de Geociências**

**MODELAMENTO DE FLUXO E DE TRANSPORTE DE FENÓIS EM  
AQUIFERO FREÁTICO E ESTUDO DOS PROCESSOS DE  
MIGRAÇÃO E ATENUAÇÃO DESTES CONTAMINANTES**

Rogério de Aguiar Dudas

DEDALUS - Acervo - IGC

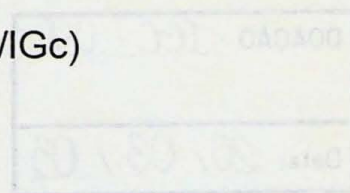


30900011657



**Monografia de Trabalho de Formatura  
(TF 2002/32)**

**Orientador: Prof. Dr. Alberto Pacheco (GSA/IGc)  
Co-orientador: Rodrigo Coelho**

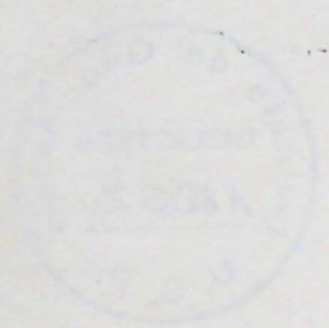


**São Paulo  
2002**

TF  
D844  
RA.m

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo

Modelamento de Fluxo e de Transporte de Fônos em  
Acúridos e Estudos dos Processos de  
Injeção e Atenuação destes Contaminantes



Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso  
(1992)

DOAÇÃO	ICC - USP
Data:	20 / 03 / 03



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos e ao professor Alberto Pacheco.

A Flavio Hayashi, Flavio Lima, Shanty Navarro, Sueli Roberta da Silva e principalmente a Thomas Eckhardt que foi quem me deu o maior auxílio com o programa de modelamento.

Aos meus grandes amigos de casa: GL (Japonês), Zekurubu e Ridículo.

Agradeço a Cristina Salvador e Rodrigo Coelho pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Meus agradecimentos também vão a Fabrício di Paula, Priscila Batista e Fábio pela ajuda com as figuras, mesmo quando estavam sem tempo.

E agradeço profundamente meus familiares e principalmente meu IRMÃO, meu PAI e minha MÃE.



## ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.2	Histórico da Conservação	2
2	Contexto Geológico e Hidrogeológico	3
2.1	Geologia Regional	3
2.2	Hidrogeologia Regional	3
2.3	Geologia Local	4
2.4	Hidrogeologia Local	5
3	Aspectos Teóricos	7
3.1	Modelamento Matemático	7
3.2	Aplicação da Método de Malhas na Hidrogeologia	8
3.3	Matrizes Hídricas	14
3.4	Modelo de Fluxo	15
3.4.1	Modelo Convectivo	16
3.4.2	Equação de Advecção	17
3.4.3	Construção de um Modelo de Fluxo	17
3.4.4	Calibração	22
3.5	Modelo de Transporte	23
3.5.1	Modelo Convectivo	23
3.5.2	Equação de Advecção	23
3.5.3	Construção de um Modelo de Transporte	23
3.6	Atenuação Natural	25
3.6.1	Processos de Atenuação Natural	25
3.6.1.1	Processos Não Destrutivos	25
3.6.1.2	Processos Destrutivos	26
3.6.2	Caracterização da Atenuação Natural	27
3.6.2.1	Parâmetros Relacionados	28
3.6.2.2	Relação entre os Parâmetros	28
3.6.2.3	Fatores que Afetam a Caracterização da Atenuação Natural	29
4	Matrizes e Modelos	30
5	Resultados	31
5.1	Conclusões Gerais	31
5.2	Apresentação dos Resultados	31
5.2.1	Resultados Gerais	31

Dedico esse trabalho  
Ao Bruno, minha querida mãe Eunice  
e meu querido pai Eduardo.



## ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Histórico da Contaminação.....	2
2. Contexto Geológico e Hidrogeológico.....	3
2.1 Geologia Regional.....	3
2.2 Hidrogeologia Regional.....	3
2.3 Geologia Local.....	4
2.4 Hidrogeologia Local.....	5
3. Aspectos Teóricos.....	12
3.1 Modelamento Matemático.....	12
3.2 Aplicações de Modelos Matemáticos na Hidrogeologia.....	13
3.3 Métodos Numéricos.....	14
3.4 Modelo de Fluxo.....	16
3.4.1 Modelo Conceitual.....	16
3.4.2 Escolha do Aplicativo.....	17
3.4.3 Construção de um Modelo de Fluxo.....	17
3.4.4 Calibração.....	22
3.5 Modelo de Transporte.....	23
3.5.1 Modelo Conceitual.....	23
3.5.2 Escolha do Aplicativo.....	23
3.5.3 Construção de um Modelo de Transporte .....	23
3.6 Atenuação Natural.....	28
3.6.1 Processos Atuantes na Atenuação.....	28
3.6.1.1 ...Processos Não Destrutivos.....	28
3.6.1.2 ...Processos Destrutivos.....	29
3.6.2 Caracterização da Atenuação Natural.....	30
3.6.2.1 Parâmetros Analisados.....	30
3.6.2.2 Rede e Plano de Monitoramento.....	31
3.6.2.3 Fatores que Afetam a Demonstração da Atenuação Natural...31	
4. Materiais e Métodos.....	33
5. Resultados.....	34
5.1 Contexto Hidroquímico.....	34
5.2 Atenuação Natural.....	34
5.2.1 Balanço de Massa.....	34



5.2.2	Processos Atuantes na Área e Reações Redox.....	40
5.3	Modelo Matemático de Fluxo das Águas Subterrâneas.....	45
5.3.1	Modelo de Fluxo.....	45
5.3.2	Escolha do Aplicativo e Preparação das Informações Técnicas.....	48
5.3.3	Discretização Espacial e Temporal.....	49
5.3.4	Condições de Contorno.....	49
5.3.5	Dados de Entrada.....	49
5.3.6	Resultados.....	51
5.4	Modelo Matemático de Transporte do Fenol.....	54
5.4.1	Modelo Conceitual.....	54
5.4.2	Escolha do Aplicativo.....	54
5.4.3	Discretização Espacial e Temporal.....	54
5.4.4	Condições Iniciais.....	55
5.4.5	Condições de Contorno.....	55
5.4.6	Resultados.....	59
5.5	Sensibilidade do Modelo de Acordo com os Parâmetros de Calibração – Retardamento e Degradação.....	59
5.5.1	Retardamento.....	59
5.5.2	Degradação.....	62
6.	Conclusões.....	67
7.	Bibliografia.....	69

## ANEXOS

1.	Bioscreen.....	
----	----------------	--

2.4.1.....Leituras de Nível D'água e Carga Hidráulica nos Poços de Monitoramento.....

5.1.1.....Resultados Analíticos.....

5.1.2.....Resultados Analíticos.....

5.2.1.1...Cubagem de Índice de Fenóis na Água Subterrânea.....

5.2.2.1 Reações Redox.....



## FIGURAS

- 2.4.1 Mapa potenciométrico e pluma de fenóis na água subterrânea
- 2.4.2 Mapa potenciométrico e pluma de fenóis na água subterrânea
- 2.4.3 Mapa potenciométrico e pluma de fenóis na água subterrânea
- 2.4.4 Seções hidrogeológicas
- 3.3.1 Representação da malha de diferenças finitas e elementos finitos
- 3.4.3.c.1 Tipos de condições de contorno
- 3.5.3.b.1 Tipos de condições iniciais em modelos de transporte
- 3.6.2.2.1 Rede de monitoramento recomendada para demonstração da atenuação natural
- 5.1.1 Variação de fenóis no aquífero freático – centro de massa
- 5.1.2 Variação de fenóis no aquífero freático – borda da pluma
- 5.2.1.1 Variação da massa de fenol nas águas subterrâneas durante o monitoramento – aquífero freático
- 5.2.2.1 Linhas de fluxo
- 5.2.2.2 Concentrações de od e nitrato na água subterrânea (mg/l) – fev/2000
- 5.2.2.3 Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na água subterrânea (mg/l) – fev/2000
- 5.2.2.4 Concentrações de sulfato e metano na água subterrânea (mg/l) – fev/2000
- 5.2.2.5 Zoneamento das reações redox
- 5.3.3.1 Malha e domínio do modelo
- 5.3.5.1.a.1 Propriedades de armazenamento do aquífero e cond. Hidráulica
- 5.3.5.1.a.1 Recargas adotadas no modelo
- 5.3.6.1 Modelo de fluxo calibrado
- 5.4.5.a.1 Áreas fontes de fenol
- 5.4.5.b.1 Valores de meia vida para cada zona



## RESUMO

O modelamento matemático vem sendo bastante utilizado como uma ferramenta adicional no gerenciamento, na proteção e na remediação de aquíferos.

Esse trabalho visou criar e descrever um modelo de fluxo de água subterrânea e de transporte de contaminantes para um aquífero freático impactado por fenóis. Além disso, a partir de dados de campanhas de monitoramento da água subterrânea, foram estudados os processos atuantes na atenuação natural do fenol, sendo definidas as principais reações de óxido redução que ocorrem na área.

A atenuação natural do fenol no aquífero foi observada pela análise das plumas, do balanço de massa do contaminante na área e da quantidade dos principais parâmetros indicadores da atenuação natural, como o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e o nitrato.

As simulações feitas pelo modelo de transporte para o fenol comprovam a atuação desses processos no local estudado. Elas mostram que as plumas quase não se movem no aquífero, permanecendo sempre com as mesmas dimensões ao longo do tempo. Os baixos erros obtidos nas simulações e a verificação da sensibilidade do modelo em relação a mudanças nos valores de meia vida e do coeficiente de retardamento adotados na calibração do modelo dão uma grande confiança nos resultados obtidos.

A redução dos óxidos de ferro e de manganês realizadas pelas bactérias presentes no solo são os processos de óxido-redução predominante na degradação do fenol na área. Entretanto, devido a grande quantidade de sulfato no aquífero, que atua como aceptor de elétrons, estima-se que a redução do sulfato também seja de grande importância na degradação do fenol.



## ABSTRACT

Mathematical modelling is being widely used as an additional tool in the management, protection and remediation of aquifers.

This paper describes the creation of a groundwater flow model and a contaminant transport model applied to a phreatic aquifer contaminated by phenols. In addition, based on groundwater monitoring data, a study was developed on the natural attenuation processes of phenol, defining the major oxidation-reduction reactions that occur in the site.

Natural attenuation of phenol in the aquifer was observed through the detailed study of the plumes, through contaminant mass balance and monitoring of the key parameters which are indicative of natural attenuation, such as  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and nitrate.

Simulations using the transport model for phenol confirm the existence of such processes in the target area. These simulations also indicate that the plumes are stable through time. Confidence in the results of the modelling is sustained by the low level of errors during the simulations and the verification of its sensibility when checked against different half-life times and retardation factors.

The reduction of iron and manganese oxides by endogenous bacteria present in the natural soil is the main oxidation-reduction process in the degradation of phenol in the target area. Nevertheless, due to the high sulphate content in the aquifer, which acts as an electron acceptor, it is believed that the reduction of sulphate also plays an important role in the degradation of phenol.



## 1. INTRODUÇÃO

A escassez de água doce torna-se, cada vez mais, uma ameaça ao desenvolvimento econômico mundial. Em vista disso a água subterrânea surge como um importante bem mineral desse início de século. A década de 70 foi marcada por um intenso processo de industrialização do país, no entanto, como consequência do rápido crescimento econômico, surgiram os problemas ambientais. A degradação ambiental deveu-se principalmente à inexistência, nesta época, de normas e controles legais e também ao restrito conhecimento tecnológico disponível.

As transformações ocorridas desde então colocaram o meio ambiente como assunto prioritário no mundo moderno.

Dentro deste contexto, proteção e remediação de aquíferos são itens de fundamental importância. O gerenciamento desse bem depende da competência em se quantificar o fluxo e transporte de contaminantes nas águas subterrâneas. Um dos métodos bastante utilizados como ferramenta adicional às medições de campo nessa quantificação é o modelamento matemático.

Modelo matemático é uma equação ou série de equações que simulam e prevêem respostas físico-químicas de um aquífero sujeito a perturbações, tais como poços de injeção ou extração, ou a migração de um composto tóxico (Cleary, 1991). Eles ampliam nossa base de informações, e quando usados em conjunto com experiência e dados de campo, ajudam-nos a tomar decisões tecnicamente melhores e mais disciplinadas.

Este trabalho visa descrever os princípios básicos necessários à elaboração de um modelo de fluxo subterrâneo e de transporte de contaminantes no aquífero, criado a partir de dados reais de quatro anos de monitoramento de um aquífero freático impactado por compostos fenólicos, localizado à noroeste da cidade de São Paulo.

A contaminação em estudo teve origem a partir da infiltração, no solo, de efluentes industriais depositados em lagoas de evaporação. Estudos das plumas de contaminantes e avaliação dos principais indicadores geoquímicos e microbiológicos mostraram que os compostos orgânicos presentes no aquífero, entre eles o fenol, sofrem degradação intrínseca. Os processos de atenuação na migração de contaminantes do aquífero, assim como os seus processos de transporte, são peças chave para a confecção de modelos matemáticos.



## 1.1 OBJETIVOS

Os objetivos principais do trabalho são:

- Criar um modelo matemático de fluxo e de transporte no aquífero, utilizando-se o programa *Visual MODFLOW*, através de dados obtidos em campanhas de monitoramento de aquífero freático impactado por fenóis;
- Descrever os passos necessários para a criação de modelo matemático de fluxo da água subterrânea e de transporte de contaminantes, tais como domínio, discretização e condições de contorno;
- Estudar os dados analíticos dos parâmetros que evidenciam os processos de atenuação natural e definir quais são as principais reações de oxido redução atuantes na área;

## 1.2 HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO

A área estudada localiza-se na região centro-leste do Estado de São Paulo. A contaminação ocorreu através da infiltração de efluentes industriais em três lagoas de evaporação. Os efluentes eram gerados a partir da digestão ácida de bagaço de cana, sendo compostos basicamente por matéria orgânica e potássio.

As lagoas foram construídas no final da década de 70, sendo utilizadas em forma de rodízio até 1990. Durante esse período, o efluente infiltrou-se no solo, atingindo o aquífero freático. Amostragens de solo realizadas a partir de sondagens na área indicaram a presença de concentrações residuais de compostos fenólicos adsorvidos ao solo.

Análises químicas da água subterrânea coletada dos poços de monitoramento detectaram valores de fenóis acima dos limites de potabilidade (anteriormente estabelecidos pela Portaria 36 do Ministério da Saúde, de 19/01/1990 como 0,1 ug/L) para algumas amostras. Desde então, vem sendo realizadas sucessivas campanhas de monitoramento periódicas para avaliar o comportamento da contaminação.



## **2. CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO**

### **2.1 GEOLOGIA REGIONAL**

A coluna estratigráfica das seqüências paleozóicas e mesozóicas da Bacia do Paraná no centro-leste do Estado de São Paulo é constituída pelos grupos Tubarão, Passa Dois, São Bento e Bauru. Nessa região, os três Grupos têm sido divididos em oito formações: Sub Grupo Itararé, Aquidauana, Tatuí, Irati, Estrada Nova, Pirambóia, Botucatu e Serra Geral, representando quase toda a série estratigráfica da Bacia do Paraná, desde o Carbonífero superior até o Cretáceo.

Na região de estudo aflora em grande extensão o Grupo Tubarão, constituído pelo subgrupo Itararé, na parte inferior, correspondendo ao ciclo glacial, e pela Formação Tatuí, na parte superior, indicando o ciclo pós-glacial (Rocha Campos, 1967 ; Landim & Fúlvaro, 1972; apud Yoshinaga, 1997). Depósitos Cenozóicos e corpos intrusivos de diabásio também são mapeados em toda a região.

Localmente, ao redor da área de estudo, aparecem sedimentos do Sub-Grupo Itararé, que são caracterizados por depósitos glaciais continentais, glácio-marinhos, fluviais deltáicos, lacustres e marinhos, compreendendo principalmente arenitos de granulação variada, diamictitos, tilitos, siltitos, folhelhos, ritmitos e raras camadas de carvão. Os corpos intrusivos também aparecem em grande escala, sendo caracterizados por diques e sills de diabásio, provavelmente de idade contemporânea aos derrames da formação Serra Geral (Mesozóico).

### **2.2 HIDROGEOLOGIA REGIONAL**

Na região ocorrem três sistemas aquíferos regionais: O Sistema Aquífero Tubarão, de porosidade primária, representado aqui, pelos sedimentos permo-carboníferos do Sub-Grupo Itararé, o Sistema Aquífero Cristalino, composto por rochas ígneas e metamórficas de natureza granítica e gnáissica de idade precambriana e cambro-ordoviciano, de porosidade fissural, e localmente ocorrem aquíferos sob as rochas da Formação Serra Geral, limitados quanto à sua extensão, por serem corpos pequenos, distribuídos irregularmente na região e à diversas profundidades.



### *Sistema Aquífero Cristalino*

Na literatura, é citado como um aquífero de extensão regional, de porosidade secundária, anisotrópico e heterogêneo, de comportamento semi confinado a livre e descontínuo.

A sua capacidade específica média é de 0,28 m<sup>3</sup>/h por metro de rebaixamento e a vazão média dos poços que o exploram é de 7,3 m<sup>3</sup>/h. A sua transmissividade varia de 0,13 a 6,85 m<sup>2</sup>/dia (Yoshinaga, 1997).

### *Sistema Aquífero Tubarão – Aquífero Itararé*

Possui uma grande complexidade hidrogeológica devido ao ambiente deposicional de seus sedimentos ter sido extremamente complexo, ocasionando a ocorrências de fácies interdigitadas de difícil entendimento espacial e estratigráfico. É considerado como aquífero de extensão regional, de porosidade primária, livre a semi-confinado, heterogêneo, descontínuo e anisotrópico.

Os valores de capacidade específica média e de vazão média são de 0,2522 m<sup>3</sup>/h e 8,47 m<sup>3</sup>/h, respectivamente. As transmissividades são inferiores a 21m<sup>2</sup>/dia, e a sua condutividade hidráulica varia de  $9,0 \times 10^{-6}$  até  $4,0 \times 10^{-3}$  cm/s.

### *Aquífero Diabásio*

São os que apresentam mais baixos valores médios de capacidade específica e de vazão. A sua produção está relacionada aos fraturamentos existentes na rocha.

## **2.3 GEOLOGIA LOCAL**

A área estudada localiza-se sobre rochas básicas intrusivas relativas a Formação Serra Geral, sendo constituída de diabásio. Nos arredores do corpo intrusivo ocorrem sedimentos pertencentes à Formação Itararé.

Sondagens realizadas permitiram constatar que a área em estudo assenta-se sobre solo superficial, seguido de um perfil de alteração do corpo de diabásio, sendo definida a seguinte estratigrafia:



- Solo argilo-arenoso avermelhado, atingindo profundidade máxima de 4,5 metros. Localmente, no PM-07, foi observado um solo argilo-arenoso marrom escuro.
- Argila arenosa variegada, com espessura variando entre 1 e 4 metros. Sua ocorrência é restrita, não abrangendo toda a área investigada.
- Solo de alteração argilo-arenoso, de coloração ocre/cinza, com espessura variando entre 4 e 11 metros. Em algumas sondagens foi observada a ocorrência de níveis com fragmentos de rocha.
- Rocha básica (diabásio), de granulação fina a média, de cor cinza, com topo rochoso bastante fraturado e alterado. O horizonte superior, numa extensão de cerca de 2 metros, apresenta-se mais fraturado, e conforme se aprofunda na rocha, as fraturas ficam mais rarefeitas. Apresenta três sistemas principais de fraturamento, com distribuição espacial vertical, oblíqua e horizontal. As fraturas ocorrem, em sua maioria, seladas.

Nas sondagens do PM-06 e PM-08, localizadas na área das antigas lagoas de efluentes, foi observado um aterro argilo-arenoso, variegado, sobrejacente ao solo de alteração de rocha, com espessura entre 2 e 4 metros.

## **2.4 HIDROGEOLOGIA LOCAL**

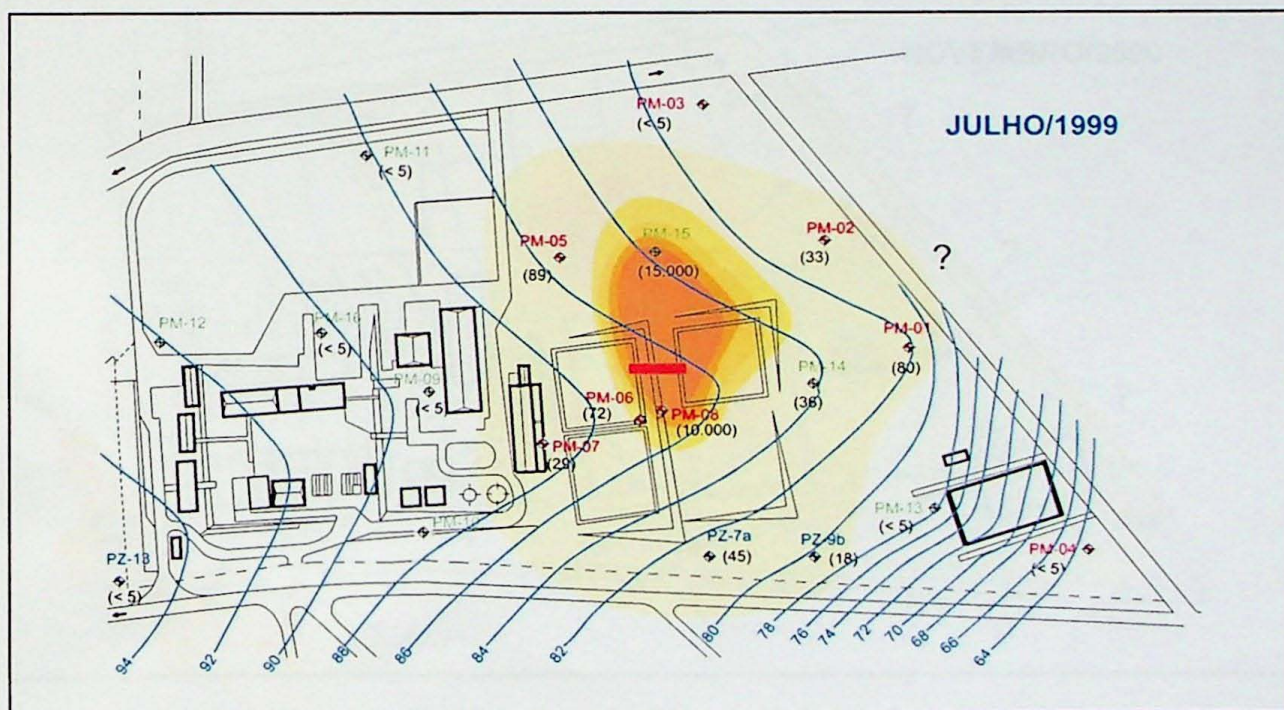
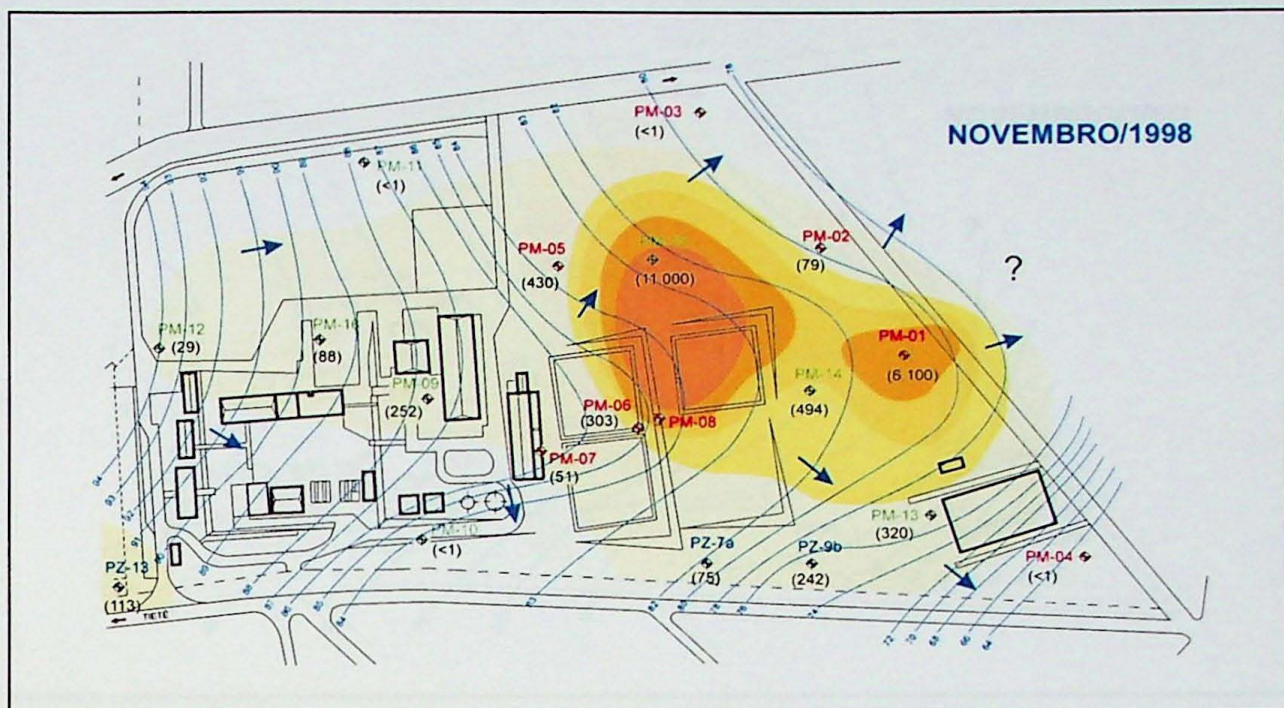
O aquífero freático presente na área corresponde ao horizonte de alteração do corpo de diabásio. A sua espessura varia entre 4 e 11 metros, e assenta-se sobre o diabásio, apresentando um horizonte de fragmentos de rocha de cerca de dois metros sobre o topo rochoso.

