



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Daniel Amgarten Simão

O método de Monte Carlo como estimativa de incertezas na modelagem de transporte de benzeno em meios porosos saturados: uma revisão da literatura

São Paulo
2020

Daniel Amgarten Simão

O método de Monte Carlo como estimativa de incertezas na modelagem de transporte de benzeno em meios porosos saturados: uma revisão da literatura

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields. Orientador: Prof. Luiz Carlos Kauffman Marasco Ferrari, Dr.

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Simão, Daniel Amgarten

O método de Monte Carlo como estimativa de incertezas na modelagem de transporte de benzeno em meios porosos saturados: uma revisão da literatura / D. A. Simão -- São Paulo, 2020.

49 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Método de Monte Carlo 2.Modelagem matemática 3.Contaminação de águas subterrâneas 4.Transportes de hidrocarbonetos 5.Análise de incertezas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

SIMÃO, Daniel Amgarten. O método de Monte Carlo como estimativa de incertezas na modelagem de transporte de benzeno em meios porosos saturados: uma revisão da literatura. 2020. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Para auxiliar processos decisórios em relação a projetos de remediação de contaminações em águas subterrâneas, e ao monitoramento dessas contaminações, modelos matemáticos computacionais são considerados como ferramentas efetivas para compreender o destino desses contaminantes na subsuperfície. No entanto, a modelagem do transporte de contaminantes na subsuperfície é complicada e incerta, pois o mundo natural é mais complexo do que é capaz de ser incorporado nesses modelos e a abordagem determinística tradicionalmente utilizada é limitada para lidar com essas incertezas. O método de simulação de Monte Carlo (MMC) é uma das ferramentas utilizadas para se quantificar e analisar incertezas em relação aos parâmetros de modelos matemáticos, utilizando uma abordagem probabilística na simulação desses. O objetivo deste trabalho é revisar a literatura científica dos últimos vinte anos acerca da utilização desse método para quantificação e análise de incertezas em modelos de transporte de benzeno em águas subterrâneas, e discutir a utilização de uma abordagem probabilística, em relação à abordagem determinística, na modelagem assim como seus efeitos na tomada de decisão no âmbito do gerenciamento de áreas contaminadas. Os estudos revisados demonstram a aplicação do MMC associado a diferentes soluções das equações de transporte em meio saturado, inclusive modelos multicomponentes e multifásicos, considerando diferentes processos, situações e fins desses estudos. Essas finalidades incluíram avaliações de risco, avaliações dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam o transporte de hidrocarbonetos no meio subterrâneo, avaliação de estratégias de remediação, assim como parametrização de modelos. O método demonstrou versatilidade em sua aplicação com outras técnicas estatísticas e geoestatísticas auxiliares, e o objetivo principal de sua utilização resumiu-se a quantificar a variância presente nas previsões a partir da incerteza relativa a parâmetros de modelagem específicos, e compreender os efeitos de como as incertezas das variáveis de entrada e saída dos modelos interagem. Os estudos permitem concluir que as consequências de não se levar em consideração as variações inerentes ao processo de caracterização dos parâmetros dos modelos utilizados nas tomadas de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas incluem a possibilidade de tomadas de decisão ineficientes, em termos de riscos sociais, ecológicos e financeiros, em atividades como estratégias de remediação. O MMC e a abordagem probabilística, no entanto, exigem conhecimento das teorias da probabilidade e estatística, podem incorrer em um custo computacional elevado, e podem ser inviáveis ou trazer resultados insatisfatórios quando não é possível atribuir adequadamente distribuições de probabilidade representativas para os parâmetros dos modelos que forem considerados como variáveis aleatórias, o que são impedimentos para suas aplicações.

Palavras-chave: Método de Monte Carlo. Modelagem matemática. Contaminação de águas subterrâneas. Transporte de hidrocarbonetos. Análise de incertezas.