O fluxo subterrâneo ocorre preferencialmente para norte, em direção ao rio presente na região, como pode ser observado nos mapas potenciométricos das figuras 2.4.1, 2.4.2 e 2.4.3. É observada a existência de um divisor de águas subterrâneo, gerando dois sentidos de fluxo: um para noroeste e outro para nordeste. O gradiente hidráulico do fluxo subterrâneo na direção N/NW é de 3%, enquanto que o gradiente para o fluxo subterrâneo na direção NE é em torno de 15%, o que gera dois comportamentos hidráulicos distintos para a área.

Em onze campanhas de monitoramento realizadas desde o final de 1998, foi observada uma variação no nível d'água de em média 2 metros, sendo que os maiores valores de carga hidráulicas foram observados nos meses de maio e julho. Isso deve-se ao tempo de trânsito das águas pluviais na zona não-saturada que, na área, varia de 3 a 6 meses após a estação das



**Figura 2.4.1. - MAPA POTENCIOMÉTRICO E PLUMA DE FENÓIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**



## LEGENDA

- PM-12 Poço de monitoramento
- (75) Concentração de Fenóis (ppb)
- ← Sentido do fluxo subterrâneo
- 86 Linhas equipotenciais (m)

## ISOCONCENTRAÇÕES DE FENÓIS (ppb)

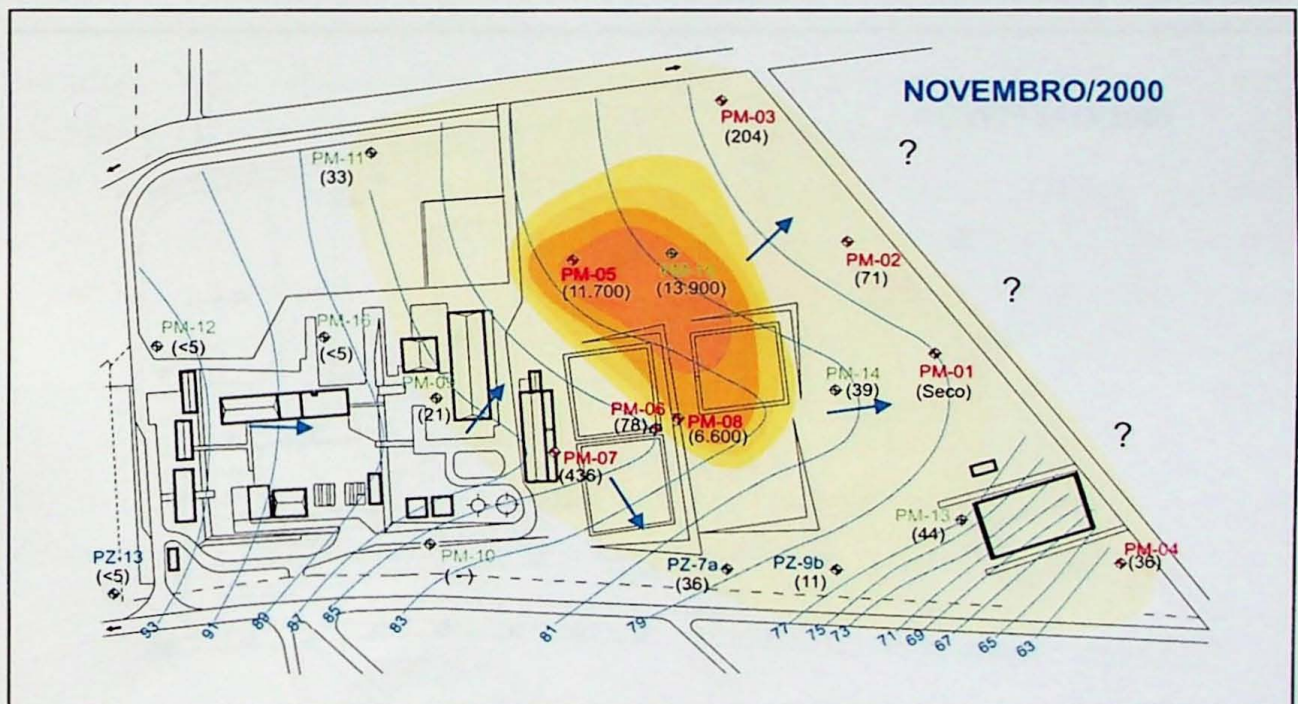
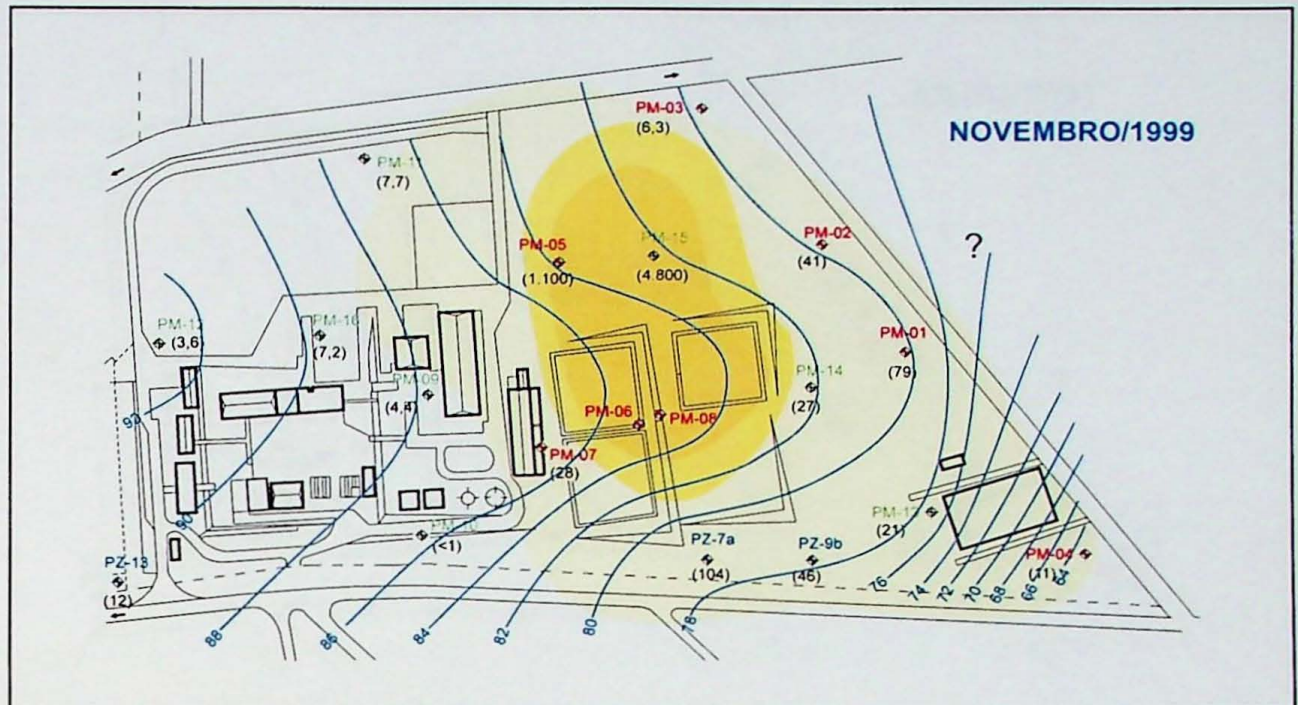
- |             |              |
|-------------|--------------|
| 10 - 500    | 5001 - 10000 |
| 501 - 1000  | > 10000      |
| 1001 - 5000 |              |



0 20 40 60 80 100m



**Figura 2.4.2. - MAPA POTENCIOMÉTRICO E PLUMA DE FENÓIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**



### LEGENDA

- ⊕ PM-12 Poço de monitoramento
- (75) Concentração de Fenóis (ppb)
- ← Sentido do fluxo subterrâneo
- 86 — Linhas equipotenciais (m)

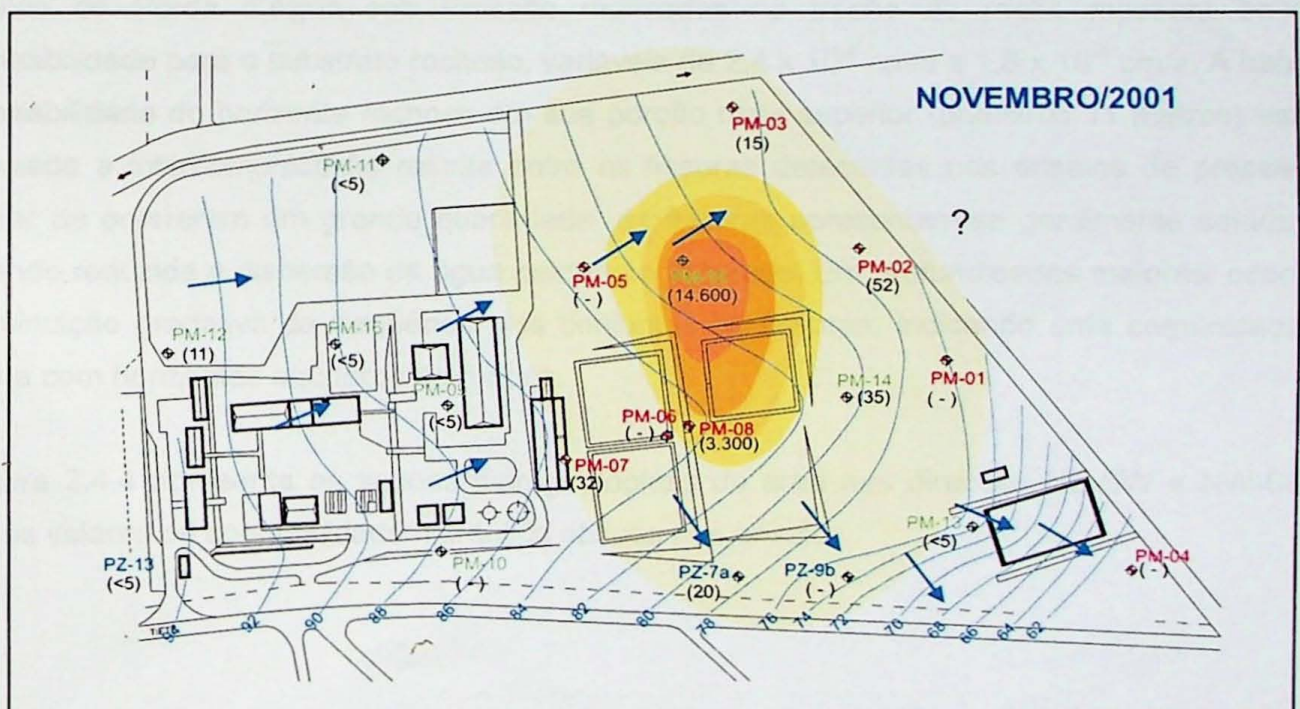
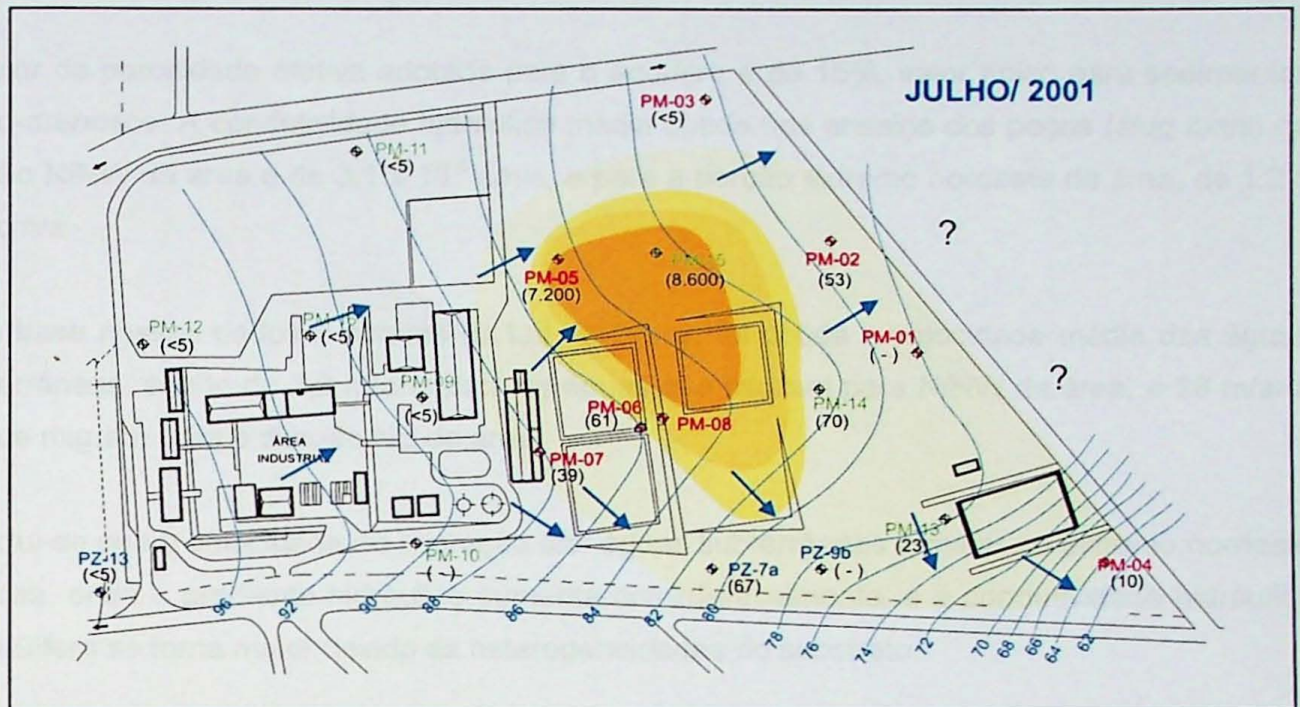
### ISOCONCENTRAÇÕES DE FENÓIS (ppb)

- |             |              |
|-------------|--------------|
| 10 - 500    | 5001 - 10000 |
| 501 - 1000  | > 10000      |
| 1001 - 5000 |              |





**Figura 2.4.3. - MAPA POTENCIOMÉTRICO E PLUMA DE FENÓIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**

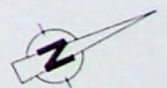


### LEGENDA

- ⊕ PM-12 Poço de monitoramento
- (75) Concentração de Fenóis (ppb)
- ← Sentido do fluxo subterrâneo
- 86 Linhas equipotenciais (m)

### ISOCONCENTRAÇÕES DE FENÓIS (ppb)

- |             |              |
|-------------|--------------|
| 10 - 500    | 5001 - 10000 |
| 501 - 1000  | > 10000      |
| 1001 - 5000 |              |



0 20 40 60 80 100m



chuvas, compreendendo o período entre os meses de novembro e março. Os valores de nível d'água medidos em seis campanhas, assim como os valores de carga hidráulica obtidos estão na tabela 2.4.1.

O valor da porosidade efetiva adotada para o aquífero é de 15%, valor típico para sedimentos argilo-arenosos. A condutividade hidráulica média obtida nos ensaios dos poços (*slug tests*) na porção N/NW da área é de  $3,1 \times 10^{-5}$  cm/s, e para a porção extremo nordeste da área, de  $1,2 \times 10^{-4}$  cm/s.

Com base nesses dados e através da Lei de Darcy, foi obtida a velocidade média das águas subterrâneas, sendo de 2,0 m/ano para as águas que migram para N/NW da área, e 38 m/ano as que migram para a direção NE da área.

Conclui-se que a velocidade de migração das águas subterrâneas é maior no extremo nordeste da área, onde o gradiente hidráulico aumenta consideravelmente, e a condutividade hidráulica do aquífero se torna maior devido às heterogeneidades do substrato.

Ensaio de Perda d'Água sob Pressão realizados no trecho de rocha mostram baixa permeabilidade para o substrato rochoso, variáveis de  $2,4 \times 10^{-4}$  cm/s a  $1,8 \times 10^{-5}$  cm/s. A baixa permeabilidade do horizonte rochoso em sua porção mais superior (primeiros 11 metros) está associada a intercomunicação restrita entre as fissuras detectadas nos ensaios de pressão. Apesar de ocorrerem em grande quantidade, as fraturas apresentam-se geralmente seladas, tornando reduzida a dispersão da água pelo meio fraturado. Em profundidades maiores, ocorre a diminuição gradativa da frequência dos conjuntos de fissuras, indicando uma comunicação restrita com horizontes aquíferos profundos.

A figura 2.4.4 apresenta as seções hidrogeológicas da área nas direções NE-SW e NW-SE, com os valores de condutividade hidráulica obtidos nos ensaios.

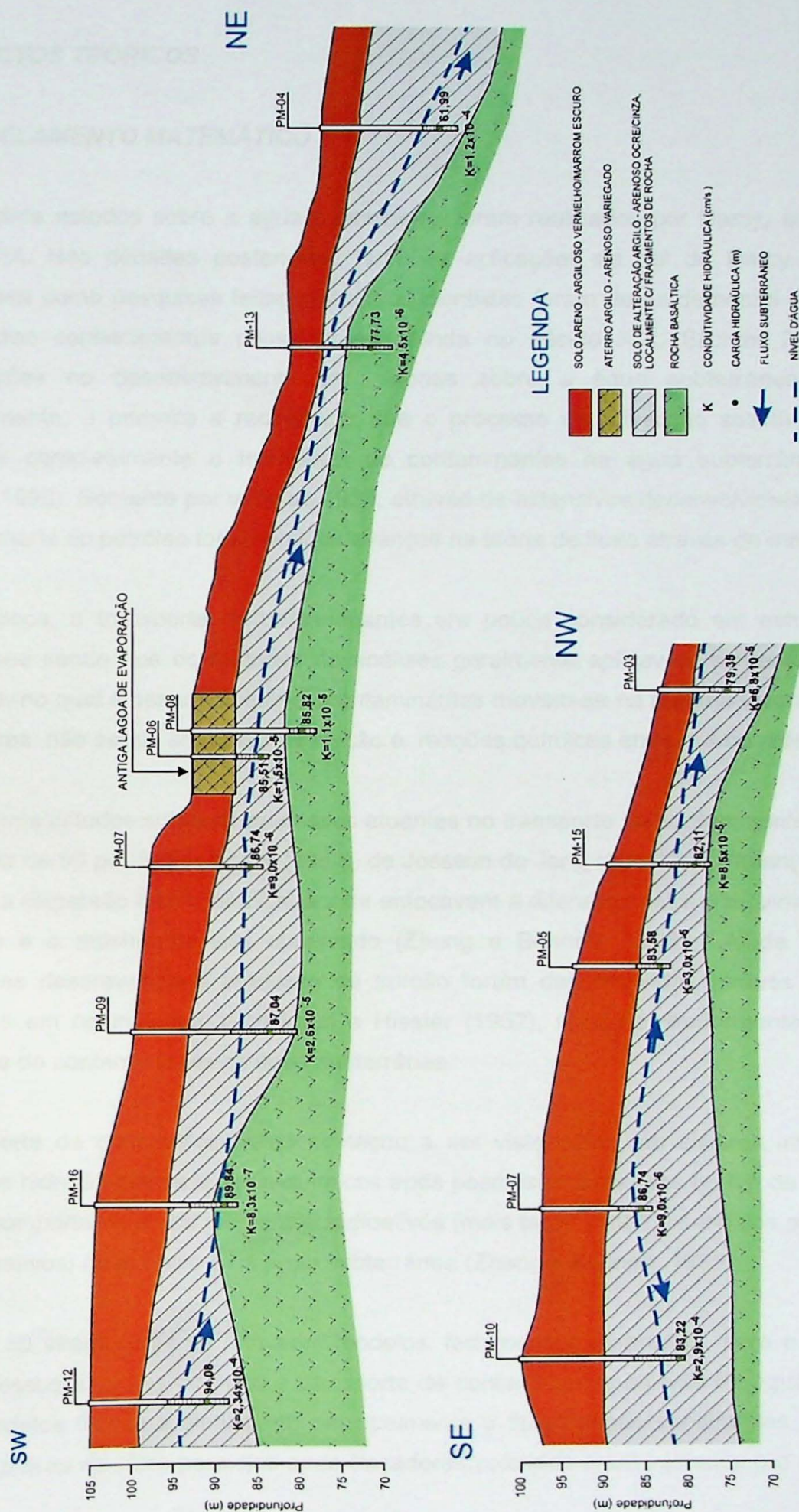


TABELA 2.4.1. - LEITURAS DE NÍVEL D'ÁGUA E CARGA HIDRÁULICA NOS POÇOS DE MONITORAMENTO

POÇO	COTA	nov/98		jul/99		nov/00		nov/99		jul/01		nov/01	
		N.A.	C. HIDRÁULICA	N.A.	C. HIDRÁULICA	N.A.	C. HIDRÁULICA	N.A.	C. HIDRÁULICA	N.A.	C. HIDRÁULICA	N.A.	C. HIDRÁULICA
	UNIDADE	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros	metros
PM-01	88.66	8.74	-	8.33	80.33	poço seco	-	poço seco	-	poço seco	-	poço seco	-
PM-02	84.78	5.95	78.83	5.68	79.10	6.72	78.06	5.80	78.98	6.34	78.44	7.33	77.45
PM-03	83.85	4.50	79.35	4.37	79.48	5.24	78.61	4.27	79.58	4.40	79.45	5.64	78.21
PM-04	77.04	15.05	61.99	14.26	62.78	15.28	61.76	15.59	61.45	15.57	61.47	poço seco	-
PM-05	93.35	9.77	83.58	9.57	83.78	11.20	82.15	10.25	83.10	10.03	83.32	poço seco	-
PM-06	93.78	8.27	85.51	7.31	86.47	8.52	85.26	8.50	85.28	8.50	85.28	poço seco	-
PM-07	97.72	10.98	86.74	9.16	88.56	11.12	86.60	9.78	87.94	10.20	87.52	11.91	85.81
PM-08	93.54	8.72	84.82	7.53	86.01	8.75	84.79	9.18	84.36	9.08	84.46	9.39	84.15
PM-09	99.74	12.70	87.04	11.10	88.64	12.02	87.72	10.37	89.37	11.15	88.59	12.27	87.47
PM-11	96.40	8.59	87.81	9.41	86.99	9.55	86.85	7.97	88.43	8.67	87.73	9.62	86.78
PM-12	105.23	11.15	94.08	11.54	93.69	11.35	93.88	15.95	89.28	11.65	93.58	11.75	93.48
PM-13	85.25	7.52	77.73	7.50	77.75	7.88	77.37	7.43	77.82	7.60	77.65	9.04	76.21
PM-14	90.89	8.06	82.83	8.16	82.73	8.78	82.11	9.01	81.88	9.01	81.88	9.50	81.39
PM-15	89.81	7.70	82.11	7.49	82.32	9.15	80.66	8.14	81.67	8.30	81.51	9.73	80.08
PM-16	104.02	14.18	89.84	14.07	89.95	14.40	89.62	13.55	90.47	14.41	89.61	16.43	87.59
PZ-07A	92.60	10.35	82.25	13.93	78.67	14.30	78.30	13.27	79.33	13.50	79.10	14.37	78.23
PZ-09B	88.80	-	-	poço seco	-	10.98	77.82	poço seco	-	poço seco	-	poço seco	-
PZ-13	107.55	-	-	12.34	95.21	12.35	95.20	11.57	95.98	11.59	95.96	12.68	94.87



Figura 2.4.4. - SEÇÕES HIDROGEOLÓGICAS





### **3. ASPECTOS TEÓRICOS**

#### **3.1 MODELAMENTO MATEMÁTICO**

Os primeiros estudos sobre a água subterrânea foram realizados por Darcy, em meados do século XIX. Nas décadas posteriores, tanto as aplicações da Lei de Darcy para a água subterrânea como pesquisas feitas por outros cientistas foram de fundamental importância no avanço dos conhecimentos nessa área. Ainda no século XIX, Slichter fez numerosas contribuições no desenvolvimento de teorias sobre a água subterrânea, sendo ele, provavelmente, o primeiro a reconhecer que o processo de advecção sozinho poderia não descrever completamente o transporte de contaminantes na água subterrânea (Zheng e Bennett, 1995). Somente por volta de 1930, através de extensivos desenvolvimentos no campo de engenharia do petróleo foram obtidos avanços na teoria de fluxo através de meios porosos.

Nessa época, o transporte de contaminantes era pouco considerado em estudos de água subterrânea sendo que os métodos de análises geralmente aplicavam somente o cálculo da advecção, no qual é assumido que os contaminantes movem-se na mesma velocidade da água subterrânea, não sendo afetado pela sorção e reações químicas entre outros processos.

Os primeiros estudos sobre os processos atuantes no transporte de contaminantes foram feitos na década de 50 por Scheidegger (1954), de Josselin de Jong (1958) e Saffman (1959), sempre relativos à dispersão hidrodinâmica, aonde enfocavam a diferença entre o movimento advectivo calculado e o movimento real observado (Zheng e Bennett, 1995). Ainda nos anos 50, expressões descrevendo o processo de sorção foram desenvolvidas através de pesquisas realizadas em colunas por Vermeulen e Hiester (1952), sendo posteriormente aplicadas ao transporte de contaminantes na água subterrânea.

O transporte de contaminantes só começou a ser visto como um sistema influenciado por processos hidrodinâmicos e físico-químicos após pesquisas realizadas no fim da década de 50 sobre o comportamento de elementos radioativos (mais tarde sendo estendidos para elementos não radioativos) no subsolo e na água subterrânea (Zheng e Bennett, 1995).