ABSTRACT

SIMÃO, Daniel Amgarten. The Monte Carlo method as uncertainty quantification tool for benzene transport modeling in saturated porous media: a literature review. 2020. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Computational mathematical models are considered as effective tools to assist decision-making in remediation activities of contaminated groundwaters, and the monitoring of such contaminations, through the evaluation of the fate of contaminants in the subsurface. However modeling the transport of these contaminants is a complicated and uncertain activity, for the natural world is more complex than it is capable of being incorporated into these models, and the deterministic approach traditionally employed is limited to deal with these uncertainties. The Monte Carlo simulation method is one of the tools implemented to quantify and analyze uncertainties regarding the parameters of mathematical models, through a probabilistic approach in their simulation. The objective of this study is to review the scientific literature of the last twenty years concerning the use of this method for uncertainty quantification and analysis of models of benzene transport in groundwater, and to discuss the use of a probabilistic approach in opposition to the deterministic approach in modeling and its effects on decision making in contaminated sites management. The reviewed studies demonstrated the application of the method associated with different transport equations solutions in saturated environments, including multicomponent and multiphase models, considering different processes, situations and purposes of these studies. These finalities included human health risk assessments, evaluation of the physical, chemical and biological processes that affect the transport of hydrocarbons in the subsurface, evaluation of remediation strategies, as well as model parameterization. The method is shown to be versatile thorough integration with different ancillary statistics and geostatistics techniques, and the main objective of its application was to quantify the variance in predictions of models resulting from the uncertainty of specific modeling parameters, and to understand how the uncertainties of the input and output variables of the models are related. These studies allow the conclusion that the consequences of not taking into account the variations and uncertainties inherent in the process of characterizing the input parameters of the mathematical models employed for decision making in the contaminated sites management context include the possibility of inducing inefficient decisions, in terms of social, ecological and financial risks, in activities such as remediation strategies. Notwithstanding the Monte Carlo method and the probabilistic approach requires knowledge of the theories of probability and statistics, is potentially subject to high computational costs, and may be impracticable or bring unsatisfactory results when it is not possible to adequately assign representative probability distributions to the model parameters that are considered as random variables, which are identified as impediments to their widespread application.

Keywords: Monte Carlo method. Hydrocarbon transport. Groundwater contamination. Mathematical modeling. Uncertainty quantification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica do conceito de volume elementar representativo	12
Figura 2 – Representação esquemática da divisão das incertezas presentes em modelos de sistemas naturais	24
Figura 3 – Representação esquemática de um modelo determinístico (a) e pro- babilístico (b)	28
Figura 4 – Modelos teóricos de variograma	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	OBJETIVOS	8
1.1.1	Objetivo geral	8
2	REFERENCIAL TEÓRICO	9
2.1	MEIOS POROSOS SATURADOS E FUNDAMENTOS DE FLUXO SUBTERRÂNEO	9
2.1.1	Lei de Darcy e equação geral de fluxo subterrâneo	10
2.2	TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS SATURADOS	13
2.2.1	Advecção	13
2.2.2	Dispersão hidrodinâmica	13
2.2.3	Sorção e retardamento	16
2.2.4	Degradação	17
2.2.5	Equação geral de transporte de solutos	18
2.3	FUNDAMENTOS DE MODELAGEM COMPUTACIONAL	18
2.3.1	Modelos hidrogeológicos	18
2.3.2	Limitações e incertezas	22
2.3.3	Análise e quantificação de incertezas em modelos hidrogeológicos	25
2.3.3.1	Método de Monte Carlo	26
2.3.3.2	Geoestatística e simulação de campos aleatórios	28
2.3.3.3	Análise de sensibilidade	30
3	METODOLOGIA	31
4	DISCUSSÃO	32
5	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O vazamento ou derrame de hidrocarbonetos derivados do petróleo é responsável por muitas das contaminações de aquíferos em áreas urbanas no mundo (FETTER; BOVING; KREAMER, 2017). Essas situações podem ocorrer a partir de acidentes ou falhas na exploração ou refino de petróleo, no armazenamento e distribuição em refinarias, polos e terminais petroquímicos, em indústrias químicas ou postos de combustível. No Estado de São Paulo, que é pioneiro no gerenciamento e cadastro de áreas contaminadas no país, o último levantamento da CETESB (2019) apontou que 68% e 75% das áreas contaminadas cadastradas apresentavam contaminação por, respectivamente, solventes aromáticos e combustíveis automotivos, dois derivados do petróleo. Para auxiliar os processos decisórios em relação a projetos de remediação e ao monitoramento dessas contaminações, modelos matemáticos computacionais são considerados como ferramentas efetivas para compreender o destino desses contaminantes (BEAR; CHENG, 2010; LI *et al.*, 2018).

Entretanto, a modelagem do transporte de contaminantes na subsuperfície é complicada e incerta. O mundo natural é muito mais complexo do que é capaz de ser incorporado nesses modelos. O funcionamento hidrogeológico de um aquífero pode ser interpretado de diversas maneiras, sobretudo quando dados sobre o sistema são escassos (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). A heterogeneidade desses meios e as incertezas referentes aos dados medidos e inferidos para serem introduzidos nos modelos, incluindo parâmetros químicos, físicos e hidrogeológicos são questões limitantes. Estresses futuros a que o sistema pode ser submetido também dificilmente podem ser sempre devidamente antecipados. Modelos são simplificações da realidade e portanto ferramentas com limitações embutidas.