Os anos 50 viram surgir os primeiros modelos, ferramentas essenciais para o entendimento dos processos atuantes no fluxo e transporte de contaminantes através da água subterrânea. Eram modelos físicos e simulavam principalmente o fluxo, sendo constituídos por caixas de areia ou placas de vidro paralelas onde traçadores coloridos eram injetados e o movimento da



água subterrânea era estudado pela observação da sua trajetória através das camadas geológicas. Posteriormente, os modelos físicos foram substituídos pelos modelos analógicos elétricos, que se utilizavam de grandes placas com resistores e capacitores para simularem o fluxo de água subterrânea em grandes sistemas aquíferos (Walton 1970, apud Cleary, 1991). Os modelos físicos e elétricos analógicos eram bons para simular o fluxo da água subterrânea, mas ineficientes e as vezes até incapazes de simular o transporte de contaminantes. Visto isso, no fim da década de 60, começo da de 70 houve a substituição gradual dos modelos analógicos para modelos numéricos feitos por computadores, que se tornavam cada vez mais disponíveis, possibilitando a simulação do transporte de contaminantes com maior facilidade.

Outro fator principal para avanços nos conhecimentos sobre o transporte de contaminantes foi a mudança no setor das pesquisas: antes feitas para intrusões salinas, passaram a ser efetuados para casos de contaminações por lixões e depósitos de resíduos industriais, casos bem mais práticos e corriqueiros.

Nos anos setenta, os computadores ainda eram muito grandes e de difícil programação, o que tornava as técnicas de modelamento numérico praticamente inacessíveis a pessoas que não tivessem uma formação matemática, impossibilitando aos profissionais de águas subterrâneas trabalharem, eles próprios, com os modelos. Nos anos 80, com o avanço da tecnologia, os computadores ficaram cada vez menores e seu uso mais fácil acarretando, em grande revolução na modelagem para água subterrânea. Foram obtidos também, muitos avanços nos conhecimentos relacionados a sorção e biodegradação, assim como das reações que controlam o equilíbrio químico entre contaminante/aquífero, informações importantes na simulação de transporte de contaminantes.

Todos esses desenvolvimentos facilitaram o entendimento das técnicas de modelamento numérico de sistemas aquíferos, tornando necessário para o modelador hoje em dia, apenas um bom conhecimento dos processos hidrogeológicos e aplicação correta do modelo.

### **3.2 APLICAÇÕES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA HIDROGEOLOGIA**

Os modelos de um modo geral, são ferramentas fundamentais no planejamento e previsões de situações reais (Cabral & Melo, 1997). A modelagem matemática de aquíferos é uma ferramenta importante para o entendimento de problemas hidrogeológicos complexos que vem sendo bastante utilizada por órgãos ambientais e empresas de consultoria. São sempre usados em conjunto com dados de campo, identificando áreas aonde maiores informações são



necessárias e auxiliando nas decisões a serem tomadas. Quanto melhor a qualidade dos dados de campo e a compreensão do modelo conceitual do sistema, melhor serão os resultados da modelagem matemática (Iritani, 1999).

Os modelos matemáticos são representações do comportamento de aquíferos através das equações matemáticas que regem os processos nele atuantes, sendo elas: equação fundamental de fluxo e as equações fundamentais de transporte, estando inclusos todos os parâmetros atenuantes como adsorção, retardamento, dispersão e degradação, e também pelas condições iniciais e de contorno (Iritani, 1999).

Algumas aplicações do modelo de fluxo e de transporte são:

- Auxílio na determinação de quanto e como coletar dados de campo;
- Entender, tridimensionalmente, a dinâmica de sistemas complexos de fluxo e transporte de contaminantes na água subterrânea;
- Avaliar as direções preferenciais do caminhamento de contaminantes;
- Gerenciamento de recursos hídricos;
- Zoneamento de poços de abastecimentos públicos;
- Auxílio na seleção de melhores técnicas de remediação em determinada área contaminada;

### **3.3 MÉTODOS NUMÉRICOS**

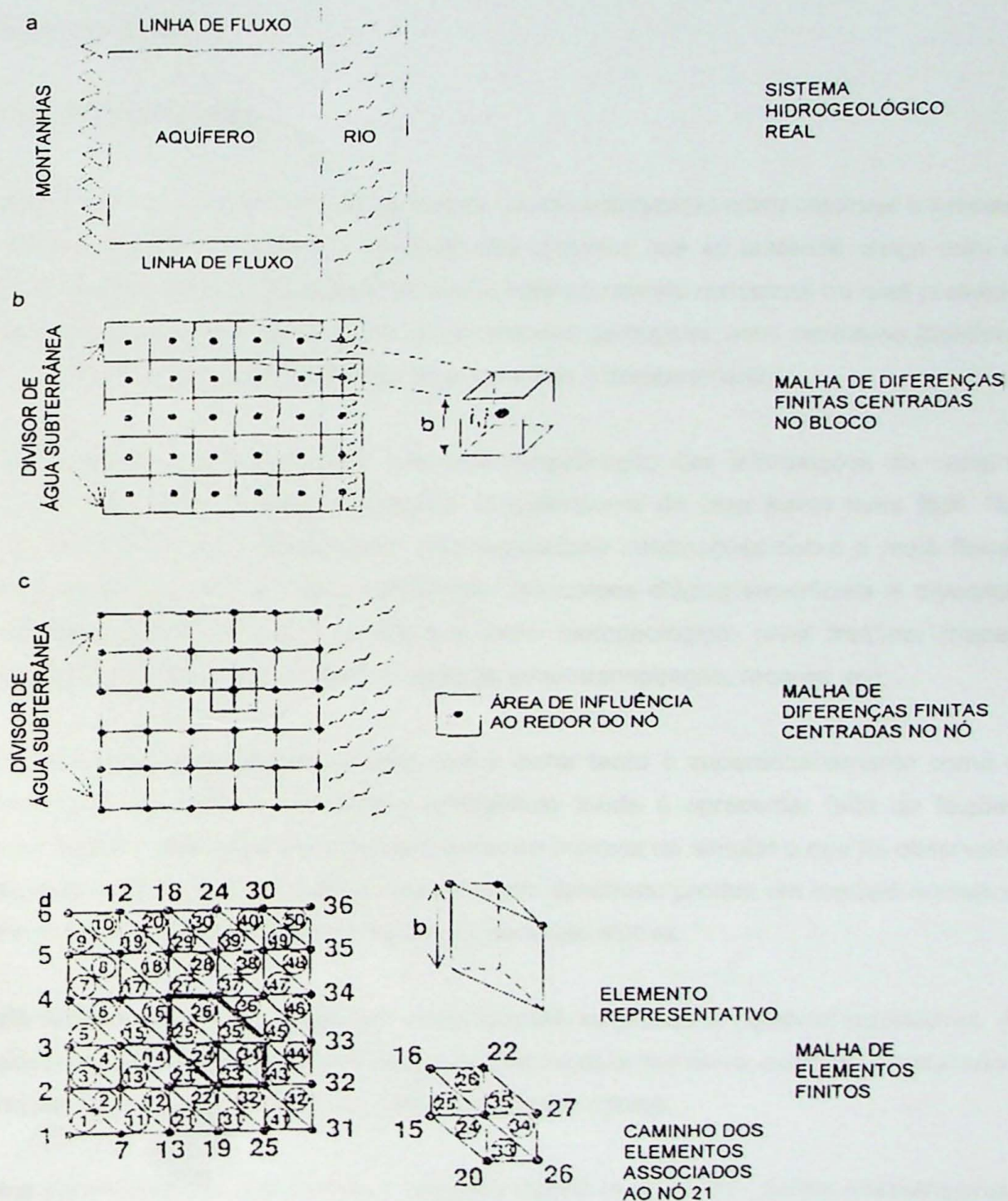
Geralmente, utilizam-se dois métodos numéricos para a resolução de equações diferenciais, sendo eles: método de diferenças finitas; método de elementos finitos.

*Métodos de Diferenças Finitas* – é uma representação discretizada em um ponto, isto é, a carga hidráulica é definida no nó da malha e é extrapolada para toda a área que envolve o nó. A sua malha é formada por retângulos (figura 3.3.1), e seus espaçamentos podem ser constantes, variar ao longo de cada eixo ou de um eixo para o outro (Cabral e Melo, 1997).

*Método de Elementos Finitos* – é uma representação discretizada sobre uma área, sendo que a variação da carga hidráulica dentro do elemento é definida pela interpolação de carga nos nós. Geralmente a sua malha é formada por triângulos (figura 3.3.1), que podem ser refinadas nas áreas de maior interesse, como por exemplo, áreas com alto grau de gradiente hidráulico, permitindo um melhor ajuste ao formato da área (Iritani 1999).



**Figura 3.3.1. - REPRESENTAÇÃO DA MALHA DE DIFERENÇAS FINITAS E ELEMENTOS FINITOS**





Geralmente, o Método de Diferenças Finitas é o mais usado, devido a sua maior facilidade na entrada dos dados, o que o torna mais fácil de ser compreendido pelos seus usuários. Entretanto, em casos em que as direções principais de condutividade hidráulica variam para todo o aquífero, não podendo ser ajustadas aos eixos das coordenadas, deve ser utilizado o Método de Elementos Finitos.

### **3.4 MODELO DE FLUXO**

#### **3.4.1 MODELO CONCEITUAL**

A modelagem matemática envolve diversas etapas, aonde a simulação computacional é apenas um dos passos. A primeira delas é a definição dos objetivos que se pretende atingir com a confecção do modelo, seguido pela etapa de elaboração do modelo conceitual no qual procura-se estabelecer a geometria do sistema com suas camadas geológicas, seus contornos (domínio do modelo), suas interconexões hidráulicas, suas recargas e bombeamentos.

O modelo conceitual nada mais é do que uma simplificação das informações de campo, permitindo que elas sejam usadas no modelo computacional de uma forma mais fácil. Na modelagem de fluxo de água subterrânea, são necessárias informações sobre o meio físico, entre elas: espessura média da área, localização dos corpos d'água superficiais e divisores d'água, camadas confinantes, etc; e sobre o meio hidrogeológico: nível freático, mapas potenciométricos, condutividade hidráulica, taxas de evapotranspiração, recarga, etc.

O ideal na conceitualização de um sistema real é evitar tanto o superdetalhamento como o subdetalhamento. Um modelo conceitual subdetalhado tende a apresentar falta de feições presentes no sistema real, tornando o modelo numérico incapaz de simular o que foi observado em campo, enquanto que um modelo conceitual muito detalhado produz um modelo numérico complexo e pesado, tornando-se uma ferramenta não muito efetiva.

Um modelo conceitual sempre apresenta interpretações subjetivas e números qualitativos. A sua veracidade só será atestada após a construção do modelo numérico, quando os resultados das simulações são comparados com os dados obtidos em campo.

Os modelos conceituais são classificados, segundo Cabral et al. (1997), como: tridimensional, bidimensional horizontal, bidimensional vertical e modelo quase- tridimensional. O mais usado é o tridimensional, também utilizado nesse trabalho.



### 3.4.2 ESCOLHA DO APLICATIVO

Na seleção do aplicativo matemático a ser usado na modelagem, alguns fatores devem ser levados em consideração, entre eles estão: qual o objetivo a ser alcançado; a complexidade do sistema real a ser modelado; e o tempo. Um aplicativo simples pode ser utilizado em casos aonde a modelagem é usada para fazer pequenas aproximações do sistema real, em vista que simplificações numéricas podem ser assumidas, principalmente se os dados disponíveis forem limitados. Por outro lado, se a modelagem for utilizada como uma ferramenta na qual são baseadas decisões importantes, pode ser necessário um aplicativo mais avançado, que represente de forma mais minuciosa as condições da área.

### 3.4.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO DE FLUXO

O passo seguinte à elaboração do modelo conceitual é a construção do modelo numérico, o qual incorpora as equações de fluxo governantes, as condições de contorno, as condições iniciais, a distribuição espacial dos aquíferos e aquitardes, as perturbações externas (como entradas e saídas de água do modelo), além das propriedades físicas do meio poroso.

Devem ser previamente definidas as condições iniciais, as condições de contorno e a discretização espacial (horizontal e vertical), assim como a temporal (estacionário ou transiente).

#### A) EQUAÇÃO DE FLUXO

A equação diferencial parcial tridimensional, aplicada a um modelo matemático, que governa o fluxo da água subterrânea, considerando-se um meio heterogêneo, anisotrópico e em estado transiente (cargas hidráulicas variando ao longo do tempo), é derivada através da combinação matemática da equação de balanço de água e da Lei de Darcy (Anderson & Woessner, 1992; Cleary, 1989; apud Iritani, 1999), sendo ela a seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[ K_{xx} \frac{\partial H}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[ K_{yy} \frac{\partial H}{\partial Y} \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[ K_{zz} \frac{\partial H}{\partial Z} \right] - W(X, Y, Z, t) = S_s \left[ \frac{\partial H}{\partial t} \right]$$

Onde:

$K_{xx}$ ,  $K_{yy}$  e  $K_{zz}$  - Componentes principais do tensor de condutividade hidráulica [L/T];



- H - Carga hidráulica [L];
- $S_s$  - Coeficiente de armazenamento específico [1/L];
- W - Fonte interna de entrada ou saída de água (poços de bombeamento ou injeção, drenos etc.),  $[L^3/TL^3]$ .

Levando-se em conta que um volume elementar representativo de um aquífero, com os eixos do sistema de coordenadas coincidentes com as principais direções do tensor de condutividade hidráulica, isto é, x, y e z colineares a  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$  e  $K_{zz}$ , respectivamente, e considerando a água com uma densidade constante (Cleary, 1991).

Utilizando-se situações simplificadas, de isotropia e homogeneidade, em uma ou duas dimensões, é possível resolver a equação de fluxo de forma analítica. No entanto, métodos numéricos permitem maior amplitude de cenários a serem simulados, e maior versatilidade na representação do sistema real, pois permitem discretizar a equação diferencial parcial nas variáveis de espaço (x, y e z) (Cleary, 1989 ; apud Iritani, 1999).

## **B) CONDIÇÕES INICIAIS**

A condição inicial refere-se a distribuição tridimensional de carga hidráulica no domínio do modelo matemático no momento inicial da simulação, isto é, no tempo igual a zero . A forma geral, segundo Cleary (1991) é:

$$H = f(x, y, z) \quad \text{para } t = 0$$

Quando o valor das cargas hidráulicas é conhecido, utiliza-se essas como condição inicial, o que torna os resultados melhores, e faz com que o modelo demore menos tempo para rodar. Como essa informação é muitas vezes desconhecida, muitos modeladores usam uma carga constante média para toda a área do modelo (Cleary, 1991).

## **C) CONDIÇÕES DE CONTORNO**

Devido a equação geral do fluxo subterrâneo em meio poroso ser uma equação diferencial parcial, é necessário que se conheça as condições de contorno para que ela seja resolvida. Elas são utilizadas para definir, com base no sistema hidrogeológico real, as fronteiras hidráulicas ou físicas que delimitam o modelo. As definições para os tipos de condições de contorno, segundo Cabral et al. (1997) são:



*Contorno Físico* – é devido a presença de características que influenciam o escoamento, como rochas impermeáveis, falhas geológicas e corpos d'água superficiais.

*Contorno Hidráulico* – é formado devido as condições do escoamento. Geralmente são divisores de água e linhas de fluxo. Considera-se que o fluxo, na direção perpendicular ao contorno, seja nula.

Matematicamente falando, elas podem ser de três tipos:

*Carga Hidráulica especificada (Condição de Dirichlet)* – a carga hidráulica é especificada no contorno. A carga pode ser uma constante ou uma função do espaço e/ou do tempo (Cleary 1991). Exemplos de contornos com condições de carga constante são os rios e lagos.

*Fluxo Especificado (Condição de Neumann)* – o fluxo da água subterrânea é especificado. Ele pode ser nulo, isso é, não há fluxo na direção transversal (não entra nem sai água) ao contorno. Exemplos de condições de contorno de fluxo nulo são: divisores d'água e camadas impermeáveis, como um embasamento cristalino não fraturado (Cleary, 1991).

*Fluxo Dependendo da Carga Hidráulica (Condições mista ou de Robin ou Cauchy)* – ocorre em contornos semipermeáveis. O fluxo através de uma fronteira é calculado com base na diferença entre uma carga hidráulica especificada e a carga hidráulica calculada pelo modelo (Anderson e Woessner 1992; apud Iritani 1999). Ela não é tão comum como os outros dois tipos de contorno, sendo usada para modelar drenança através de contornos semipermeáveis, como em aquíferos semi-confinados ou leitos colmatados de rios e lagos.

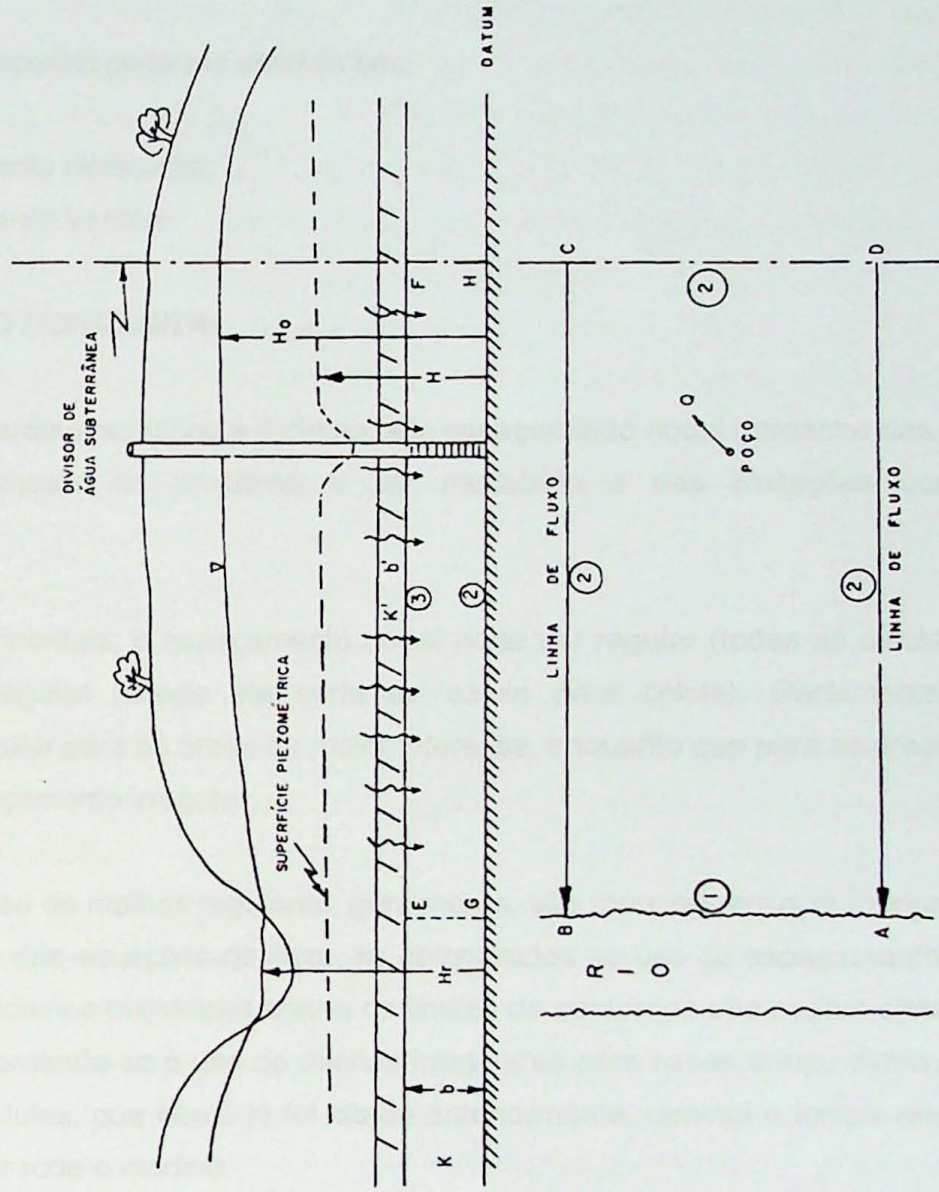
Em modelos tridimensionais, devem ser estabelecidos contornos tanto para os lados do domínio do modelo, como para o topo e a base dos aquíferos, podendo ser usados para representar feições que apareçam no interior do domínio do modelo, como rios, drenagens, lagos, etc.

A figura 3.4.3.c.1 apresenta exemplos do tipo de condições de contorno existentes.

#### **D) DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL**



Figura 3.4.3.c.1. - TIPOS DE CONDIÇÕES DE CONTORNO



- 1 - Dirichlet
- 2 - Neumann
- 3 - Mista

(Modificado de Cleary, 1991)



A discretização espacial é representada pela malha do modelo. A sua definição pode parecer uma tarefa simples, entretanto é muito importante para o desenvolvimento do modelo. Sem uma malha apropriada, há grandes chances de que não seja alcançada a representação real do modelo conceitual formulado. A definição errada da malha pode causar problemas como: a necessidade maior de tempo para que o computador rode o programa e utilização de maiores espaços na memória do computador;

A discretização espacial pode ser dividida em:

- Espaçamento Horizontal;
- Espaçamento Vertical;

### ***ESPAÇAMENTO HORIZONTAL***

A resolução do modelo numérico é definida pelo espaçamento nodal (tamanho das células), que dependem da escala do problema a ser modelado e das limitações computacionais encontradas.

Nas direções horizontais, o espaçamento nodal pode ser regular (todas as células do mesmo tamanho) ou irregular (aonde ele varia de célula para célula). Geralmente usa-se um espaçamento regular para as áreas de maior interesse, enquanto que para as áreas adjacentes, é usado um espaçamento irregular.

A vantagem no uso de malhas regulares, geralmente, são menores erros numéricos resultantes de aproximações das equações de fluxo, se comparados ao uso de espaçamentos irregulares. Entretanto, em modelos numéricos aonde os limites de contornos são muito distantes da área de interesse, recomenda-se o uso de malhas irregulares para essas áreas, diminuindo assim a quantidade de células, que como já foi citado anteriormente, diminui o tempo necessário para que o computador rode o modelo.

Em casos aonde as simulações são feitas pelo método de diferenças finitas e a malha é irregular, utiliza-se a regra de Trescot et al. (1976) para a determinação da variação do espaçamento nodal. A regra diz que deve-se adotar o fator 1,5, no máximo 2 para a diferença de tamanho entre uma célula e outra célula adjacente, ou seja, uma célula não deve ser 2 vezes maior do que a célula adjacente a ela.



## **ESPAÇAMENTO VERTICAL**

Em casos aonde a discretização horizontal é feita pelo método de elementos finitos, utiliza-se uma discretização vertical baseado no método de diferenças finitas. Na discretização vertical, teoricamente é possível obter uma discretização regular, ou seja, dividir o modelo em camadas com a mesma espessura. Nesse caso, o número total de camadas é determinado simplesmente pela resolução vertical requerida pelo aplicativo. Mas na prática, os sistemas hidrogeológicos possuem uma hidroestratigrafia única, variando tanto nas espessuras quanto nas propriedades hidráulicas. Isso faz com que a maioria dos modelos numéricos utilize malhas irregulares. Com isso, problemas numéricos podem ser minimizados utilizando-se a regra descrita por Trescott et al. (1976) já comentada anteriormente. Assim, limita-se o número de camadas a ser usado no modelo, o que diminui o número de células, e deixa o modelo mais “leve”.

Hoje em dia, a maioria dos aplicativos utilizados na modelagem tridimensional de fluxo de água subterrânea, permitem a utilização de camadas irregulares deformadas, com a espessura da camada variando de um local para outro, mantendo a continuidade do aquífero.

## **E) DISCRETIZAÇÃO TEMPORAL**

Existem dois tipos de discretização temporal usadas em modelos matemáticos: *estado estacionário*, aonde é assumido que as condições como recarga e nível d'água dos poços são as mesmas para toda a simulação; e *estado transiente*, aonde assume-se que essas condições variam ao longo do tempo.

A vantagem do uso de modelos em estado estacionário em relação ao estado transiente é o menor tempo para que o modelo faça as interações matemáticas. Nesse caso, são adotados valores médios de cargas hidráulicas obtidas durante o ano. Já a vantagem do estado transiente são simulações mais realistas, possibilitando simular variações sazonais.

### **3.4.4 CALIBRAÇÃO**

O objetivo da calibração é fazer com que os erros sejam os menores possíveis, e que o modelo simule as condições de fluxo da água subterrânea mais próximas da realidade. Ela é feita através de ajustes em parâmetros como a condutividade hidráulica e recarga. Deve-se ter critérios na hora de fazer esses ajustes de forma que não sejam inventados valores não observados em campo.



### **3.5. MODELO DE TRANSPORTE**

#### **3.5.1 MODELO CONCEITUAL**

O modelo conceitual de transporte de contaminantes em aquífero depende do conhecimento prévio do sistema de fluxo atuante na área de interesse, ou seja, do modelo de fluxo. Por esse motivo, o seu modelo conceitual normalmente está inserido no modelo conceitual elaborado para a simulação do fluxo.

Na simulação do transporte, além das informações utilizadas no modelo de fluxo, é necessário conhecer também: as concentrações do contaminante; as fontes contaminantes (ativas ou inativas); os parâmetros de armazenamento do aquífero (porosidade efetiva e total e coeficiente de armazenamento), além dos processos atuantes na migração da pluma (fator de retardamento, dispersão, degradação, mobilidade do contaminante; etc).

#### **3.5.2 ESCOLHA DO APLICATIVO**

A simulação do transporte de contaminantes em aquíferos é uma atividade mais complexa do que a simulação do fluxo da água subterrânea, onde deve ser considerado um maior número de fatores, entre eles os processos que atuam na migração da pluma contaminante. Quando somente a advecção atua no transporte, a simulação torna-se mais simples do que em casos onde ocorre um transporte dispersivo-reativo. Outros fatores a serem considerados são: dimensão do modelo (bi ou tridimensional); facilidade de uso do aplicativo; e condições em que será rodado (estacionárias ou transientes).

#### **3.5.3 CONSTRUÇÃO DE UM MODELO DE TRANSPORTE**

O passo seguinte para a elaboração do modelo de transporte é a construção do modelo numérico, o qual incorpora as equações de transporte governantes, assim como as condições de contorno e iniciais e a discretização espacial e temporal. Também é de grande importância o conhecimento prévio dos processos atuantes no transporte do contaminantes na área.

#### **A) EQUAÇÃO GERAL DO TRANSPORTE**



A equação de transporte de contaminantes em três dimensões, levando-se em conta a dispersão, o transporte advectivo, o retardamento e equações de decaimento de primeira ordem pode ser escrita da seguinte forma (Cleary, 1989):

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right]}_{\text{①}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C)}_{\text{②}} + \underbrace{\frac{q_s}{\theta} C_s - \lambda \left[ C + \frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right]}_{\text{③}} = R \left[ \frac{\partial C}{\partial t} \right]$$

onde:

- ① - Termo dispersivo;
- ② - Termo advectivo;
- ③ - Termo que descreve reações químicas de decaimento de 1ª ordem e adsorção.

$D_{ij}$  Coeficiente de Dispersão [ $L^2/T$ ];

$t$  Tempo [ $T$ ];

$C$  Concentração do poluente em fase dissolvida [ $M/L^3$ ];

$v_i$  Velocidade da água [ $L/T$ ], calculada pelo modelo de fluxo;

$q_s$  Fluxo volumétrico devido a fontes (poços de bombeamento/injeção), por unidade de aquífero [ $1/T$ ];

$\lambda$  Constante de decaimento de 1ª ordem [ $1/T$ ];

$C_s$  Concentração da água injetada [ $M/L^3$ ];

$\theta$  Porosidade total do solo;

$\rho_b$  Densidade global do solo;

$R$  Coef. de Retardamento, descrito por:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial \bar{C}}{\partial C}$$

$\bar{C}$  Concentração do poluente na fase adsorvida [ $MM^{-1}$ ].



O termo de advecção pode ser resolvido por diferentes técnicas, incluindo diferenças finitas, baseado no princípio de conservação de massa, ou ainda pelo Método de Características (MOC), ou modificações deste (MMOC/HMOC), os quais se baseiam em técnicas de simulação da trajetória de partículas distribuídas no domínio, às quais são atribuídos valores de concentração. Através do tempo, estas partículas são simuladas em sentido jusante ou montante, sendo a nova concentração então calculada para o termo de advecção. A concentração devida aos outros termos da equação de transporte de massa é então calculada, por diferenças finitas.

### **B) CONDIÇÕES INICIAIS**

A condição inicial na simulação do transporte de contaminantes refere-se a distribuição tridimensional das concentrações do contaminante no domínio do modelo matemático no momento inicial da simulação, isto é, no tempo igual a zero (Cleary, 1991). A formula geral é:

$$C=f(x,y,z) \quad \text{para } t=0$$

Nos casos aonde o interesse é avaliar o impacto de uma fonte potencial de poluição, a condição inicial no domínio de interesse é zero para qualquer lugar. Quando a contaminação já existe, e a pluma é conhecida, utiliza-se os seus valores como condição inicial. A figura 3.5.3.b.1 mostra os tipos de condições iniciais existentes.

### **C) CONDIÇÕES DE CONTORNO**

Igualmente a solução de um modelo matemático de fluxo, um modelo matemático de transporte também requer o conhecimento das condições de contorno. Elas são classificadas matematicamente como:

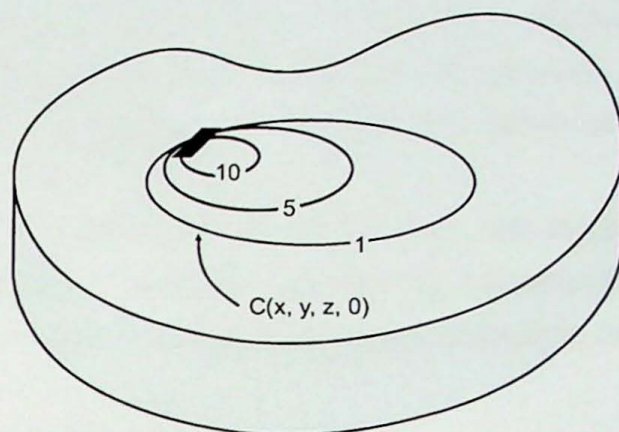
**CONCENTRAÇÃO ESPECIFICADA (Condição de Dirichlet) :** a concentração é especificada no contorno por um período de tempo especificado, através da função:

$$C=f(y,z,t) \quad \text{em } x=0$$

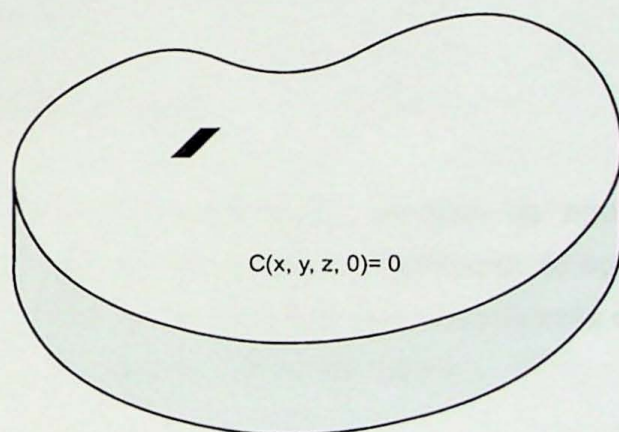
Atua como uma injeção (fonte) ou extração de contaminantes.



Figura 3.5.3.b.1. - TIPOS DE CONDIÇÕES INICIAIS EM  
MODELOS DE TRANSPORTE



A) Condição inicial caracterizada  
por uma pluma já existente



B) Condição inicial caracterizada  
pela concentração zero em qualquer lugar



FLUXO DE MASSA ESPECÍFICADO (Condição de Neumann): o fluxo de massa é especificado no contorno. Segundo Cleary (1991), é dado pela equação:

$$-D_{xx}(\partial C/\partial x)=f(y,z,t) \quad \text{em } x=0$$

O fluxo de massa na superfície depende da difusão molecular, aonde  $D_{xx}$  é o coeficiente de difusão molecular para o meio poroso e  $C$  é a concentração do contaminante. Um caso especial é em contornos impermeáveis, quando o fluxo é zero, dando uma condição de não fluxo.

FLUXO DE MASSA DISPERSIVO E ADVECTIVO DE MASSA ESPECIFICADO (Condição Mista, Robin ou Cauchy) – Neste tipo de contorno, considerado o mais acurado, tanto o fluxo dispersivo quanto o advectivo de massa são especificados no contorno. É explícita como:

$$-D_{xx}(\partial C/\partial x) + V_x C = V_x C_0 \quad \text{em } x=0$$

Aonde  $C_0$  é a concentração fora do contorno, podendo ser em função do tempo ou constante, e  $V_x$  é o componente de velocidade na direção  $x$ . Como não existe um termo de dispersão do lado direito da equação, quer dizer que há um gradiente zero nesse lado (a concentração não varia no espaço).

#### ***D) DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL***

Grande parte dos aplicativos usados em modelos de aquíferos utiliza malhas iguais na simulação do fluxo da água subterrânea e do transporte de contaminantes. Existem aplicativos que permitem, em casos aonde é requerida uma discretização espacial mais acurada, um maior refinamento da malha para simulações de transporte.

#### ***E) DISCRETIZAÇÃO TEMPORAL***

O transporte de contaminantes ocorre quase sempre em estado transiente na natureza, aonde a concentração deve ser considerada em função do tempo, mesmo quando o fluxo governante é representado em estado estacionário. Na maioria das vezes, a simulação deve ser feita em estado transiente. Entretanto, há casos em que, dependendo da fonte de contaminação e dos



processos naturais atenuantes, a pluma pode alcançar um estado estacionário (Zheng et al. 1995).

### **3.6 ATENUAÇÃO NATURAL**

Atenuação natural é a redução da massa, da toxicidade, da mobilidade, do volume e das concentrações dos contaminantes na água subterrânea através de processos naturais ocorridos no solo e na água subterrânea, sem a intervenção humana. Segundo Walker et al. (1997), esses processos podem ser divididos em duas classes gerais: *os destrutivos e os não destrutivos*. Os processos *não destrutivos* não diminuem a massa total do contaminante mas reduzem suas concentrações através da transferência de massa para outros meios ou da melhor distribuição dele no próprio meio. Neles incluem a dispersão, diluição, sorção e volatilização. Já os processos *destrutivos* reduzem ou acabam com a massa total de contaminantes, onde estão incluídos a biodegradação e as reações abióticas.

#### **3.6.1 PROCESSOS ATUANTES NA ATENUAÇÃO**

##### **3.6.1.1 PROCESSOS NÃO DESTRUTIVOS**

A **dispersão hidrodinâmica** é o processo pelo qual a pluma contaminante espalha-se longitudinalmente e transversalmente a direção de fluxo da água subterrânea. Microscopicamente, ela ocorre através da difusão molecular, meio pelo qual o contaminante move-se na direção de maior concentração para a de menor concentração, e também pela dispersão mecânica, que é a dispersão causada pelas variações de velocidade que ocorrem dentro do espaço dos poros, devido a resistência friccional causadas pelas superfícies sólidas do material poroso. Macroscopicamente, a dispersão ocorre pelas heterogeneidades encontradas no subsolo como, por exemplo, diferenças de permeabilidade e condutividade hidráulica.

**Diluição** é o processo que causa a diminuição da concentração do contaminante através da mistura com água não contaminada, podendo ocorrer pela recarga devido, a precipitação, ou pela entrada de água vinda de outros corpos d'água ou aquíferos.

A **sorção** é causada por várias forças químicas e interações entre os contaminantes, a água e o meio poroso ao qual pertence o aquífero. Ele retarda a migração do contaminante, principalmente de elementos químicos hidrofóbicos presentes no aquífero em relação a velocidade da água subterrânea, reduzindo a concentração dissolvida na água subterrânea e



aumentando na fase sólida. É representada pelo coeficiente de distribuição, ou partição, que mostra a distribuição do contaminante entre a fase sólida e a fase líquida, descrita por (Cleary, 1991) como:

$$K_d = (S/C)$$

Onde  $K_d$  é o coeficiente de partição,  $S$  a massa do contaminante por volume unitário de sólido seco e  $C$  é a massa de contaminante por volume unitário de líquido.

Usando-se o  $K_d$ , a densidade do solo ( $\rho_s$ ) e a porosidade total ( $\eta$ ) obtém-se o fator de retardamento ( $R_f$ ) que, quanto maior for, menor será a velocidade do contaminante em relação a água subterrânea (Fetter, 1992):

$$R_f = 1 + (K_d \cdot \rho)/\eta$$

Com  $K_d$  sendo obtido da expressão:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

onde  $K_{oc}$  = coefic. de partição solo – água  
e  $f_{oc}$  = fração orgânica do solo

O cálculo de  $K_{oc}$  pode ser feito pela equação abaixo:

$$K_{oc} = 0,63 K_{ow}$$

Com  $K_{ow}$  sendo coeficiente de partição octanol - água

A **volatilização** causa a perda de massa de compostos orgânicos voláteis da subsuperfície para a atmosfera.

### 3.6.1.2 PROCESSOS DESTRUTIVOS

A **biodegradação** é um processo de transferência de elétrons realizados por micróbios presentes no subsolo enquanto que as **reações abióticas** são transformações não biológicas como a hidrólise e a substituição. Ambas resultam na destruição ou substituição dos



contaminantes, ocorrendo tanto em ambientes redutores como oxidantes, dependendo do tipo do contaminante. Segundo Cleary (1991) muitas reações abióticas e de biodegradação estão de acordo com a cinética de primeira ordem que é dada pela equação (Cleary, 1991):

$$(dC/dt) = -K C$$

onde K é a constante de decaimento de primeira ordem sendo igual a  $0,693/\text{meia vida}$  do contaminante, t é o tempo e C é a concentração do contaminante. Integrando-se, obtemos uma expressão que mostra que a concentração do contaminante cai exponencialmente com o tempo (Cleary, 1991):

$$C = C_0 \exp (-K t)$$

Com  $C_0$  sendo a concentração inicial.

Geralmente, a biodegradação é o processo mais importante que atua na atenuação natural.

### **3.6.2 CARACTERIZAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL**

#### **3.6.2.1 PARÂMETROS ANALISADOS**

Vem aumentando nos últimos anos o interesse na aplicação de técnicas passivas para reduzir ou remover os contaminantes do meio ambiente. Na demonstração da efetividade dos processos naturais como forma de remediação é necessária a confirmação de que, a partir dos processos de transformação, a área contaminada alcançará os padrões de qualidade requeridos pelos órgãos ambientais, e que eles continuarão a atuar por longo período de tempo.

A caracterização da concentração e da distribuição dos contaminantes no solo e na água subterrânea, da geoquímica do solo, do meio poroso pelo qual o aquífero é constituído e da hidrogeologia local são fatores chave na determinação da eficácia da atenuação natural como uma forma de remediação (Keeley et al., 2001). Devem ser medidos os valores de “background” dos contaminantes na área pesquisada, assim como a quantidade de oxigênio dissolvido, nitrato, manganês, ferro, sulfato, sulfeto e bactérias. Essas medidas devem ser realizadas tanto na direção da linha de fluxo principal como na direção transversal a ele. Esses dados permitirão uma caracterização da atividade biológica através das condições redox atuantes no local, conhecendo-se assim, os tipos de reações que ocorrem. Será conhecida também a abundância



de aceptores de elétrons presentes no aquífero, permitindo a estimativa de quanto tempo a atenuação natural permanecerá como uma técnica de remediação viável.

### **3.6.2.2 REDE E PLANO DE MONITORAMENTO**

Para comprovar se a atenuação natural ocorre em determinada área, deve-se implantar redes e planos de monitoramento adequados. A rede de poços deve contemplar tanto a área da pluma de contaminação como a área fora dela, de forma a se observar os valores de background encontrados no local, como mostra a figura 3.6.2.2.1.

A distribuição dos poços de monitoramento tem fundamental importância na determinação da contribuição global dos processos biológicos na redução da concentração e da massa de contaminantes na água subterrânea. Antes da instalação, deve haver um bom conhecimento da hidrogeologia local, assim como do fluxo da água subterrânea. Os poços devem contemplar as linhas de fluxo preferenciais da água subterrânea, com o intuito de observar as diferentes concentrações do contaminante em cada região da pluma, assim como as condições redox nelas encontradas. Se houver necessidade, devem ser instalados poços multiníveis para obter uma caracterização tridimensional dos processos atuantes.

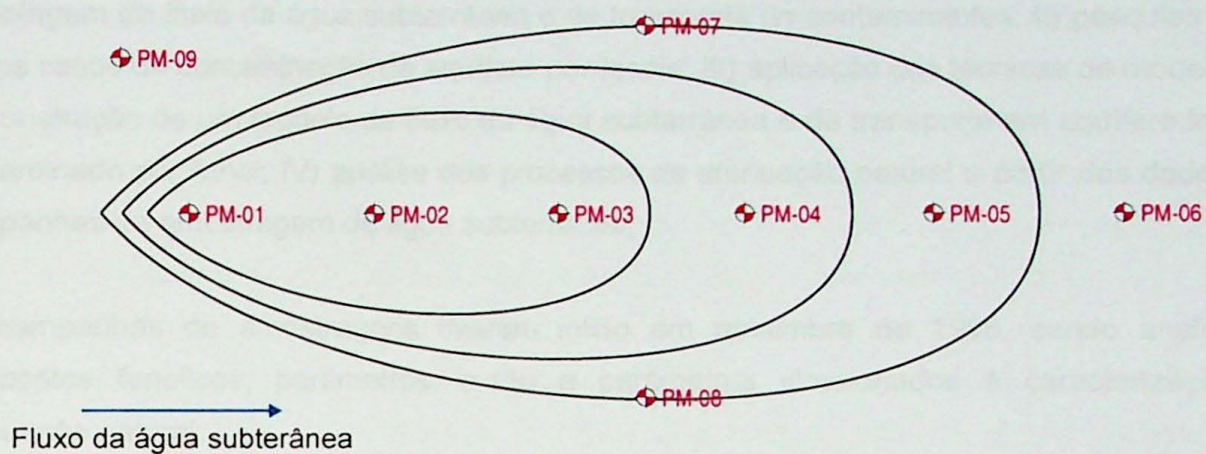
### **3.6.2.3 FATORES QUE AFETAM A DEMONSTRAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL**

Existem alguns fatores que, além da atenuação natural, podem causar efeitos na concentração dos contaminantes nos poços de monitoramento, como por exemplo a recarga do aquífero. Se houver a presença de fontes ativas de contaminante na zona não saturada, a infiltração de água causará a sua lixiviação, aumentando a concentração do contaminante na água subterrânea. Caso contrário, a infiltração pode abaixar aparentemente a concentração do contaminante através da diluição.

Variações sazonais também podem ser causa de um aparente aumento ou diminuição da concentração dos contaminantes devido a diluição ou o movimento da pluma. Apesar da diluição ser considerada parte da atenuação natural, a redução nas concentrações dos contaminantes causada por ela não pode ser atribuída a degradação (Keeley et al. , 2001).



Figura 3.6.2.2.1. - REDE DE MONITORAMENTO RECOMENDADA PARA DEMONSTRAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL



(Modificado de Keeley, et al. , 2001)



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho incluiu as seguintes fases: I) pesquisa bibliográfica e aprendizado de técnicas de modelagem de fluxo da água subterrânea e de transporte de contaminantes; II) pesquisa sobre outros casos de contaminação de aquífero por fenóis; III) aplicação das técnicas de modelagem na construção de um modelo de fluxo da água subterrânea e de transporte em aquífero freático contaminado por fenol; IV) análise dos processos de atenuação natural a partir dos dados das campanhas de amostragem de água subterrânea;

As campanhas de amostragens tiveram início em novembro de 1998, sendo analisados compostos fenólicos, parâmetros in-situ e parâmetros direcionados à caracterização de atenuação natural.

O programa utilizado na simulação do fluxo da água subterrânea foi o *Visual MODFLOW* (Guiguer e Franz, 1996), o qual inclui pré e pós-processadores desenvolvidos para o modelo MODFLOW, anteriormente elaborado por McDonald e Harbaugh (1989) do Serviço Geológico Americano (USGS), um dos mais usados e testados do mundo. Ele resolve numericamente a equação tridimensional de fluxo das águas subterrâneas em meios porosos, através da técnica de diferenças finitas, em malha quadrática, comportando diversas condições de contorno, anisotropia e heterogeneidades, camadas horizontais ou inclinadas, além de poder simular em condições estacionárias ou transientes poços de bombeamento, drenos, barreiras impermeáveis, rios, etc.

O modelo de transporte utilizado foi o MT3D, desenvolvido pela US-EPA (Zheng, 1992) e resolve as equações de transporte de massa em três dimensões, utilizando os arquivos de saída do MODFLOW, ou outro modelo de malha quadrática. O modelo admite uma série de reações químicas, incluindo isothermas de adsorção linear, decaimento de primeira ordem (biodegradação ou decaimento radioativo), além de comportar advecção, dispersão mecânica e difusão química.

No decorrer do trabalho foram usados outros programas como: o AutoCAD 14, utilizado para digitalizar o mapa base do local estudado; o Surfer 7, usado como interpolador das curvas de nível; além do Excel, nas confecções de tabelas; e o CorelDRAW 10 para as figuras.



## **5. RESULTADOS**

### **5.1 CONTEXTO HIDROQUÍMICO**

Foram realizadas 11 campanhas de monitoramento das águas subterrâneas desde novembro de 1998. As tabelas 5.1.1 e 5.1.2 mostram os resultados analíticos para os parâmetros in situ e fenóis obtidos nas campanhas de novembro de 98, julho de 99, novembro de 99, novembro de 2000, julho de 2001 e novembro de 2001.. As figuras 2.4.1, 2.4.2 e 2.4.3 mostram as plumas de fenol para essas campanhas. É evidente a existência de um centro de massa na região dos PMs 05, 15 e 08, localizados entre as duas lagoas de decantação mais a oeste da área.

É observado que nos períodos que procedem a estação chuvosa, quando o nível d'água no aquífero aumenta, as concentrações de fenol encontradas nos poços de monitoramento instalados na área do centro de massa aumentam (PMs-05, 08, 06 e 15). Esse efeito ocorre devido ao aporte de contaminante provindo da zona não saturada. Já nos poços localizados fora do centro de massa da pluma (PM-02, 03, 04, 07, 13 e 14, e os PZs-07 a e 09 b) ocorre o contrário: a recarga causa uma diluição do contaminante, reduzindo a concentração do fenol na água subterrânea.

Nos períodos aonde a recarga é menor (como é observado nas campanhas de nov/00 e nov/01), as concentrações de fenóis aumentam tanto nos poços situados no centro de massa da pluma quanto os localizados fora dela, efeito ocasionado pela menor quantidade de água no aquífero, o que diminui o efeito da diluição.

Os gráficos das figuras 5.1.1 e 5.1.2 mostram o comportamento descrito acima para os poços de monitoramento situados no centro de massa da pluma (PM-05, 06, 08 e 15) e para os situados fora dele (PM-01, 02, 04 e 13).

### **5.2 ATENUAÇÃO NATURAL**

#### **5.2.1 BALANÇO DE MASSA**

Foi realizado um balanço de massa aonde levou-se em consideração as cubagens da massa de fenóis presente no aquífero, como mostra a tabela 5.2.1.1. O gráfico da figura 5.2.1.1 apresenta a variação da massa de fenóis, comparadas com os valores de carga hidráulica nos PMs 08, 06,



Tabela 5.1.1 - RESULTADOS ANALÍTICOS

PARÂMETROS	AMOSTRA / POÇO/DATA 02/03/00																
	PM - 02	PM - 03	PM - 04	PM - 05	PM - 06	PM - 07	P2-07A	PM - 08	PM - 09	PZ-09 B	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16
IN-SITU																	
Temperatura (°C)	25.3	23.9	24.9	25.7	25	26.8	26.2	25.5	25.9	26.2	24.9	25	28.9	25.4	26.1	24.9	25.3
ph	6.36	6.1	6.68	6.54	6.03	5.91	6.62	6.55	5.83	6.65	5.44	5.33	6.64	5.39	6.67	5.67	6
Eh (mV)	-273.5	-155	-108.5	-203	-128.6	-187	-97.8	-133.5	-87.1	-102.1	-120	294	-87	332.5	-154	-265	-74.5
Condutividade (µs/cm)	718	498	1111	2220	695	430	642	2080	478	1000	150.3	42.1	877	79.2	1535	3840	195
OD (mg/L)	1.7	2.2	1.8	1.4	0.7	1.9	2.1	0.5	1.1	2	1.5	2.1	1.3	2.3	0.8	1.1	1.5
ORGÂNICOS																	
DOO (mgO <sub>2</sub> /l)	779	75	87	4275	933	297	705	5605	< 50	501	<50	<50	356	<50	1323	16605	< 50
Metano (mg/L)	17.4	<0.05	0.06	18.2	14.5	8.44	3.44	13.4	0.057	0.16	-	<0.05	<0.05	<0.05	8.42	1.38	-
Amônia (mg/L)	2.2	0.15	2.8	0.25	10	2.3	0.59	1.6	0.71	0.26	NA	0.15	0.16	0.14	4.9	0.22	NA
Fenóis (µg/L)	40	8	12	8000	59	32	40	7700	7	38	10	13	27	12	40	14000	<5
METAIS																	
Ferro II (mg/L)	55	<0.01	0.07	91	86	8.3	21	409	15	0.4	-	0.05	0.83	<0.01	25	32	-
Manganês II (mg/L)	5.3	1.5	6.5	14	4.3	<0.01	1	22	6.9	8.2	-	<0.01	6.5	<0.01	2.8	410	-
OUTROS																	
CO <sub>2</sub> (mg/L)	326	274	181	1520	1040	130	134	1720	85.8	291	-	125	280	75.5	660	18600	-
SAIS																	
Nitrato (mg/L)	<0.5	2	<0.5	<10	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	NA	1.1	<0.5	1.6	<0.5	<20	NA
Sulfato (mg/L)	6.7	17	2.2	150	1	2.9	<1	190	<1	<1	NA	<1	55	<1	<1	1380	NA

PARÂMETROS	AMOSTRA / POÇO/ DATA 18/07/00																
	PM - 01	PM - 02	PM - 03	PM - 04	PM - 05	PM - 06	PM - 07	PZ - 07A	PM - 08	PM - 09	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16
IN-SITU																	
Temperatura (°C)	21.8	22.8	21.0	21.7	21.8	22.8	22.9	23.8	22.4	22.4	20.5	21.4	22.5	18.8	23.0	22.6	21.8
ph	5.9	6.16	5.6	6.67	6.39	5.87	6.45	6.34	6.12	6.4	6.04	5.17	6.33	5.51	6.34	5.59	6.29
Eh (mV)	-22	-78	-4	-35	-147	-70	-79	-90	-99	-65	6	286	-50	30	-85	-98	-36
Condutividade (µs/cm)	1189	708	291	1110	2940	904	403	624	3320	456	299	286	759	40.5	1380	7430	296
OD (mg/L)	0.6	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	1.4	0.4	0.3	0.5	1.7	0.4	2	0.3	0.6	2.7
ORGÂNICOS																	
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	1172	751	<50	63	3835	938	266	774	4445	<50	<50	<50	204	<50	1137	15190	<50
Fenóis (µg/L)	66	61	<5	13	5200	116	50	84	6600	<5	<5	<5	22	<5	30	14200	<5
SAIS																	
Sulfato (mg/L)	11	6	16	4.8	154	1.8	1.3	1.2	130	1.2	2.9	1.2	67	1.2	1.9	1632	2.3