Modelos numéricos em hidrogeologia são comumente utilizados em uma abordagem determinística. Nessa abordagem implicitamente assume-se: conhecimento e entendimento completos acerca dos processos físicos/químicos que ocorrem dentro do domínio investigado; existência de um modelo matemático que corretamente representa esses processos e que pode ser usado para prever respostas futuras a perturbações; disponibilidade de informações, medidas ou obtidas indiretamente, sobre todos os parâmetros e coeficientes que foram incluídos no modelo matemático, da geometria do domínio, assim como das condições iniciais e de contorno (BEAR; CHENG, 2010).

Na prática, no entanto, essas premissas não se sustentam, e inúmeras incertezas estão associadas ao processo de construção e simulação de um modelo. Essas incertezas podem ser referentes à validade do modelo conceitual e matemático adotados, aos parâmetros utilizados para representar o meio geológico e os processos hidrológicos em um meio heterogêneo, aos contornos do sistema e suas condições

associadas, assim como às condições iniciais para um modelo transiente; as propriedades químicas, físicas e biológicas do contaminante transportado (BEAR; CHENG, 2010).

A utilidade de um modelo depende, em boa parte, da acurácia e confiabilidade dos seus resultados. Dessa forma, para que modelos numéricos de transporte de contaminantes sejam ferramentas úteis em processos decisórios envolvendo riscos, devem incluir estimativas das incertezas envolvidas nesse processo (BARNETT *et al.*, 2012; TARTAKOVSKY, 2013; KITANIDIS, 2015). Essas estimativas proporcionam um entendimento mais claro da confiabilidade dos resultados simulados, fornecendo uma margem de segurança que considera as imperfeições do modelo e dos dados de entrada utilizados. Existem várias maneiras de se quantificar e analisar as incertezas em modelos, e ainda não existem consensos sobre de que forma essa estimativa deve ser feita em modelos ambientais (HESSE; COMUNIAN; ATTINGER, 2019).

A abordagem mais utilizada para quantificação de incertezas na modelagem é a probabilística, ou estocástica, sendo o método de Monte Carlo (MMC) uma das principais ferramentas utilizadas para esse fim, ao lidar com as incertezas referentes aos valores dos parâmetros de modelos matemáticos. A abordagem probabilística providencia uma nova forma de enxergar os resultados de um modelo e o nível de confiança que pode ser conferido a suas previsões, de maneira a iluminar a compreensão do comportamento do modelo assim como as decisões que são tomadas a partir desse.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma revisão da literatura acerca da utilização do método de simulação de Monte Carlo para quantificação e análise de incertezas em modelos matemáticos de transporte de benzeno em meios porosos saturados, de forma a avaliar as implicações da utilização de uma abordagem probabilística e desse método de simulação em relação à abordagem determinística de modelagem, assim como discutir seus potenciais benefícios no contexto da tomada de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MEIOS POROSOS SATURADOS E FUNDAMENTOS DE FLUXO SUBTERRÂNEO

Na superfície terrestre, inúmeros processos transformam as rochas que compõem a crosta terrestre em solos e rochas alteradas, o que cria meios porosos. Esses meios consistem em partículas que formam uma matriz sólida e espaços vazios entre elas, que caracterizam a porosidade do material, os quais podem estar preenchidos por um ou mais fluidos. A porosidade total de um meio (n) é caracterizada como a relação entre o volume de espaços vazios (V_v) pelo volume total do meio (V_t) (FREEZE; CHERRY, 1979):

$$n = \frac{V_v}{V_t} \quad (1)$$

A conectividade entre esses poros permite o deslocamento de fluidos através do meio. No entanto, nem todos os poros estão sempre conectados. Caracteriza-se a porosidade efetiva (n_e) de um meio como a parcela do volume total desse que está disponível para o movimento de fluidos, ou seja, que é drenável, ou que possui volume poroso interconectado (FETTER, 2001). A porosidade efetiva é de vital importância para compreender e modelar o fluxo de águas subterrâneas e o transporte de contaminantes na subsuperfície, e pode ser obtida através de testes de laboratório com o material poroso.