PARÂMETROS	AMOSTRA / POÇO/ DATA 22/10/00																
	PM - 02	PM - 03	PM - 04	PM - 05	PM - 06	PM - 07	PZ - 07A	PM - 08	PM - 09	PZ - 09 B	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16
IN-SITU																	
Temperatura (°C)	25.4	24.2	25.4	29.7	24.3	28.6	27.5	23.0	24.9	28.4	27.0	27.9	30.4	26.8	26.1	24.7	28.0
ph	6.18	5.52	7.12	7.30	6.38	6.40	6.66	6.97	6.66	6.54	5.89	5.24	7.02	5.64	6.33	5.77	6.29
Eh (mV)	-115	-30	-14	-191	-154	-178	-187	-161	-44	-164	-70	-49	-187	200	-102	-45	-193
Condutividade (µs/cm)	756	537	1413	4780	1654	747	618	1958	684	513	552	355	915	80.5	1721	8150	3770
OD (mg/L)	1.45	1.30	3.03	1.93	0.61	2.84	2.76	0.1	0.1	1.92	1.22	2.53	3.04	3.26	0.4	1.27	1.63
ORGÂNICOS																	
Fenóis (µg/L)	71	204	36	11700	78	436	36	6600	21	11	33	<5	44	<5	39	13900	<0.5
SAIS																	
Sulfato (mg/L)	7.4	12	2.1	114	6.3	NA	<1	110	1.9	48	NA	<1	52	4.5	3.0	827	6.6

NA - Não Analisado



Tabela 5.1.2 - RESULTADOS ANALÍTICOS

PARÂMETROS		AMOSTRA / POÇO/IDATA 06/03/01																	
		PM - 02	PM - 03	PM - 04	PM - 05	PM - 06	PM - 07	PZ - 07A	PM - 08	PM - 09	PZ - 09 B	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16	
IN-SITU																			
Temperatura (°C)		25.5	26.1	27.7	25.5	25.5	29.5	27.4	24.8	27.4		31.0	27.6	29.6	31.4	25.9	26.5	27.9	
pH		6.26	5.88	6.89	6.54	6.05	6.30	6.46	6.42	6.52		5.82	5.39	6.63	5.71	6.38	5.65	6.4	
Eh (mV)		26	3	40	9	25	2	16	-6	11		-6	-3	-30	8	7	6	-2	
Condutividade (µs/cm)		618	260	1060	41.5	7920	2420	5380	2230	496		223	374	876	276	12040	51.2	255	
OD (mg/L)		0.55	1.43	1.54	0.4	0.7	1.18	0.93	0.61	1.57		1.16	1.09	0.35	1.6	0.65	0.7	1.6	
ORGÂNICOS																			
Fenóis (µg/L)		62	<5	51	12400	55	34	44	5300	27		13	8	24	<5	56	14200	<5	
SAIS																			
Sulfato (mg/L)		4.6	13		358	1	<1	<1	13	<1		1	<1	520	<1	<1	1158	1.2	
PARÂMETROS		AMOSTRA / POÇO/IDATA 25/07/01																	
		PM - 02	PM - 03	PM - 04	PM - 05	PM - 06	PM - 07	PZ - 07A	PM - 08	PM - 09	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16		
IN-SITU																			
Temperatura (°C)		24.1	23.1	22.1	24.9	24.8	27.1	24.2	24.3	25.5	26.9	24.4	24.0	21.9	24.2	24.1	24.9		
ph		8.63	8.77	8.06	8.41	8.03	6.03	8.57	6.81	5.96	5.70	7.50	6.92	6.02	6.63	6.31	6.31		
Eh (mV)		-70	69	-77	-144	-61	-58	-80	-27	-47	82	147	-42	83	12	-23	-19		
Condutividade (µs/cm)		612	229	825	2480	799	344	577	20300	391	200	128	649	263	5300	24200	243		
OD (mg/L)		0.32	1.09	1.71	0.19	0.31	0.37	1.15	0.88	0.46	0.93	1.51	0.87	1.81	0.52	0.19	1.63		
ORGÂNICOS																			
Fenóis (µg/L)		53	<5	10	7200	61	39	67	3300	<5	<5	<5	23	<5	70	8600	<5		
SAIS																			
Sulfato (mg/L)		2.8	16	NA	91	<1	NA	<1	1.8	<1	1	<1	49	<1	<1	438	2.1		
PARÂMETROS		AMOSTRA / POÇO/IDATA 04/12/01																	
		PM - 02	PM - 03	PM - 07	PZ - 07A	PM - 08	PM - 09	PM - 11	PM - 12	PM - 13	PZ - 13	PM - 14	PM - 15	PM - 16					
IN-SITU																			
Temperatura (°C)		27.3	27.2	28.8	27.6	28.4	27.3	26	28.2	27.6	27.9	27	29.3	28.1					
ph		6.41	5.92	6.52	6.45	7.09	6.53	6.08	5.53	6.72	5.91	6.51	5.91	6.55					
Eh (mV)		-72	47	-78	-78	-52	-45	-12	124	-80	145	-76	-22	-34					
Condutividade (µs/cm)		296	170	244	429	993	250	160	34	610	45	573	2150	217					
OD (mg/L)		1.25	1.82	1.3	1.87	1.82	1.25	1.42	1.68	1.37	2.1	1.48	1.56	1.55					
ORGÂNICOS																			
Fenóis (µg/L)		52	15	32	20	3300	<5	<5	11	<5	<5	35	14600	<5					
SAIS																			
Sulfato (mg/L)		4.5	12	NA	<1	2.4	1.2	2.5	<1	62	<1	6.7	1021	10					



Figura 5.1.1. - VARIAÇÃO DE FÊNÓIS NO AQUIFERO FREÁTICO - CENTRO DE MASSA

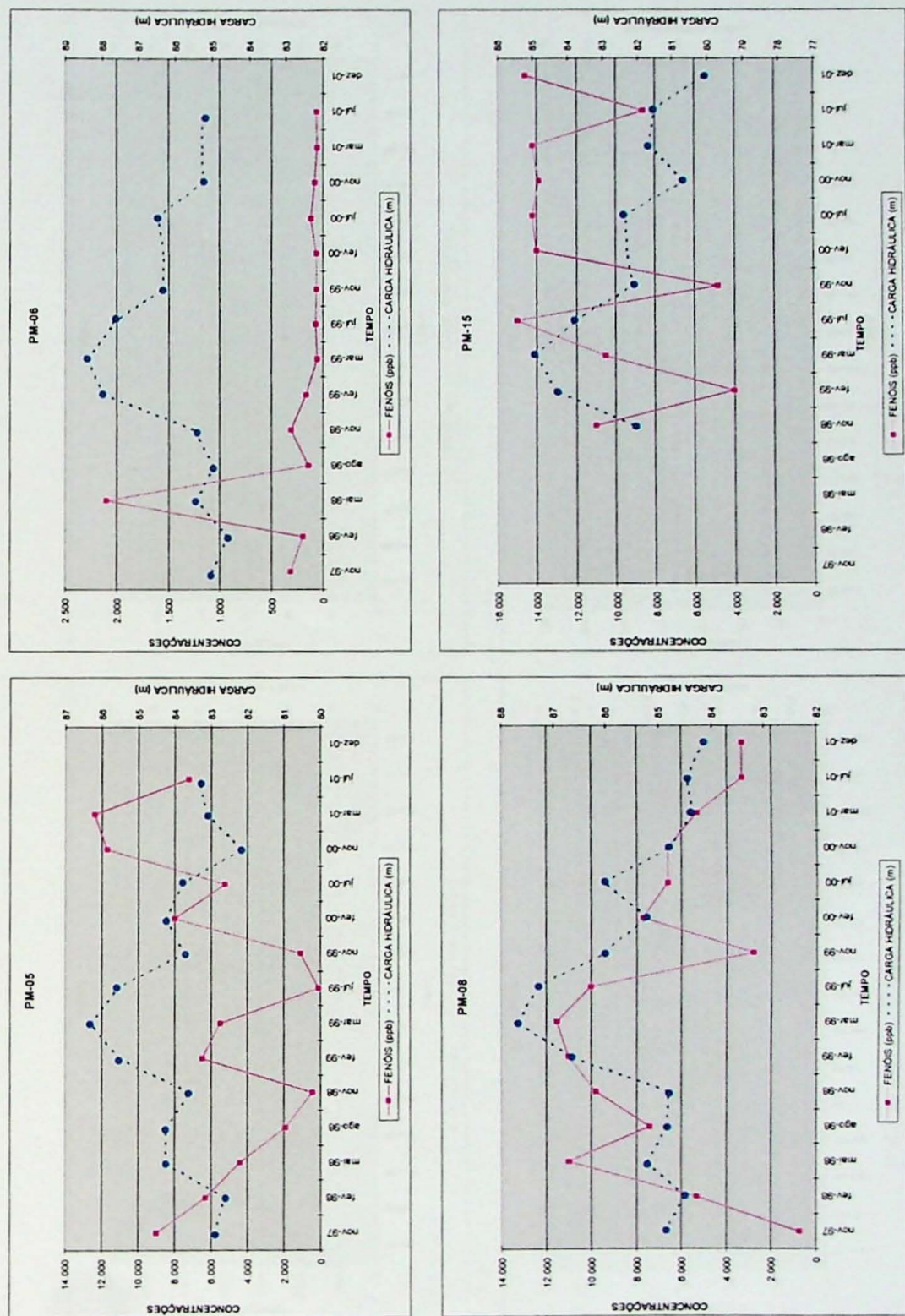
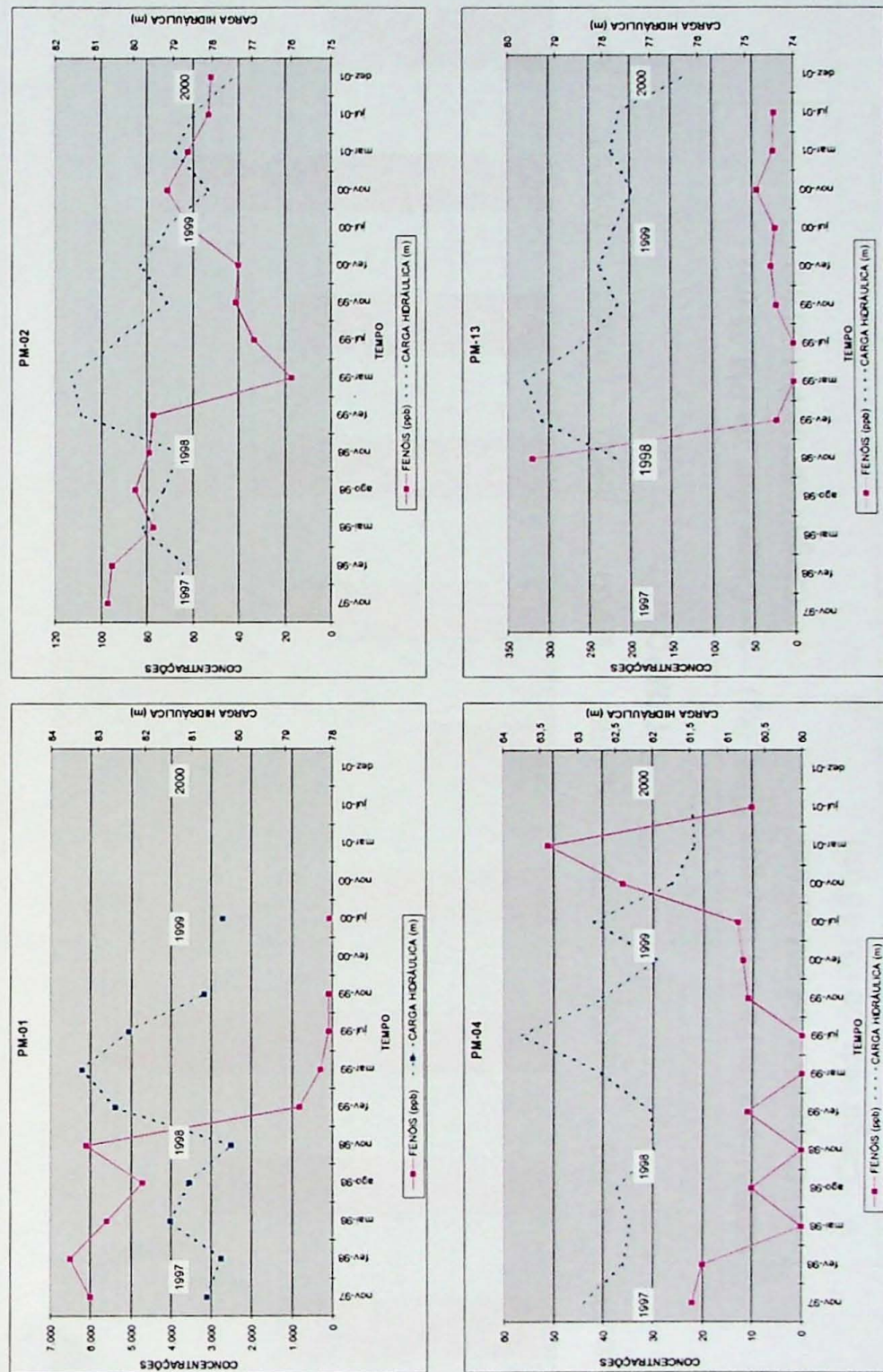


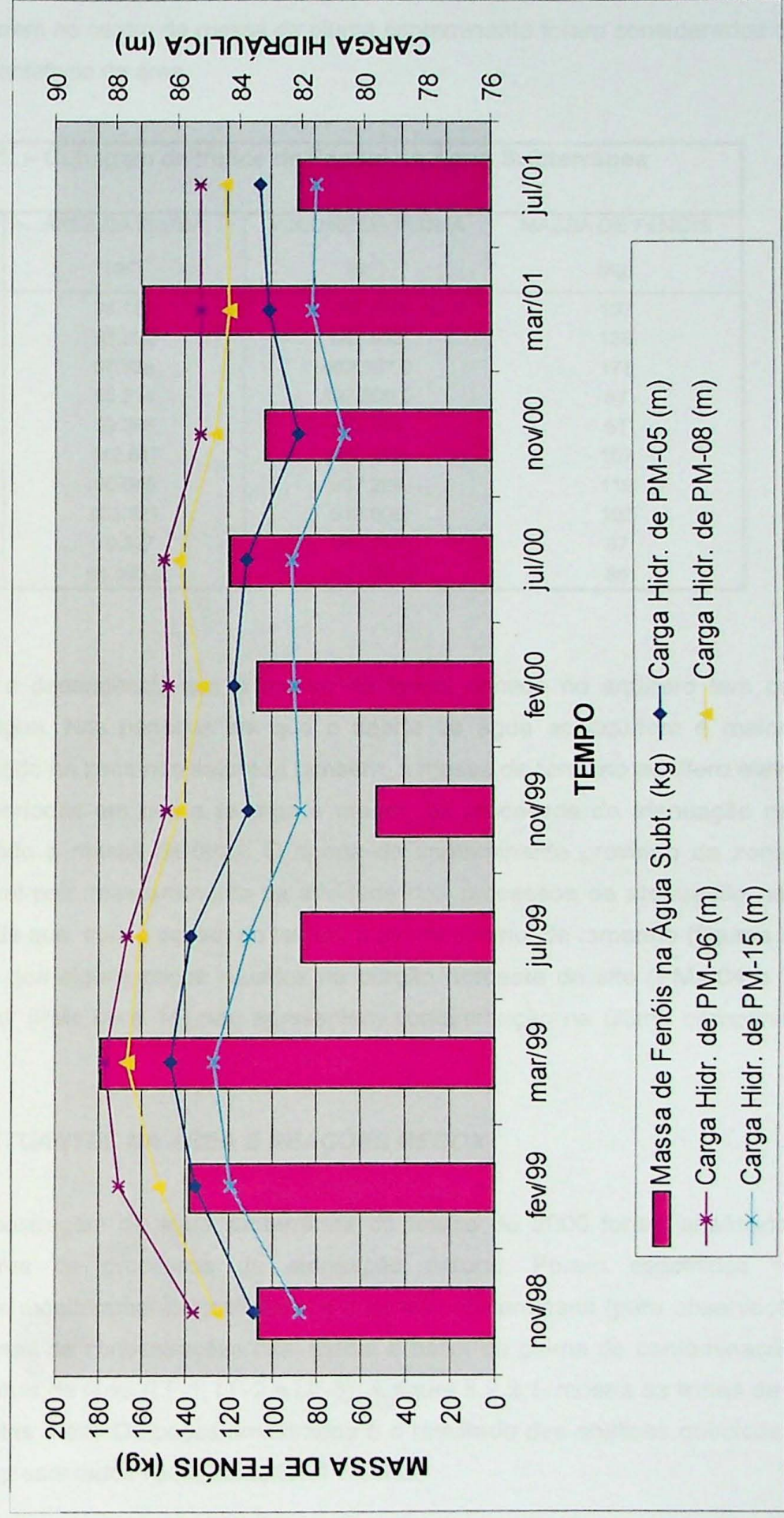


Figura 5.1.2. - VARIAÇÃO DE FÊNIOS NO AQUIFERO FREÁTICO - BORDA DA PLUMA





**Figura 5.2.1.1. - VARIAÇÃO DA MASSA DE FENOL NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DURANTE O MONITORAMENTO - AQUIFERO FREÁTICO**





05 e 15, que por estarem no centro de massa da pluma contaminante foram considerados como sendo os mais representativos da área.

**Tabela 5.2.1.1. – Cubagem de Índice de Fenóis na Água Subterrânea**

CAMPANHA	ÁREA DA PLUMA (m <sup>2</sup> )	VOLUME DA PLUMA (m <sup>3</sup> )	MASSA DE FENÓIS (kg)
nov/98	98.182	402.546	107
fev/99	93.302	587.806	138
mar/99	67.128	469.897,0	178
jul/99	65.214	397.806,0	87
nov/99	99.385	457.174	51
fev/00	112.647	466.472	107
jul/00	90.046	567.289	119
nov/00	103.921	519.606	103
jul/01	70.327	392.717	87
nov/01	61.000,0	283.700,0	86

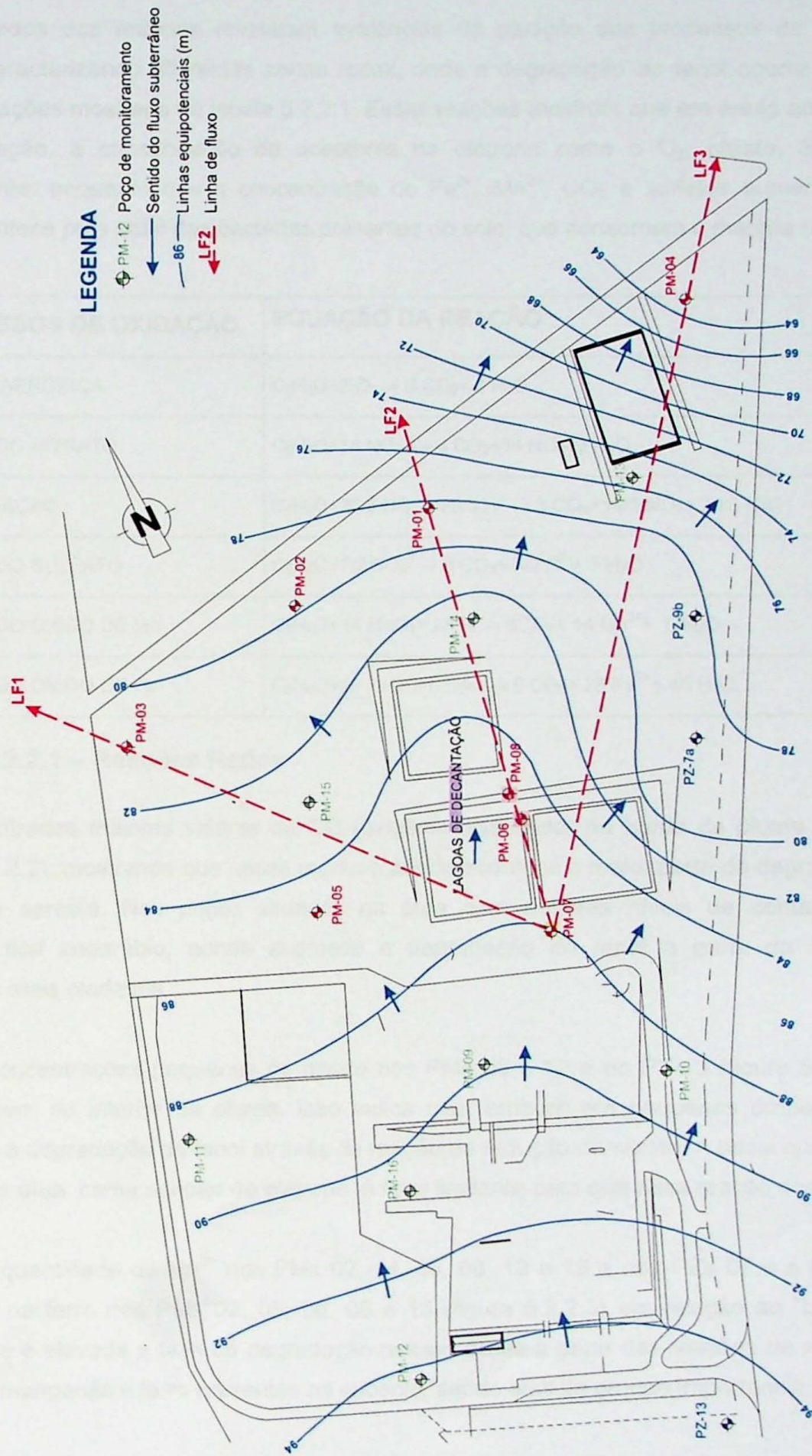
Ele mostra também, a dependência que a massa de fenóis contida no aquífero tem com a variação do nível d'água. Nos períodos em que o aporte de água ao aquífero é maior e a lixiviação de fenol contido na zona não saturada também, a massa de fenol no aquífero eleva-se. Enquanto que, nos períodos em que a recarga é menor, os processos de atenuação natural predominam, diminuindo a massa de fenol. O aporte de contaminante provindo da zona não saturada é responsável pelo mascaramento da atividade dos processos de atenuação natural, entretanto, é observada que, com o passar do tempo, a pluma diminui de tamanho (figuras 2.4.1, 2.4.2 e 2.4.3), sendo que alguns poços situados na porção nordeste do site (PMs-04 e 13) e também na porção sul (PMs 09 e 11) não apresentam contaminação na última campanha de amostragem.

### **5.2.2 PROCESSOS ATUANTES NA ÁREA E REAÇÕES REDOX**

Na campanha de amostragem de água subterrânea de março de 2000 foram analisados os parâmetros indicadores de processos de atenuação natural. Foram escolhidos nessa amostragem, poços de monitoramento localizados a área não contaminada (para observação do background) e em zonas de concentrações alta, média e baixa da pluma de contaminação, ao longo de diferentes linhas de fluxo (LF-1, LF-2 e LF-3). A figura 5.2.2.1. mostra as linhas de fluxo e os poços pertencentes a ela. Os poços amostrados e o resultado das análises químicas para essa campanha são apresentados nas tabelas 5.1.1 e 5.1.2.



Figura 5.2.2.1. - LINHAS DE FLUXO





Os resultados das análises revelaram evidências da atuação dos processos de atenuação natural, caracterizando diferentes zonas redox, onde a degradação do fenol ocorre de acordo com as reações mostrada na tabela 5.2.2.1. Essas reações mostram que em áreas aonde ocorre a degradação, a concentração de aceptores de elétrons como o  $O_2$ , nitrato,  $SO_4^{2-}$  caem bruscamente, enquanto que a concentração de  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $CO_2$  e sulfetos aumentam. Esse efeito acontece pela ação das bactérias presentes no solo, que consomem a matéria orgânica.

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO	EQUAÇÃO DA REAÇÃO
OXIDAÇÃO AERÓBICA	$C_6H_6O + 7 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$
REDUÇÃO DO NITRATO	$C_6H_6O + 14 NO_3^- \rightarrow 6 CO_2 + 14 NO_2 + 3 H_2O$
DENITRIFICAÇÃO	$C_6H_6O + 28/5 NO_3^- + 28/5 H^+ \rightarrow 6 CO_2 + 14/5 NO_2 + 29/5 H_2O$
REDUÇÃO DO SULFATO	$C_6H_6O + 7/2 SO_4^{2-} \rightarrow 6 CO_2 + 7/2 S^{2-} + 3 H_2O$
REDUÇÃO DO ÓXIDO DE Mn	$C_6H_6O + 14 MnO_2 + 28 H^+ \rightarrow 6 CO_2 + 14 Mn^{2+} + 17 H_2O$
REDUÇÃO DO ÓXIDO DE Fe	$C_6H_6O + 28 FeOOH + 56 H^+ \rightarrow 6 CO_2 + 28 Fe^{2+} + 45 H_2O$

**Tabela 5.2.2.1 – Reações Redox**

São encontrados maiores valores de OD (oxigênio dissolvido) na borda da pluma e fora dela (figura 5.2.2.2), mostrando que nessa região é aonde acontece a maior parte da degradação pela respiração aeróbia. Nos poços situados na área com maiores níveis de contaminação, o ambiente fica anaeróbio, aonde acontece a degradação do fenol a partir da redução de elementos mais oxidados.

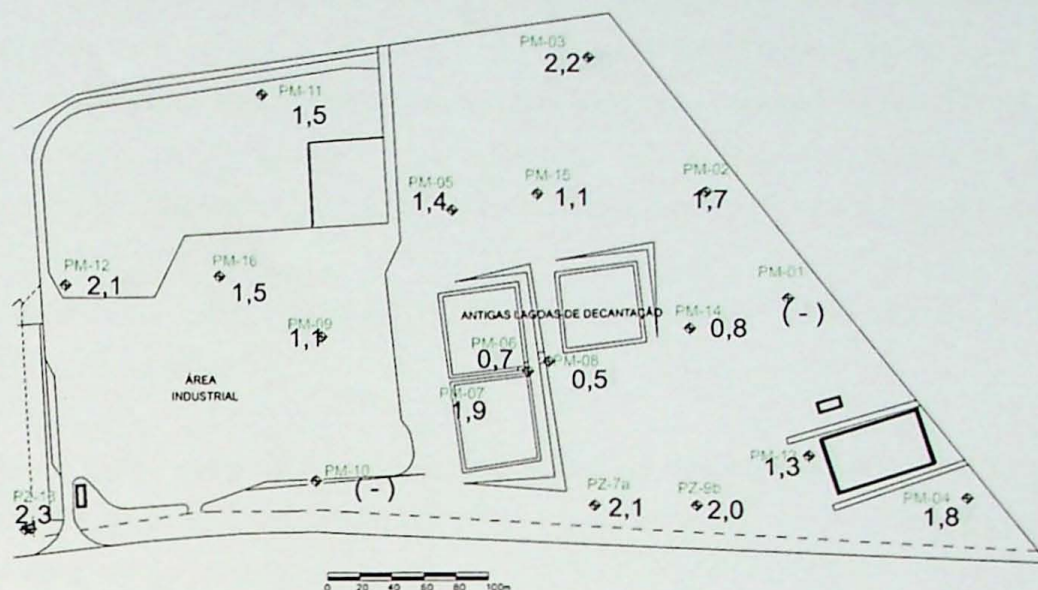
Existem concentrações pequenas de nitrato nos PMs 03 e 12 e no PZ-13 (figura 5.2.2.2), que desaparecem no interior da pluma. Isso indica que, embora em pequenas proporções, está ocorrendo a degradação do fenol através da reação de redução do nitrato. A baixa quantidade de nitrato, que atua comoceptor de elétrons, é fator limitante para que essa reação ocorra.

A grande quantidade de  $Mn^{2+}$  nos PMs 02, 04, 05, 08, 13 e 15 e nos PZs 07 a e 09 b (figura 5.2.2.3) e de ferro nos PMs 02, 05, 06, 08 e 15 (figura 5.2.2.3) em relação ao “background” mostra que é elevada a taxa de degradação nessas áreas a partir das reações de redução dos óxidos de manganês e ferro presentes no subsolo, sendo elas de grande importância.



**Figura 5.2.2.2. - CONCENTRAÇÕES DE OD E NITRATO  
NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L) - FEV/2000**

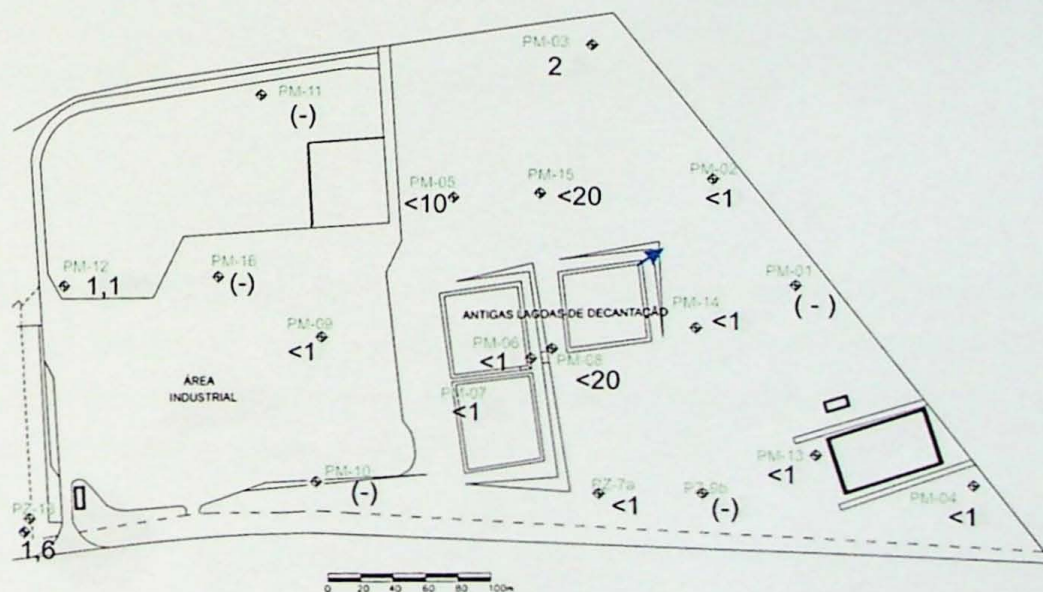
### OD



#### LEGENDA

PM-01: Poço de monitoramento

### NITRATO



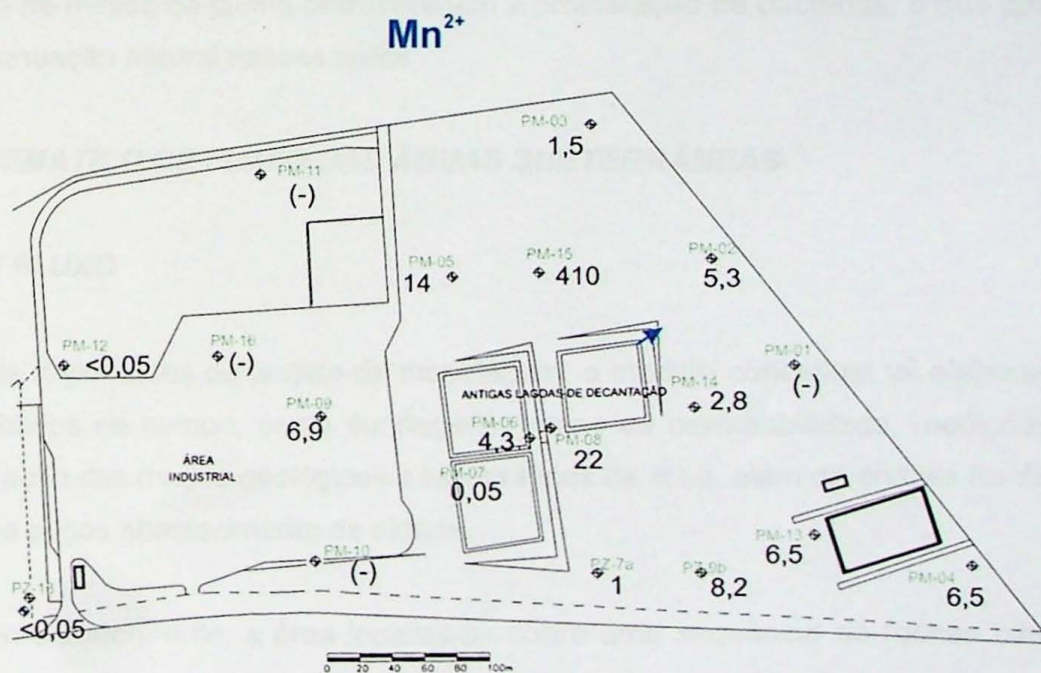
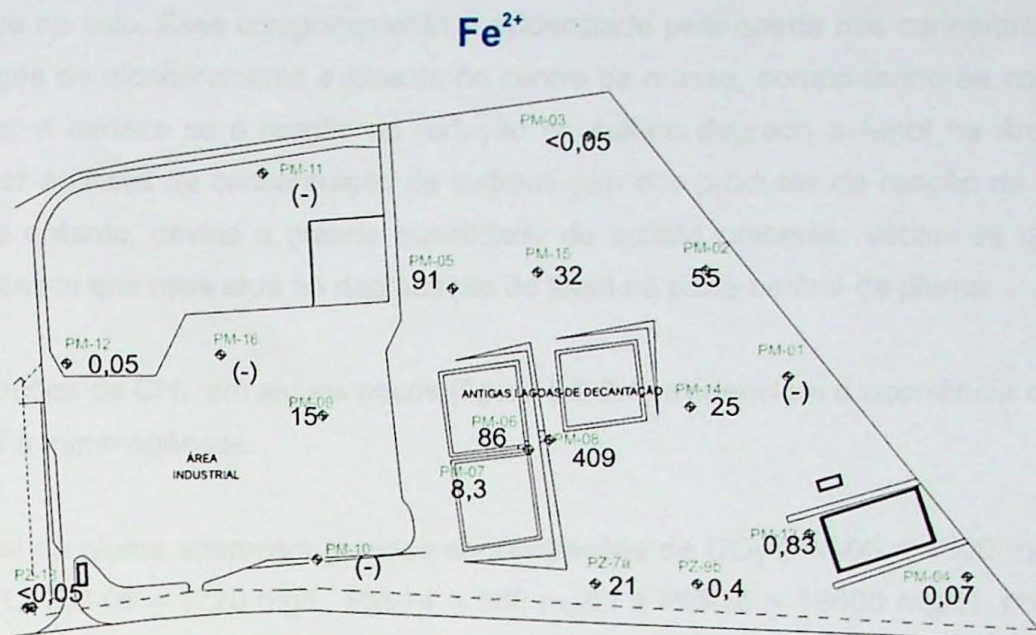
#### LEGENDA

PM-01: Poço de monitoramento

(-) não analisado



**Figura 5.2.2.3. - CONCENTRAÇÕES DE  $\text{Fe}^{2+}$  E  $\text{Mn}^{2+}$   
NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L) - FEV/2000**



**LEGENDA**

- ◆ Ponto de monitoramento
- (-) Não analisado





A alta concentração de sulfato nos poços de monitoramento localizados no centro de massa da pluma de fenol em relação ao “background” (figura 5.2.2.4) é resultado da infiltração dos efluentes ácidos no solo. Esse comportamento é evidenciado pela queda nas concentrações de sulfato nos poços de monitoramento a jusante do centro de massa, comportando-se como uma pluma. Para ter a certeza se a reação da redução do sulfato degrada o fenol na área, seria necessário fazer análises da concentração de sulfetos (um dos produtos da reação de redução do sulfato). No entanto, devido a grande quantidade de sulfato presente, estima-se que esse pode ser o processo que mais atua na degradação do fenol na parte central da pluma.

Altas concentrações de  $\text{CH}_4$  em alguns poços (figura 5.2.2.4) evidenciam a ocorrência de zonas aonde ocorrem a metanogênese.

Na parte central da pluma aparecem grandes concentrações de  $\text{CO}_2$  (PM-05 = 1520 mg/L; PM-06 = 1040 mg/L; PM-08 = 1720 mg/L, PM-14 = 660 mg/L; e PM-15 = 18600 mg/L), produto da degradação do fenol, o que atesta a ocorrência dela.

A figura 5.2.2.5 mostra as principais zonas redox identificadas no site.

A degradação do fenol é favorecida pelo baixo valor de Eh encontrados nas águas dos poços localizados na zona contaminada (tabelas 5.1.1 e 5.1.2). As altas concentrações de fenol presentes no centro de massa da pluma desfavorecem a proliferação de bactérias, o que diminui os processos de atenuação natural nessas áreas.

### **5.3 MODELO MATEMATICO DE FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

#### **5.3.1 MODELO DE FLUXO**

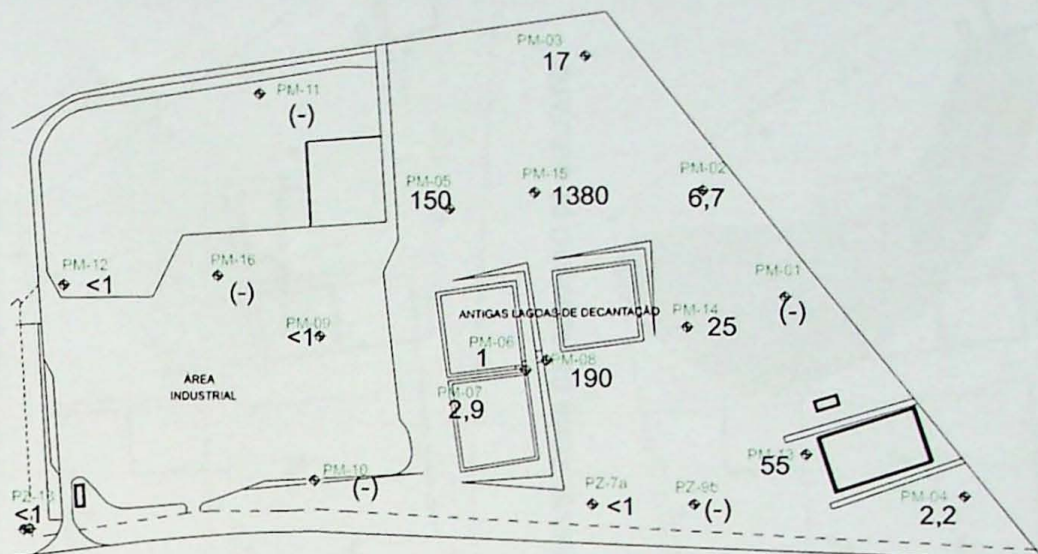
Uma das fases mais importantes do projeto de modelagem, o modelo conceitual foi elaborado a partir dos dados obtidos no campo, como sondagens, testes de permeabilidade, medições de nível d'água, verificação dos mapas geológicos e topográficos da área, além da análise de dados pluviométricos e dos poços abastecimento da cidade.

Como já foi descrito anteriormente, a área localiza-se sobre uma seqüência de rochas básicas alteradas pertencentes a Formação Serra Geral, encaixadas sobre arenitos da formação Itararé. A primeira camada do modelo representa o aquífero freático, sendo caracterizada basicamente, por material argiloso e argilo arenoso, produtos da alteração das rochas vulcânicas e

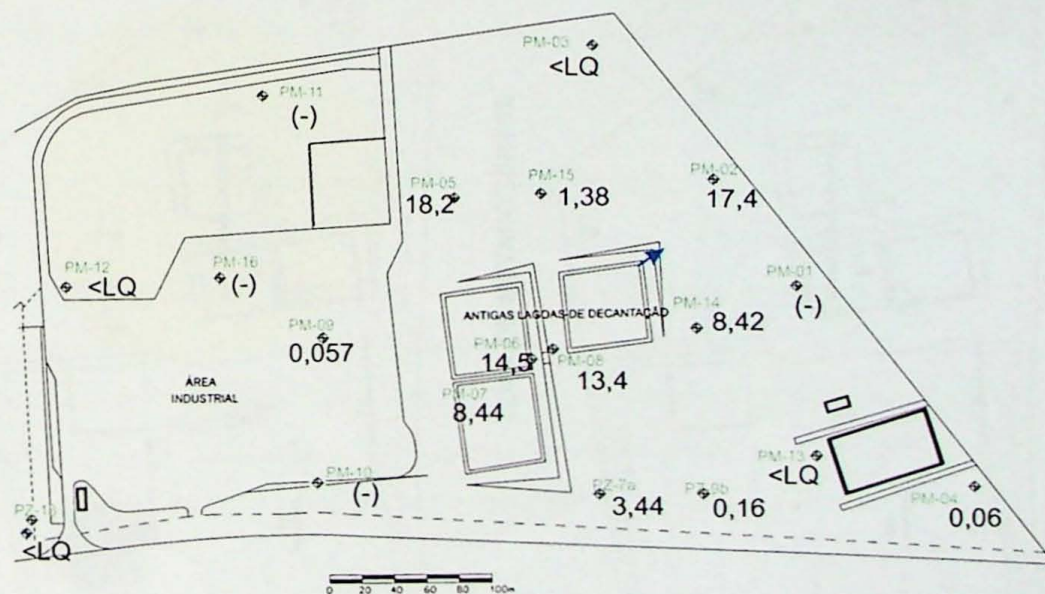


**Figura 5.2.2.4. - CONCENTRAÇÕES DE SULFATO E METANO  
NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (mg/L) - FEV/2000**

### SULFATO



### METANO



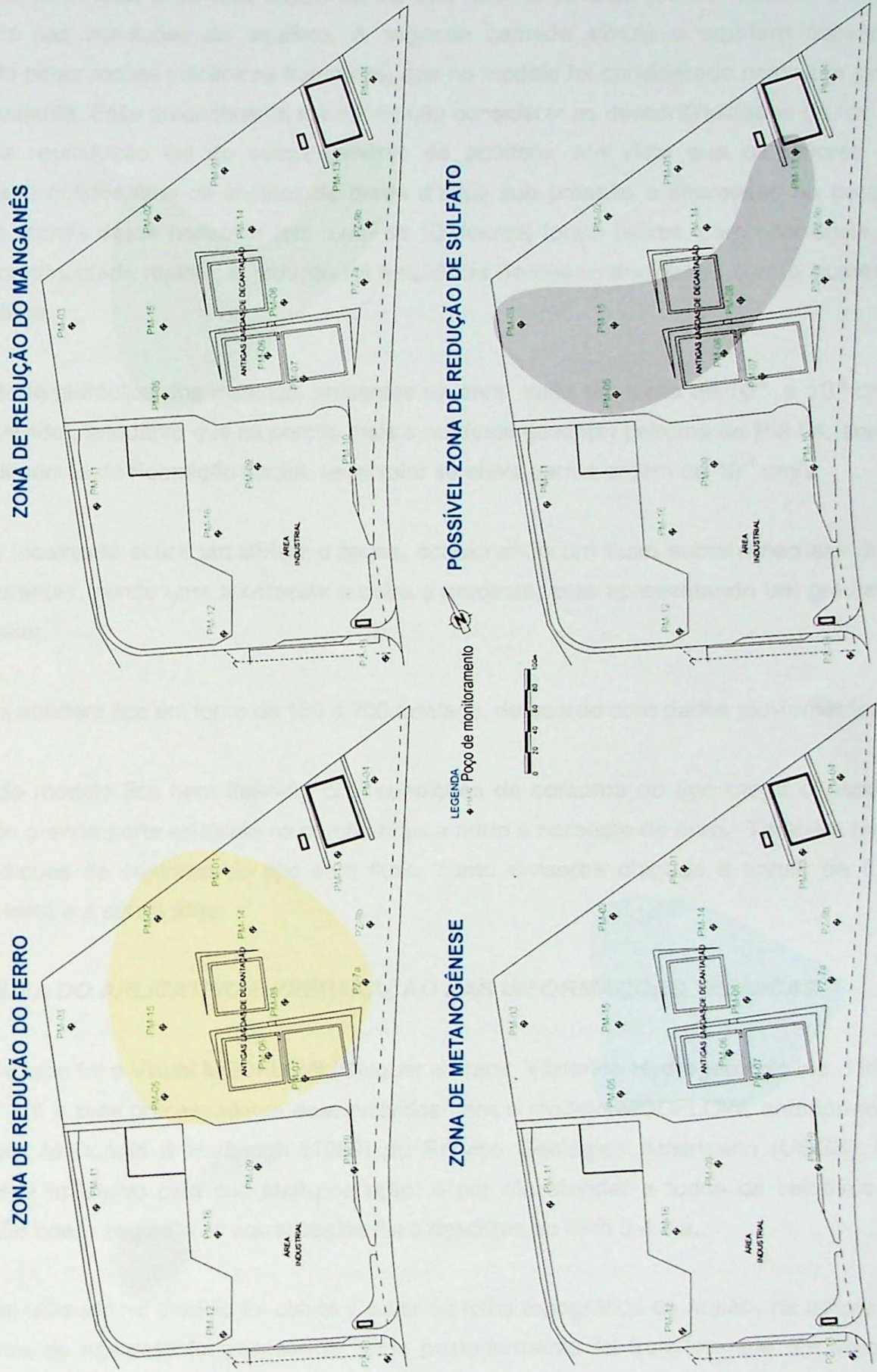
#### LEGENDA

- ☛ Ponto de monitoramento
- (-) não analisada





Figura 5.2.2.5. - ZONEAMENTO DAS REAÇÕES REDOX





sedimentares. Com isso, a camada superficial de solo não foi considerada no modelo, por ela não interferir nas condições do aquífero. A segunda camada simula o aquífero fraturado caracterizado pelas rochas vulcânicas fraturadas, que no modelo foi considerado como um meio poroso equivalente. Esse procedimento apesar de não considerar as descontinuidades da rocha, permite uma reprodução fiel do comportamento do aquífero, em vista que os valores de permeabilidade obtidos com os ensaios de perda d'água sob pressão e impressão na porção superior das rochas desse horizonte (em torno de 10 metros) foram baixos, com ocorrência de fraturas de continuidade restrita, e redução na frequência de descontinuidades com o aumento da profundidade.

A condutividade hidráulica dos materiais presentes na área varia em torno de  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  cm/s (diabásio alterado), enquanto que na porção mais a nordeste (jusante) próximo ao PM-04, aonde ocorrem sedimentos da Formação Itararé, esse valor se eleva para a ordem de  $10^{-4}$  cm/s.

A área esta localizada sobre um divisor d'águas, ocasionando um fluxo subterrâneo em duas direções diferentes, sendo uma a noroeste e outra a nordeste, esta apresentando um gradiente hidráulico maior.

A recarga do aquífero fica em torno de 180 a 200 mm/ano, de acordo com dados pluviométricos.

O domínio do modelo fica bem definido, com condições de contorno do tipo carga constante, como o rio de grande porte existente na porção mais a norte e noroeste da área. Também foram usadas condições de contorno do tipo sem fluxo, como divisores d'águas e linhas de fluxo presentes a leste e a sul da área.

### **5.3.2 ESCOLHA DO APLICATIVO E PREPARAÇÃO DAS INFORMAÇÕES TÉCNICAS**

O aplicativo usado foi o Visual MODFLOW (Guiguer e Franz, Waterloo Hydrogeologic Inc. 1996), o qual inclui pré e pós processadores desenvolvidos para o modelo MODFLOW, anteriormente elaborado por McDonald e Harbaugh (1989) do Serviço Geológico Americano (USGS). Foi escolhido esse aplicativo pela sua fácil operação, e por ele atender a todos os objetivos da simulação. Ele opera segundo as equações de fluxo descritas no item 3.4.3.a..

O mapa base utilizado no modelo foi obtido a partir da folha topográfica da região, na escala 1 : 10000. A área de interesse foi escaneada, onde posteriormente foi transformada em vetores (arquivo . DXF) com o auxílio do AutoCAD 14.



A partir desse arquivo, as cotas topográficas foram interpoladas no programa SURFER, versão 7.0 da Golden Software Inc., e transformadas em arquivos .GRD ou .TXT que posteriormente foram reconhecidos pelo programa Visual MODFLOW.

### **5.3.3 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL**

Após os mapas bases e as cotas topográficas serem inseridas no Visual MODFLOW foi elaborada a discretização espacial do modelo. A profundidade total do modelo é de 174 metros, dividido em cinco camadas. A primeira camada corresponde ao aquífero freático composto pela alteração de rochas da Formação Serra Geral, as duas seguintes representam as rochas fraturadas da Formação Serra Geral e Itararé e as duas últimas ao embasamento cristalino inalterado.

Foi adotada uma malha horizontal irregular, com um refinamento nas zonas de maior interesse, onde estão incluídas a área estudada e a área dos poços de bombeamento que abastecem a cidade. O espaçamento das células variou de 50 x 50 metros para 3,5 x 3,5 metros nas áreas de maior interesse. A malha final do modelo apresenta 186 linhas e 195 colunas, num total de 181350 células. A figura 5.3.3.1 mostra a malha adotada para o modelo.

O modelo foi rodado em condições estacionárias, não sendo consideradas as variações sazonais.

### **5.3.4 CONDIÇÕES DE CONTORNO**

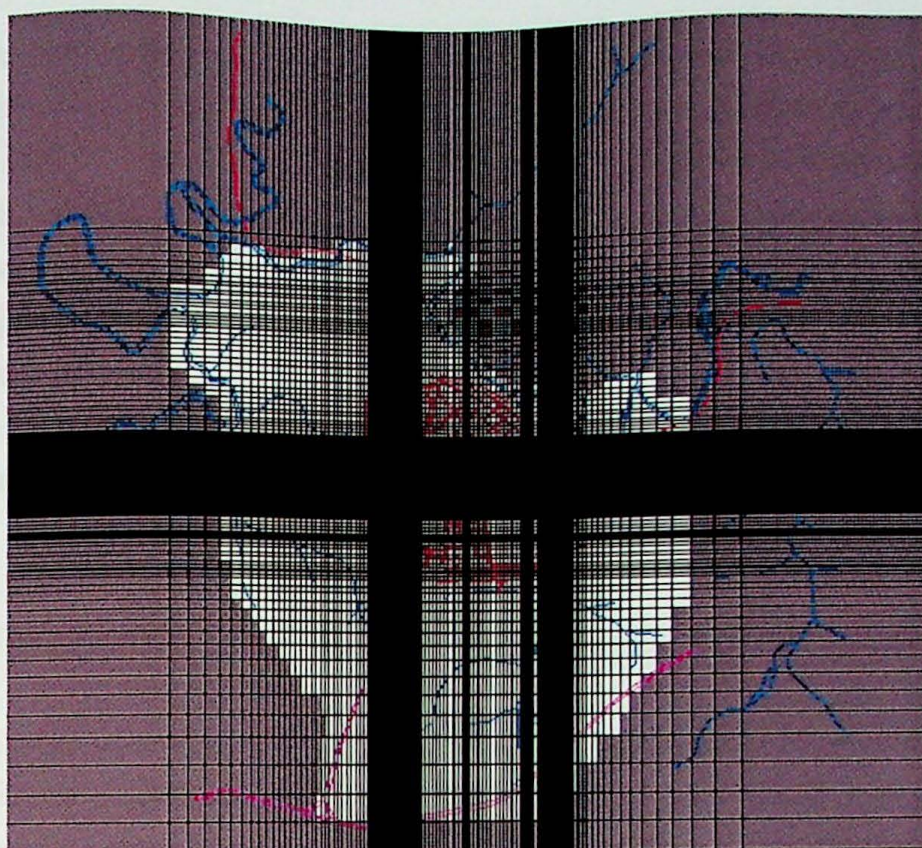
Procurou-se adotar limites de modelo distantes da área de maior interesse como forma de minimizar as interferências causadas por eles. Os contornos são físicos como o rio e hidráulicos como as linhas de fluxo e divisores d'água.

O rio serviu como contorno do tipo carga constante para a porção norte e noroeste da área, sendo caracterizado com um rio de médio à grande porte, com condutância de 60 m<sup>2</sup>/dia adotada no modelo. No restante da área, foram utilizados condições de contorno do tipo sem fluxo como divisores d'água e linhas de fluxo. A figura 5.3.3.1 mostra o domínio do modelo.

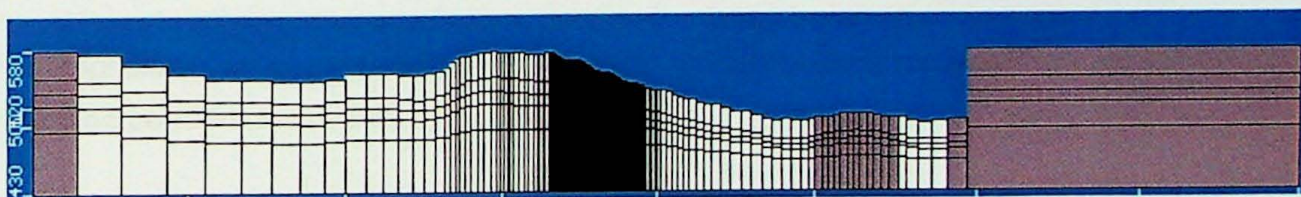
### **5.3.5 DADOS DE ENTRADA**



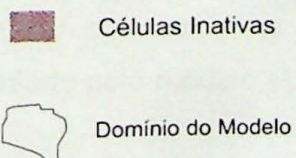
Figura 5.3.3.1 - MALHA E DOMÍNIO DO MODELO



A) Discretização Horizontal



B) Discretização Vertical





## **A) PARÂMETROS HIDROGEOLÓGICOS**

As propriedades hidrogeológicas foram baseadas nas sondagens e ensaios realizados. Os valores de condutividade hidráulica ( $K$ ) adotados, correspondem geralmente a uma média dos valores obtidos com os testes de permeabilidade, sendo que para os locais aonde não foram feitas sondagens, foram adotados valores encontrados na literatura, assim como foi feito para os valores de armazenamento do aquífero ( $S_s$ ), porosidade total ( $\eta$ ), e porosidade efetiva ( $\eta$ ). Esses valores foram ajustados na hora da calibração do modelo, nunca sendo maiores do que uma ordem de grandeza nos valores de condutividade hidráulica.

A figura 5.3.5.1.a.1 mostra os valores e a distribuição das propriedades adotadas para o modelo calibrado.

## **B) RECARGA, CARGA HIDRÁULICA E POÇOS DE ABASTECIMENTO DA CIDADE**

Os valores de recarga adotados no modelo foram baseados em índices pluviométricos da região, levando-se em conta o nível de vegetação, pavimentação, declividade, e o tipo da litologia encontrada. Entretanto, por não apresentarem a mesma coesão e compactação do solo natural, o valor adotado para a área das antigas lagoas de evaporação foi superior as áreas adjacentes, enquanto que a sul delas, devido ao grande grau de pavimentação que dificulta a infiltração de água para o solo, foram adotados valores mais baixos. Os valores de recarga adotados e suas respectivas regiões são mostrados na figura 5.3.1.b.1.

Como já foi citado anteriormente, foram usados no modelo valores médios das cargas hidráulicas medidas no período de um ano.

Existem 7 poços de abastecimento públicos localizados a leste da área estudada.

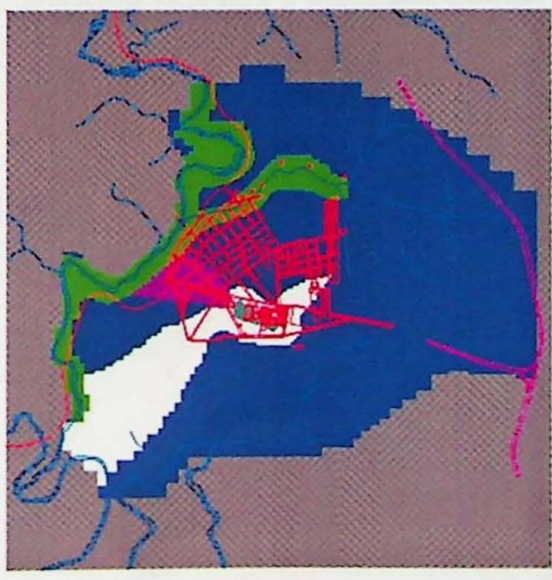
## **5.3.6 RESULTADOS**

Como pode ser observado na figura 5.3.6.1, o mapa potenciométrico referente a primeira camada simulado pelo modelo apresenta o mesmo padrão ao obtido com os dados de campo.

Em termos quantitativos, a área modelada apresentou um erro bastante baixo, sendo que a média geométrica do erro médio (R.M.S.) – raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças entre calculado e observado) foi de 1,88, representando cerca de 6% da variação da



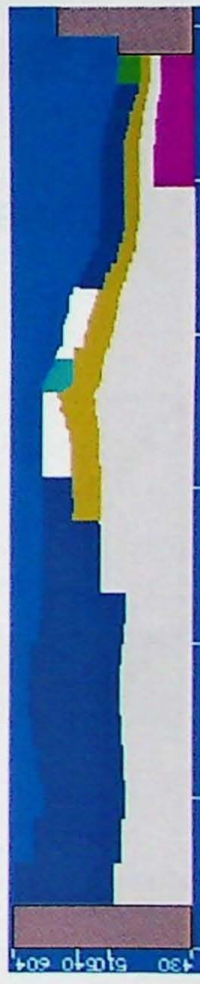
Figura 5.3.5.1.a.1 - PROPRIEDADES DE ARMAZENAMENTO DO AQUIFERO E COND. HIDRÁULICA



A) Primeira Camada



B) Área de Interesse



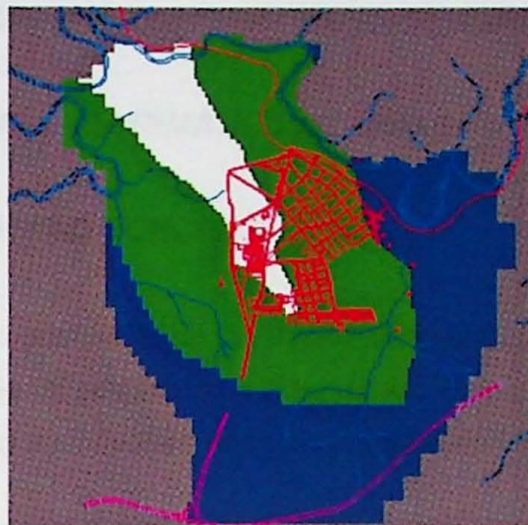
C) Perfil N-S

Property #	Ss [1/m]	Sy [ - ]	Eff Por[ - ]	Tol Por[ - ]	Kx [cm/s]	Ky [cm/s]	Kz [cm/s]	Color
1		0.1	0.1	0.4	7E-5	7E-5	7E-6	
2	1E-5	0.1	0.1	0.4	9E-5	9E-5	9E-6	
3	1E-5	0.15	0.15	0.35	0.001	0.001	0.0001	
4	1E-5	0.1	0.1	0.4	6E-5	6E-5	6E-6	
5	1E-5	0.15	0.15	0.3	2.5E-6	2.5E-6	2.5E-7	
6	1E-5	0.1	0.1	0.25	0.00025	0.00025	2.5E-5	
7	1E-5	0.1	0.1	0.3	1E-5	1E-5	1E-6	
8	1E-5	0.1	0.1	0.25	6E-6	6E-6	6E-7	

D) Valores dos Parâmetros de Armazenamento do Aquífero e Condutividade Hidráulica



Figura 5.3.5.1.a.1 - RECARGAS ADOTADAS NO MODELO



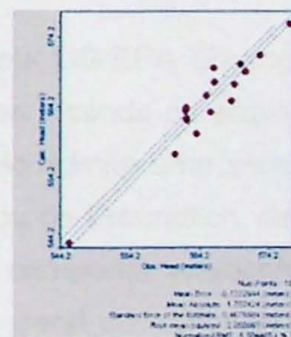
A) Vista geral



Área de interesse



**Figura 5.3.6.1 - MODELO DE FLUXO CALIBRADO**





carga hidráulica, o que pode ser considerado muito bom. A figura 5.3.6.1 apresenta o gráfico de calibração do modelo, com os respectivos erros calculados.

A simulação apresenta algumas células secas a sudeste da área contaminada. Entretanto, elas não interferem nas condições hidrogeológicas verificada para a área.

## **5.4 MODELO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DO FENOL**

### **5.4.1 MODELO CONCEITUAL**

O modelo conceitual de transporte do fenol foi baseado no modelo conceitual de fluxo. O domínio do modelo foi restringido a área do site e do rio presente a norte dele como forma de diminuir o tempo das simulações, não acarretando nenhuma interferência nos resultados finais.

A contaminação começou através da infiltração no solo de resíduos líquidos através das lagoas de evaporação no final da década de 1970, tendo uma duração de mais ou menos 10 anos, sendo posteriormente fechadas e cobertas por solo limpo. Assume-se que, após esse período, o aporte de contaminantes para a água subterrânea a partir da zona não saturada sofre uma grande redução, embora não cessando completamente.

Por representar a maior parte dos contaminantes na área, e com o intuito de se conformar a atuação da atenuação natural, o contaminante modelado foi o fenol. Foi tomada a premissa de que a pluma é regida pela dispersão, retardamento e degradação.

### **5.4.2 ESCOLHA DO APLICATIVO**

O modelo de transporte utilizado foi o MT3D, desenvolvido pela US-EPA (Zheng, 1992). Ele resolve as equações de transporte de massa em três dimensões, usando os arquivos de saída do MODFLOW, ou outro modelo de malha quadrática. O modelo admite uma série de reações químicas, incluindo isothermas de adsorção linear, de Langmuir ou de Freundlich, decaimento de 1ª ordem (biodegradação ou decaimento radioativo), além de comportar advecção, dispersão mecânica e difusão química. Ele é regido segundo a equação geral do transporte descrito no item 3.5.5.3.a..

### **5.4.3 DISCRETIZAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL**



A malha utilizada na simulação do fluxo foi mantida na simulação do transporte.

O modelo foi rodado em condições transientes, sendo utilizado o método de diferenças finitas com correção de montante "upstream correction" para cálculo do termo advectivo. O número de Courant adotado foi entre 0,3 e 0,75 para todos os cenários simulados.

#### **5.4.4 CONDIÇÕES INICIAIS**

A condição inicial adotada foi zero, em vista que ele não ocorre naturalmente no aquífero.

#### **5.4.5 CONDIÇÕES DE CONTORNO**

##### **A) FONTE DA CONTAMINAÇÃO**

A figura 5.4.5.a.1 mostra a distribuição espacial da fonte de contaminação utilizada no modelo. Ela foi inserida como uma concentração de recarga nas células situadas nas áreas das lagoas de evaporação e regiões adjacentes a elas. Adotou-se o ano zero do modelo como o início da contaminação, mantendo-se a mesma concentração de recarga pelo período de 10 anos, quando a utilização das lagoas foi abortada. A partir daí, foi assumido que a concentração de recarga diminuiu gradativamente, como mostrado no gráfico no gráfico da figura 5.4.5.a.1.. O processo de infiltração do contaminante no solo foi bastante complexo, causando vários pulsos de injeção de contaminantes no solo, tornando difícil a sua caracterização e simulação.

Embora os teores de fenóis sejam pouco expressivos no solo, os valores adotados para essa fonte foram altos, como forma de tornar as previsões mais seguras.

##### **B) DISPERSÃO, DIFUSÃO E REAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS**

###### ***Dispersão hidrodinâmica e difusão molecular***

Os modelos numéricos (diferenças finitas ou elementos finitos) estão sujeitos a oscilações numéricas (dispersão numérica e oscilações numéricas) que provocam efeitos similares aos da dispersão hidrodinâmica (Zheng, 1992). Esses efeitos podem ser minimizados adotando-se malhas bem discretizadas, time-steps pequenos na discretização temporal e valores de dispersividades inferiores ao realmente encontrados no aquífero. Desta forma, adotou-se como



Figura 5.4.5.a.1 - ÁREAS FONTES DE FENOL

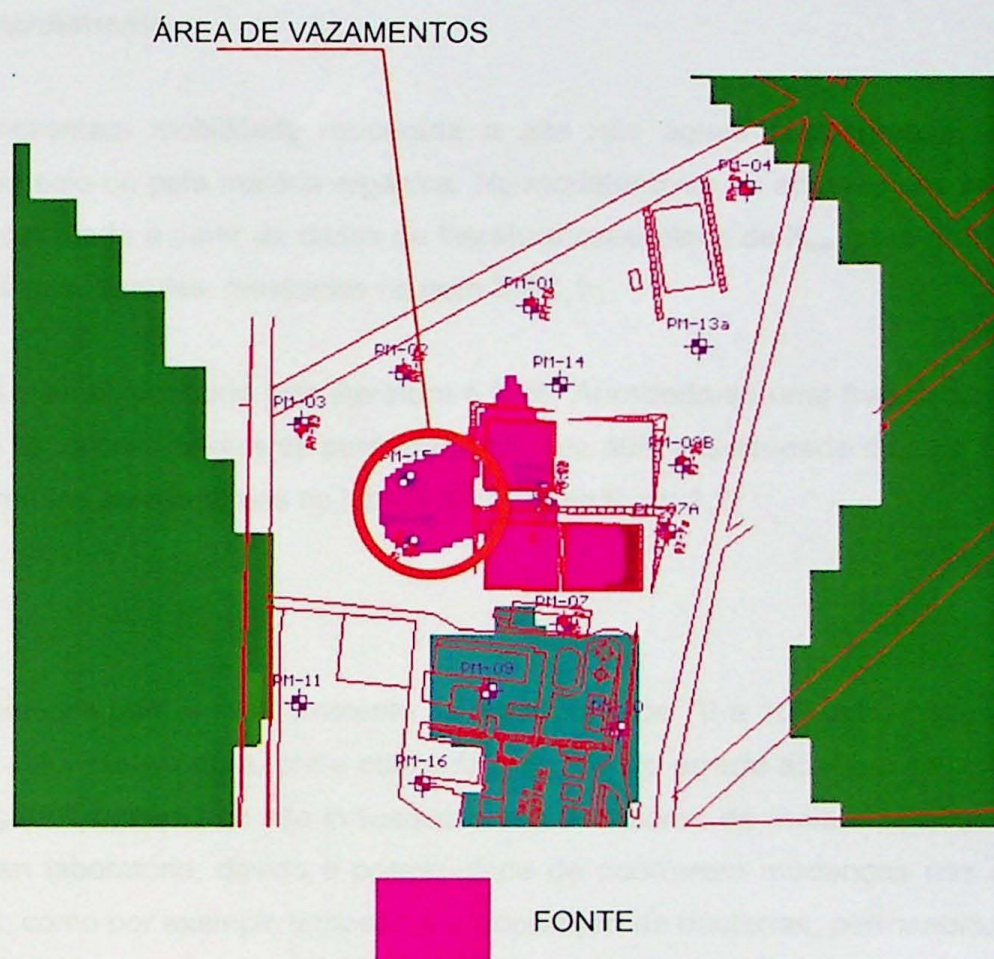
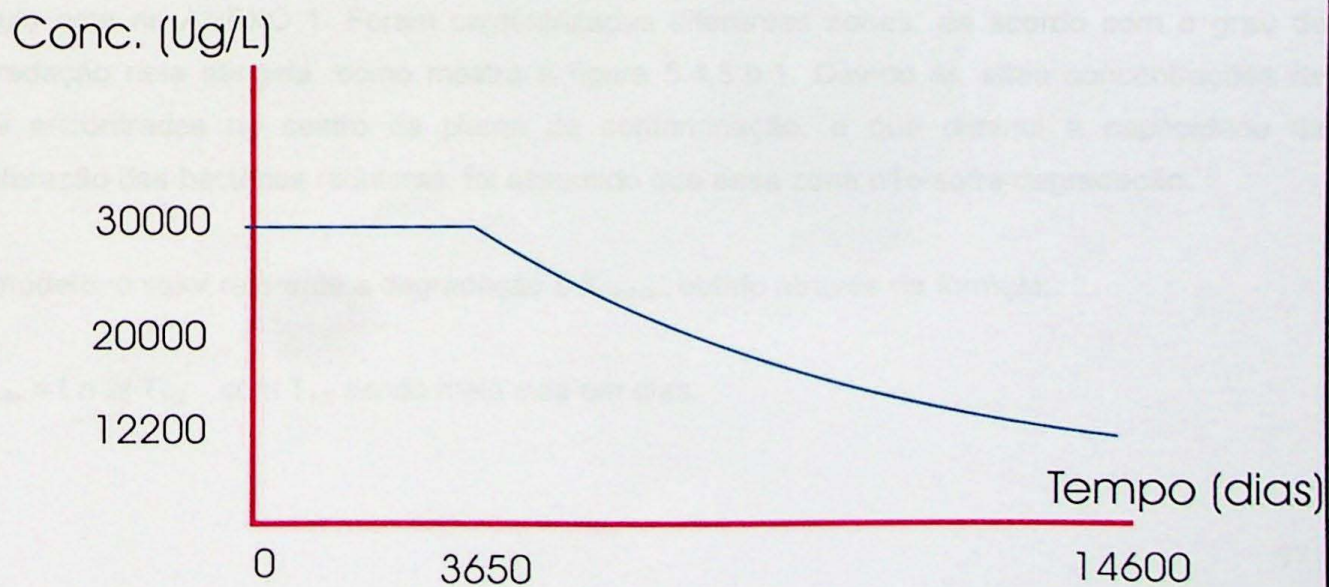


Gráfico de concentração x tempo adotado no modelo





valor para a dispersividade longitudinal ( $\alpha_L$ ) 2,0 metros, para a dispersividade horizontal ( $\alpha_H$ ) 0,1  $\alpha_L$  e para a dispersividade transversal vertical ( $\alpha_T$ ) 0,001  $\alpha_L$ .

A difusão molecular não foi considerada, já que esse processo é pouco significativo no transporte de contaminantes em aquíferos argilosos.

### ***Adsorção/Retardamento***

Os fenóis apresentam mobilidade moderada a alta nas águas subterrâneas, sendo pouco adsorvidos pelo solo ou pela matéria orgânica. No modelamento foi adotado um valor teórico de retardamento calculado a partir de dados de literatura específicos de  $K_{ow}$  para o fenol. O cálculo foi feito através das fórmulas mostradas no item 3.6.1.1..

O log  $K_{ow}$  para o fenol fornecido pela literatura é 1,46. Admitindo-se uma fração orgânica do solo igual a 0,5% e os valores médios de porosidade total de 40% e densidade do solo 1,9, chega-se, a partir das fórmulas apresentadas no item 3.6.1.1, à um  $R_f$  de 1,2.

### ***Decaimento***

O valor de meia-vida para o fenol existente na literatura é de 70 a 100 dias. Esse valor varia de acordo com o solo, temperatura, entre outros fatores, sendo errado adotá-lo em todos os casos de contaminação. Também não são indicados o uso de valores de meia-vida obtidos à partir de testes feitos em laboratório, devido a possibilidade de ocorrerem mudanças nas condições da amostra (solo), como por exemplo temperatura, população de bactérias, permeabilidade, etc.

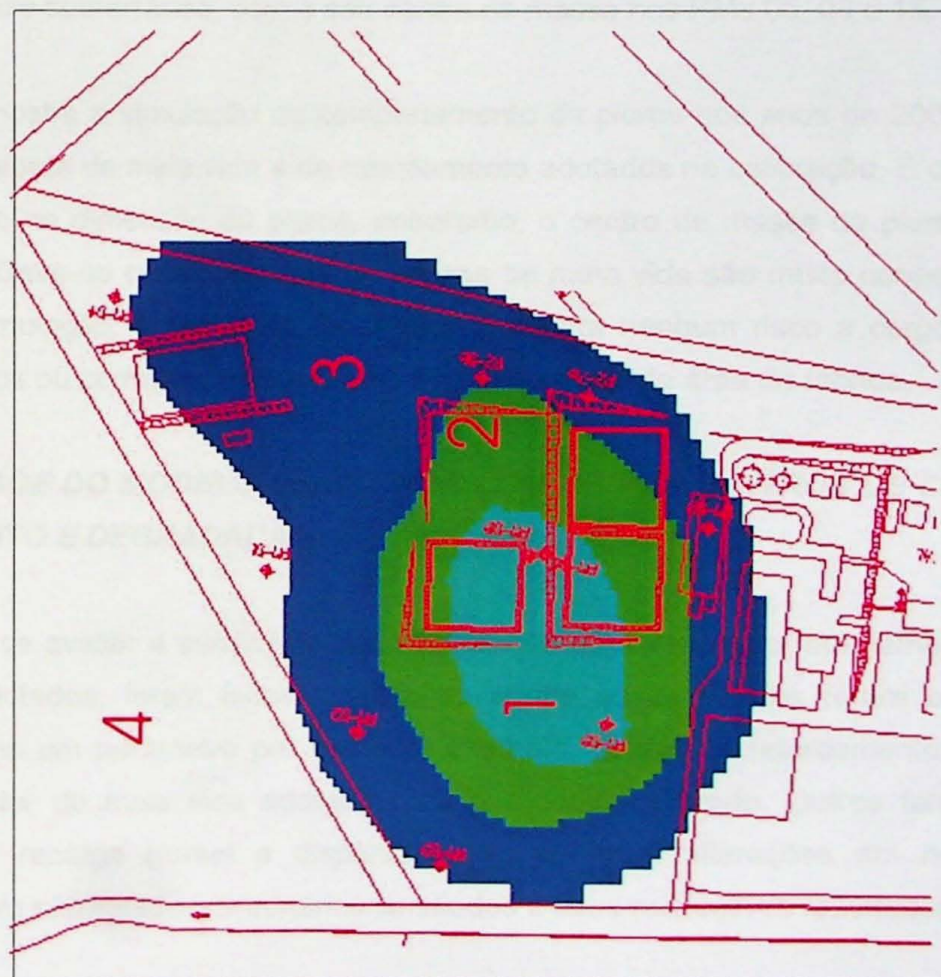
Foram adotados valores de meia vida aparente obtidos a partir do programa *BIOSCREEN*. O cálculo está no ANEXO 1. Foram caracterizadas diferentes zonas, de acordo com o grau de degradação nela atingida, como mostra a figura 5.4.5.b.1. Devido às altas concentrações de fenol encontradas no centro da pluma de contaminação, o que diminui a capacidade de proliferação das bactérias redutoras, foi assumido que essa zona não sofre degradação.

No modelo, o valor referente a degradação é  $K_{mobile}$ , obtido através da fórmula:

$K_{mobile} = \ln 2 / T_{1/2}$ , com  $T_{1/2}$  sendo meia vida em dias.



Figura 5.4.5.b.1 - VALORES DE MEIA VIDA PARA CADA ZONA



- 4 ZONA 4 = 12 ANOS
- 3 ZONA 3 = 12 ANOS
- 2 ZONA 2 = 3 ANOS
- 1 ZONA 1 = SEM DEGRADAÇÃO



Os valores de meia vida aparente adotados para cada zona redox são apresentados na figura 5.4.5.b.1.. Eles são considerados meia vida aparente por que com o aporte de contaminantes provindo da zona saturada, fica difícil o cálculo da meia vida real do fenol no aquífero.

#### **5.4.6 RESULTADOS**

O modelo de transporte foi calibrado para seis campanhas de amostragem como mostra a figura 5.4.6.1.. Foram considerados na calibração 17 poços de monitoramento.

Os erros médios quadráticos , expressos em relação a variação total das concentrações, variaram entre 1,2 e 18,6% nas campanhas calibradas. Esta variação é explicada pelas oscilações de concentração causadas pelos efeitos sazonais, não considerados no modelo.

O comportamento da pluma simulada é semelhante ao observado com os dados do monitoramento, permanecendo quase estática ao longo do tempo, seguindo a direção preferencial do fluxo subterrâneo, com o seu centro de massa nos PMs 05, 08 e 15.

A figura 5.4.6.2 mostra a simulação do comportamento da pluma nos anos de 2006 e 2012, de acordo com os valores de meia vida e de retardamento adotados na calibração. É observado um pequeno aumento na dimensão da pluma, entretanto, o centro de massa da pluma diminui ao longo do tempo. Deve-se considerar que os valores de meia vida são muito conservadores. De acordo com a simulação, a pluma de fenol não apresenta nenhum risco a corpos receptores como a cidade, rios ou córregos, mantendo-se dentro do limite da área da fábrica.

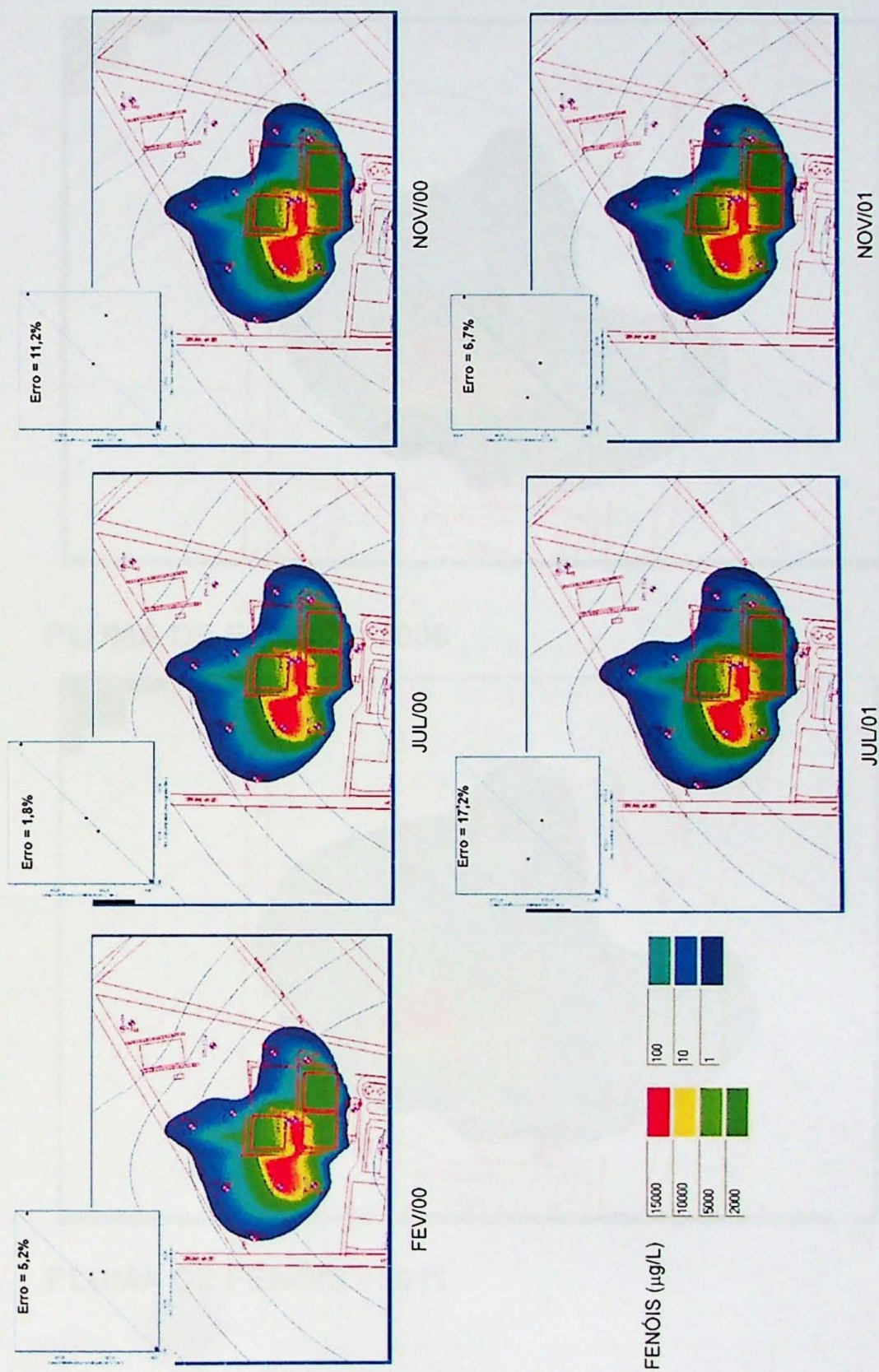
#### **5.5 SENSIBILIDADE DO MODELO DE ACORDO COM OS PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO – RETARDAMENTO E DEGRADAÇÃO**

Com o intuito de se avaliar a sensibilidade da calibração em relação ao retardamento e valores de meia vida adotados, foram feitas simulações aonde esses valores foram alterados. Foi modificado apenas um parâmetro por vez. Por exemplo, quando o retardamento foi mudado, manteve-se o valor de meia vida adotado para o modelo calibrado. Outros fatores como a concentração de recarga (fonte) e dispersão, não sofreram alterações em nenhuma das simulações. Abaixo são listados os cenários simulados e seus respectivos resultados.

##### **5.5.1 RETARDAMENTO**



Figura 5.4.6.1. - MODELO DE FENÓIS - CALIBRAÇÕES EM DIFERENTES CAMPANHAS





**Figura 5.4.6.2. - MODELO DE FENÓIS - CENÁRIO FUTURO**

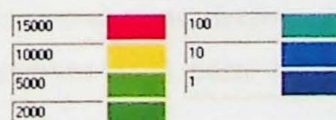


**PLUMA DE FENÓIS - 2006**



**PLUMA DE FENÓIS - 2011**

FENÓIS  
( $\mu\text{g/L}$ )





Foram simulados dois cenários no qual foram alterados os valores do coeficiente de retardamento, de forma a serem comparados com o modelo calibrado. A figura 5.5.1.1 mostra as plumas contaminantes obtidas para novembro de 2001 e a situação futura (2012) nos dois cenários e no modelo calibrado, com os seus respectivos coeficientes de retardamento adotados. O valor de meia vida adotados nos dois cenários é o mesmo do modelo calibrado.

No cenário 1, foi considerado que não há retardamento (coeficiente de retardamento igual a um). A pluma contaminante apresenta-se semelhante a pluma obtida para o modelo calibrado, com um pequeno aumento na dimensão.

No cenário 2, aonde foi adotado um coeficiente de retardamento de 1,5, a pluma apresentou uma leve diminuição no seu tamanho, com o nível de contaminação no centro de massa ficando mais amena em relação ao modelo calibrado.

Em ambos os cenários, as dimensões da pluma apresentaram-se muito parecidas com a do modelo calibrado, embora a concentração do centro de massa da pluma tenha diminuído no cenário 2. O modelo mostrou-se mais sensível a aumentos no valor do coeficiente de retardamento do que a diminuições. O valor usado no modelo calibrado foi de 1,2, podendo ser considerado um valor baixo para a litologia presente no aquífero. Portanto, o modelo mostra cenários com condições mais conservativas do que as reais, dando um grande grau de confiança a ele.

### **5.5.2 DEGRADAÇÃO**

Foram simulados 3 cenários diferentes, aonde foram alterados os valores de meia vida aparente adotados para as diferentes zonas. Em todos, foram mantidos os valores do coeficiente de retardamento usado no modelo calibrado ( $R_r = 1,2$ ). As figuras 5.5.2.1 e 5.5.2.2 mostram as plumas obtidas para o mês de novembro de 2001 e a previsão futura para o ano de 2012 nos três cenários simulados e no o modelo calibrado, assim como os valores de meia vida aparente adotado para cada zona.

No cenário 1 aonde os valores de meia vida aparentes adotados foram a metade dos adotados no modelo calibrado, observa-se uma diminuição no tamanho da pluma, principalmente na zona 2, com a meia vida passando de 3 para 1,5 anos. As concentrações no centro de massa da



FIGURA 5.5.1.1 - CENÁRIOS COM DIFERENTES VALORES DE COEFICIENTE DE RETARDAMENTO

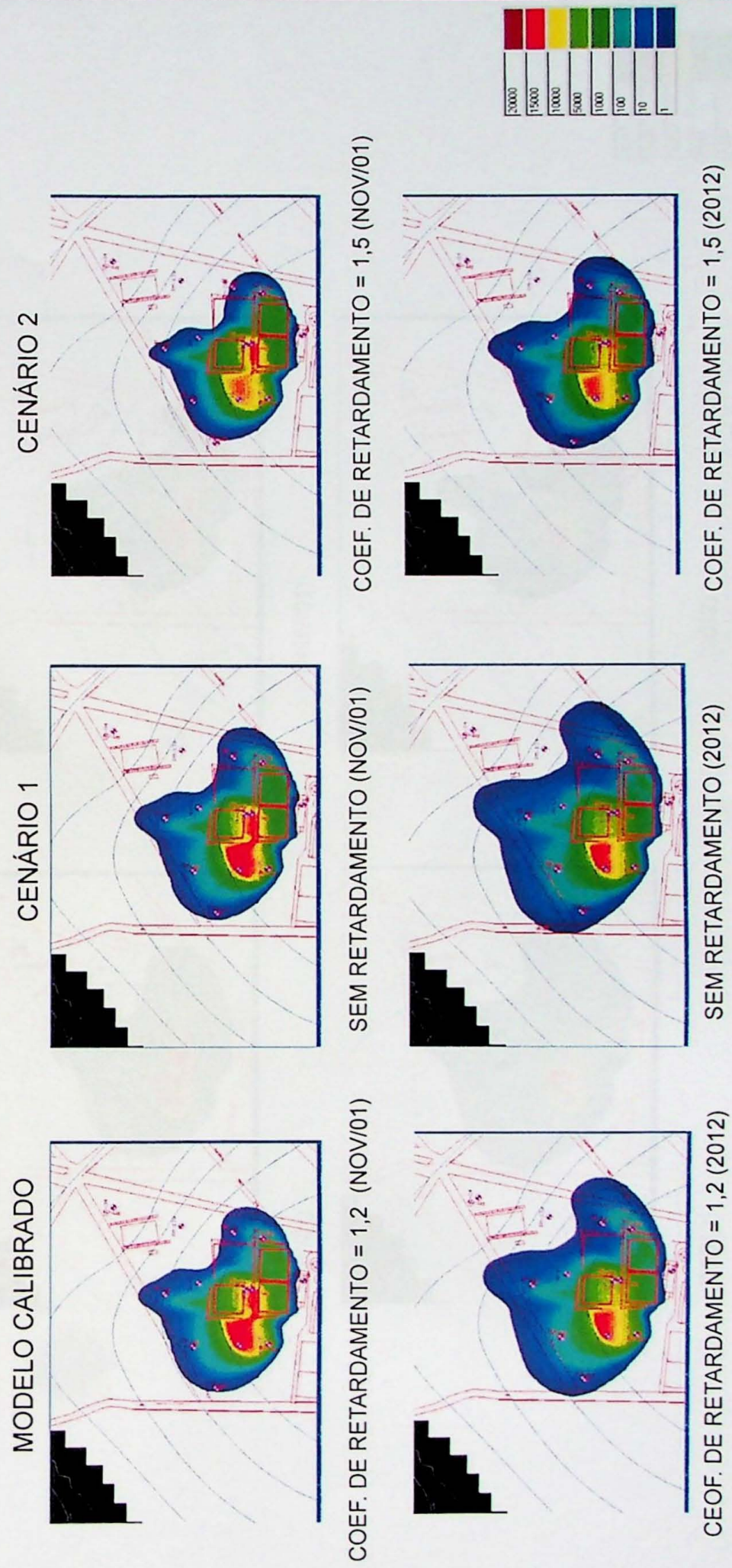
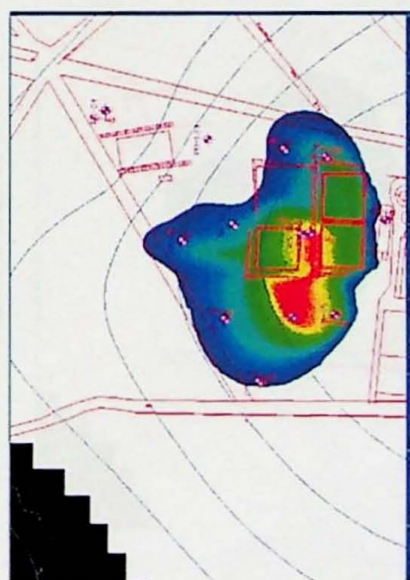


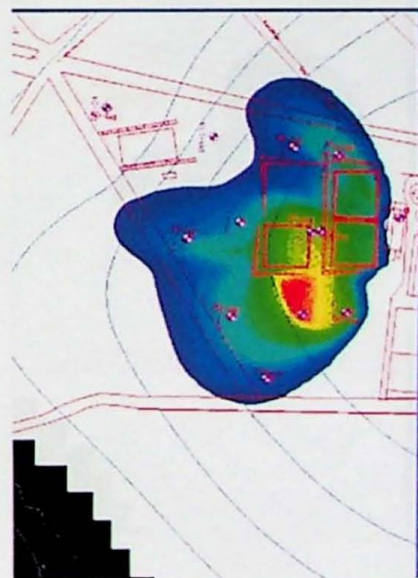


FIGURA 5.5.2.1 - CENÁRIOS COM DIFERENTES VALORES DE MEIA VIDA

MODELO CALIBRADO



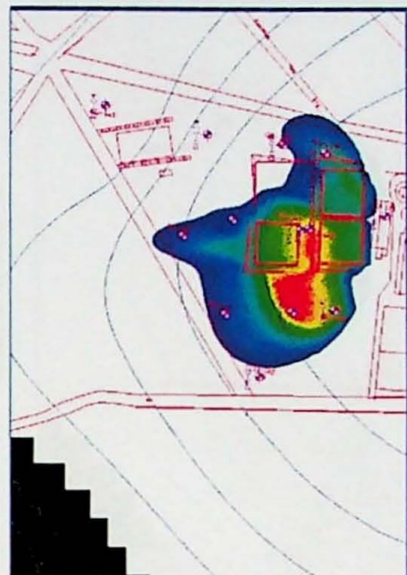
(NOV/01)



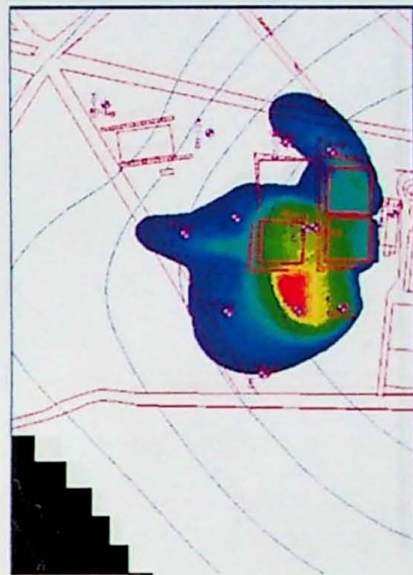
(20012)

ZONA 1 = SEM DEGRAD.  
ZONA 2 = 3 ANOS  
ZONA 3 = 12 ANOS  
ZONA 4 = 12 ANOS

CENÁRIO 1



(NOV/01)



(2012)

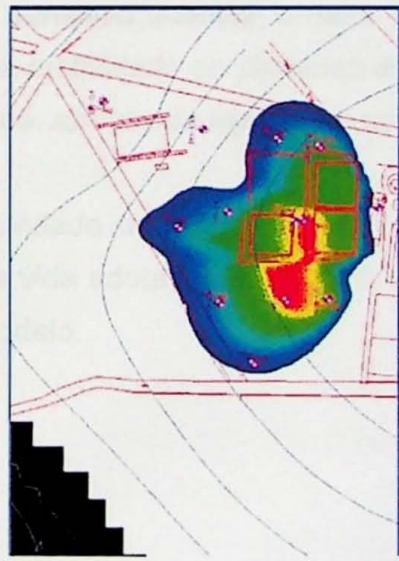
ZONA 1 = SEM DEGRAD.  
ZONA 2 = 1,5 ANOS  
ZONA 3 = 6 ANOS  
ZONA 4 = 6 ANOS



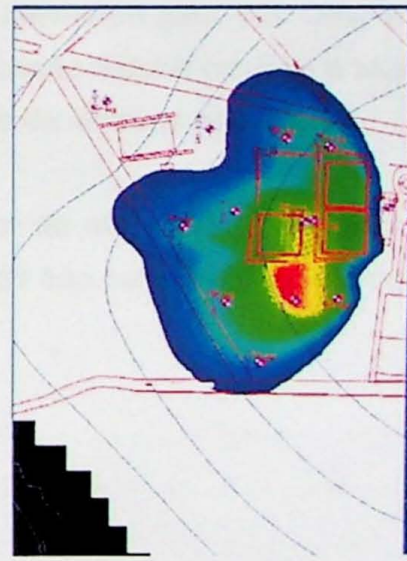


FIGURA 5.5.2.2 - CENÁRIOS COM DIFERENTES VALORES DE MEIA VIDA

CENÁRIO 2



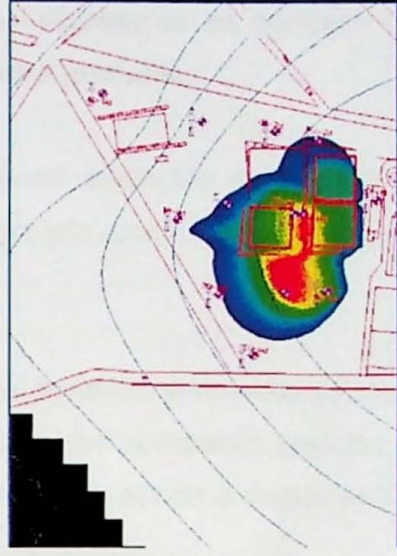
(NOV/01)



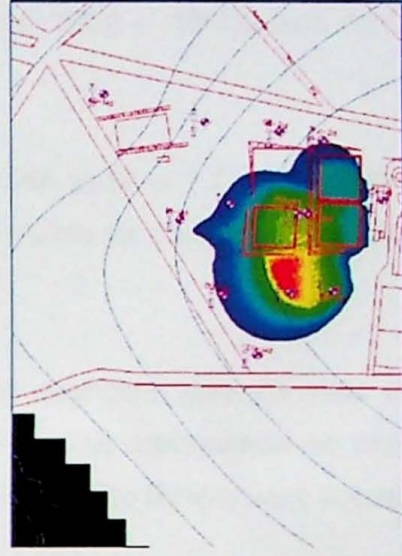
(2012)

ZONA 1 = SEM DEGRAD.  
ZONA 2 = 6 ANOS  
ZONA 3 = 12 ANOS  
ZONA 4 = 12 ANOS

CENÁRIO 3



(NOV/01)



(2012)

ZONA 1 = SEM DEGRAD.  
ZONA 2 = 1,5 ANOS  
ZONA 3 = 1,5 ANOS  
ZONA 4 = 1,5 ANOS





pluma permaneceram as mesmas do modelo calibrado, em vista que considerou-se que essa zona não sofre degradação

No cenário 2 o valor de meia vida aparente usado para a zona 2 foi o dobro (6 anos) da utilizada no modelo calibrado, enquanto que para a zona 3 foi mantido o mesmo valor (12 anos). A pluma manteve-se muito semelhante a obtida no modelo calibrado, com diferença significativa apenas para a faixa que representa as concentrações de 1000 – 10000 ug/l (coloração verde), que apresentou um leve aumento.

No cenário 3, foram adotados valores de meia-vida igual a 1,5 anos para as zonas 2 e 3. É verificado uma grande diminuição no tamanho da pluma de contaminação em relação ao modelo calibrado.

Os dois primeiros cenários simulados mostram que quando o valor de meia vida adotado é maior do que 3, a pluma não apresenta grandes diferenças se comparada ao modelo calibrado, pois são valores muito altos, aonde a degradação demora muito tempo para acontecer.

Quando o valor de meia vida aparente usado na zona 2 é 1,5, verifica-se uma diminuição da pluma na região pertencente a zona 2 (Cenário 1 e 2), e na zona 3 (Cenário 3), indicando que o modelo é mais sensível quando a meia vida é diminuída para 1,5. Uma possível ação futura para aumentar a efetividade do processo de atenuação natural da área é alcançar esse valor de meia vida na área, através da injeção de aceptores de elétrons no solo.

A pouca sensibilidade do modelo quando o valor de meia vida é aumentado, mostra que os valores de meia vida adotados no modelo calibrado são conservativos, dando um maior grau de confiança ao modelo.



## 6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados das campanhas de monitoramento mostra a efetividade dos processos de atenuação natural para o fenol na área.

As concentrações de fenol nos poços de monitoramento são afetadas por outros fatores além da atenuação natural, como o aporte de fenol provindos da zona não saturada e a sua diluição decorrente da variação sazonal. Esses fatores afetam a demonstração da atuação dos processos de atenuação natural na área.

O próprio comportamento das plumas de fenol ao longo do tempo mostra a efetividade da atenuação natural. Elas apresentam uma pequena redução nas suas dimensões desde novembro de 1998 até novembro de 2001, data da última campanha de amostragem. Nessa campanha, alguns poços de monitoramento como o PM-04 e o PM-13 não apresentaram contaminações, mais um indício da atuação da atenuação natural.

O balanço de massa realizado a partir de cubagens de fenol demonstra a grande dependência que o aquífero tem em relação as variações sazonais. Entretanto, ele mostra também a tendência de redução da massa de fenol no aquífero, como é mostrado no gráfico 5.2.1.1..

Análises dos parâmetros indicadores dos processos de atenuação natural permitem demarcar zonas aonde ocorrem as diferentes reações redox que degradam o fenol. Na borda da pluma predominam ambientes aeróbicos, indicados pela grande presença de oxigênio dissolvido na água subterrânea. O ambiente se torna cada vez mais anaeróbio em direção ao centro de massa da pluma.

A redução da quantidade de aceptores de elétrons e o aumento das formas reduzidas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na região de maiores concentrações de fenol na pluma é mais um indício de que ocorre uma degradação do fenol na área. A degradação do fenol, a partir da redução pelas bactérias dos óxidos de ferro e manganês são significativas na área. Em contrapartida, esse cenário não é observado para a redução do nitrato. São encontradas baixas concentrações de nitrato (que atua como aceptor de elétrons) no aquífero, o que é um fator limitante da reação de degradação do fenol na área a partir de bactérias denitrificantes.

O sulfato tem um comportamento singular na área: ele mantém o mesmo comportamento do fenol, aparecendo em grandes concentrações nos PM-08, 05, 15 e 13, o que pode ser



interpretado como a existência de sulfato nos resíduos infiltrados nas lagoas. Não é possível saber ao certo a contribuição do sulfato na degradação do fenol, pois não foram feitas análises de sulfeto para a água subterrânea. Entretanto, é muito possível que ela seja o principal mecanismo de degradação do fenol existente no centro de massa da pluma devido a grande quantidade de sulfato na água subterrânea, atuando como uma fonte grande de aceceptor de elétrons.

As simulações do fluxo da água subterrânea e do transporte do fenol no aquífero apresentaram erros pequenos e um padrão bastante consistente ao observado com os dados de campo. As plumas obtidas nas simulações apresentaram um padrão quase estático com o passar do tempo, sendo uma ferramenta a mais na comprovação dos processos de atenuação natural, embora demonstre que, sem nenhuma técnica que aumente a eficácia da atenuação natural, a pluma permanecerá ativa por um longo período de tempo. Verifica-se também, que a pluma não oferece nenhum risco a corpos receptores, como os rios, córregos, casas e poços de abastecimento público.

A análise de sensibilidade do modelo mostrou um grande grau de confiança no resultado do modelo calibrado e nos valores de retardamento e meia vida adotados nele.

A redução da meia vida do fenol na zona 2 de 3 para 1,5 ano, segundo o modelo, acarretaria no aumento dos processos de atenuação natural da área. Com isso, esses processos predominariam sobre o efeito da entrada de contaminantes provindos da zona não saturada, e diminuindo sensivelmente o tamanho da pluma, como verificado no cenário 3, da figura 5.5.2.1.

## **RECOMENDAÇÕES**

- Continuar a campanha de amostragem, analisando os parâmetros que indicam a atenuação natural, como sulfeto,  $Fe_{total}$  e  $Mn_{total}$ , com o intuito de se fazer um balanço de elétrons e saber qual as reações de degradação predominam na área.
- Fazer estudos sobre qual técnica usar para aumentar a eficácia da atenuação natural, como por exemplo qual aceceptor de elétrons deve ser injetado e o local preferencial para a injeção, além de novas simulações no modelo de transporte para saber o melhor valor de meia vida a ser atingido.



## **7. BIBLIOGRAFIA**

**Cleary, R. W. 1991.** Parte II, Capítulo 3 de Hidrologia ambiental 3, p 211 – 293.

**Yoshinaga, P. S.1997.** Proposta de representação Cartográfica na Avaliação Hidrogeológica para o Estudo de Planejamento e Meio Ambiente, Exemplo da Região Metropolitana de Campinas-SP. Dissertação de Doutorado, 190p.

**Iritani, M.A 1998.** Modelação Matemática Tridimensional para a proteção da Água Subterrânea (Tese de Doutorado) 200p.

**Cabral, J. J. S. P ; Demétrio, J. G. A 1997.** Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. Capítulo15 (Aplicações de Modelos em Hidrogeologia) p 367-388.

**Walker, C. C.; Musco, J. V. ; 1997.** Applying “RNA” Remediation by Natural Attenuation and Enhanced “RNA” to Petroleum Hydrocarbon and Chlorinated Groundwater Remediation. Lagan Engineering and Environmental Services.

**Lerner, D.N.; Guanghe, L.; Zhang, X.; Thornton, S.F. 2000.** Transport and Degradation of Phenol in Groundwater at Four Ashes. Tsinghua Science and Technology. p 293 – 297

**Keeley, A. A.; Keeley, J. W.; Russell, H. H.; Sewell, G. W.. 2001.** Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface: Applications. Ground Water Monitoring and Remediation. p 136 – 143.

**Brady, P. V.; Brady, M. V.; Borns, D. J.; 1997** Natural Attenuation . 245 p.

**Zheng, C & Bennett, G. D. 1995.** Applied Contaminant Transport Modeling 441p.



## ANEXO 1



## **BIOSCREEN**

Os dados obtidos nas campanhas de monitoramento foram tratados com o *software Bioscreen*, que permite uma quantificação dos processos de degradação natural identificados. Através desse modelo é possível ajustar os valores de degradação natural que mais se aproximam dos quadros obtidos, permitindo obter a meia vida aparente dos fenóis no aquífero. Foram avaliados os dados das campanhas de monitoramento entre julho de 2000 e novembro de 2001. Adotou-se as linhas de fluxo apresentadas na figura 5.2.2.1.. Cada poço foi identificado em uma zona, apresentada na figura 5.4.5.b.1.. As tabelas abaixo apresentam os valores de meia-vida aparente obtidas para as zonas.

<b>LF-1 – SEGUNDA ZONA</b>	
DATA DO MONITORAMENTO	MEIA VIDA OBTIDA (ANOS)
Fevereiro/00*	3,0
Julho/00	3,1
Novembro/00	4,0
Julho/01	4,0
Novembro/01	1,8
<b>MÉDIA</b>	<b>3,2</b>

<b>LF-3 – SEGUNDA ZONA</b>	
DATA DO MONITORAMENTO	MEIA VIDA OBTIDA (ANOS)
Fevereiro/00*	2,7
Julho/00	3,0
Novembro/00	4,8
Julho/01	1,7
Novembro/01	2,0
<b>MÉDIA</b>	<b>2,8</b>



LF-2 – SEGUNDA ZONA	
DATA DO MONITORAMENTO	MEIA VIDA OBTIDA (ANOS)
Fevereiro/00*	1,4
Julho/00	1,8
Novembro/00	1,5
Julho/01	2,5
Novembro/01	1,9
<b>MÉDIA</b>	<b>1,8</b>

LF-1 – TERCEIRA ZONA (BORDA)	
DATA DO MONITORAMENTO	MEIA VIDA OBTIDA (ANOS)
Fevereiro/00*	12
Julho/00	15
Julho/01	15
<b>MÉDIA</b>	<b>14</b>

Foram usados no modelo valores médios da meia vida aparente para cada zona.