Nos solos, a subsuperfície apresenta uma área em que os poros estão preenchidos por ar, e em menor quantidade água, logo abaixo da superfície, e denominada zona não saturada (ou zona de aeração). Abaixo desta zona os poros estão completamente saturados por água acumulada, denominada zona saturada, delimitada abaixo por alguma camada geológica confinante e acima pelo nível freático, se o aquífero for livre (i.e. não confinado). Dessa forma, a água subterrânea é a água subsuperficial que encontra-se abaixo do nível freático em solos e formações geológicas que estão totalmente saturados (FREEZE; CHERRY, 1979). O nível freático é definido como o lugar geométrico dos pontos em que a água se encontra submetida à pressão atmosférica (MANOEL FILHO, 2008).

Entre a superfície freática e a zona não saturada encontra-se ainda a franja capilar, em que a água da zona saturada ascende devido às forças capilares das partículas nos poros do solo. Dessa forma esta zona apresenta um limite superior irregular, com maior ascensão da água onde os poros são menores. O limite inferior pode ser determinado onde a saturação dos poros é de no mínimo 75% de água (MANOEL FILHO, 2008).

As unidades geológicas que armazenam e transmitem águas subterrâneas,

através de seus poros ou fraturas, são denominadas aquíferos. Esses podem ser classificados de acordo com sua localização geográfica (aquíferos costeiros ou continentais/interiores); com a pressão sobre a água (livres/freáticos ou confinados/artesianos); ou também com a geologia do material saturado (porosos, fraturados e cársticos) (FREEZE; CHERRY, 1979).

2.1.1 Lei de Darcy e equação geral de fluxo subterrâneo

O fluxo de fluidos em meios porosos é quantificado através de uma equação empírica denominada Lei de Darcy. Essa é resultado dos trabalhos do engenheiro francês Henry Darcy, que realizou experimentos de laboratório para observar o fluxo de água através de meios arenosos (DARCY, 1856). Por meio desses experimentos Darcy pode observar as relações entre o fluxo, o gradiente de pressão referente às cargas hidráulicas, e um coeficiente empírico que foi denominado condutividade hidráulica (FREEZE; CHERRY, 1979). Segue a Lei de Darcy para uma dimensão:

$$Q = -KA \frac{dh}{dx} \quad (2)$$

na qual

Q: vazão ($L^3 T^{-1}$);

K: condutividade hidráulica ($L T^{-1}$);

h: carga hidráulica (L);

x: distância (L);

A: área da seção transversal ao escoamento (L^2).

Essa equação também pode ser expressa em termos da vazão específica (q), também denominada velocidade de Darcy, que é a vazão (Q) dividida pela área da seção do fluxo (A):

$$q = -K \frac{dh}{dx} \quad (3)$$

A carga hidráulica é uma grandeza física que pode ser medida em qualquer parte do aquífero, e portanto, dependente das três dimensões. Pode ser entendida como o nível de energia em que a água se encontra em um determinado ponto, e é uma soma das energias potencial de elevação (em relação a uma referência), da carga de pressão exercida pela água nos entornos e da carga cinética de velocidade (MANOEL FILHO, 2008).

A constante empírica condutividade hidráulica (K) pode ser entendida como a capacidade do meio poroso para transmitir água, e é função da permeabilidade intrínseca do meio (FREEZE; CHERRY, 1979). A permeabilidade intrínseca, como próprio nome sugere, é intrínseca às características do meio poroso e independente do fluido, dependendo da porosidade efetiva; enquanto que a condutividade leva em consideração também as propriedades do fluido considerado, nesse caso a água. A

condutividade hidráulica pode ser obtida ao se considerar a permeabilidade do meio e as características do fluido a partir da seguinte equação:

$$K = \frac{k \cdot \rho \cdot g}{\mu} \quad (4)$$

na qual

k : permeabilidade intrínseca do meio (L^2);

ρ : densidade do fluido (ML^{-3});

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

μ : viscosidade dinâmica do fluido ($MT^{-1}L^{-1}$).

Ressalta-se que, tanto a porosidade, a permeabilidade, e a condutividade, são consideradas para um volume elementar representativo (VER). Esse é definido como um volume em que propriedades geométricas médias macroscópicas podem ser associadas a todos os pontos nesse domínio; é pequeno em relação às dimensões da área considerada no problema, mas grande relativo à média do volume a nível microscópico dos poros (BEAR; CHENG, 2010). A Figura 1 apresenta uma representação gráfica para a média da porosidade em função do volume em um meio poroso genérico, destacando a região em que se atribui o VER.

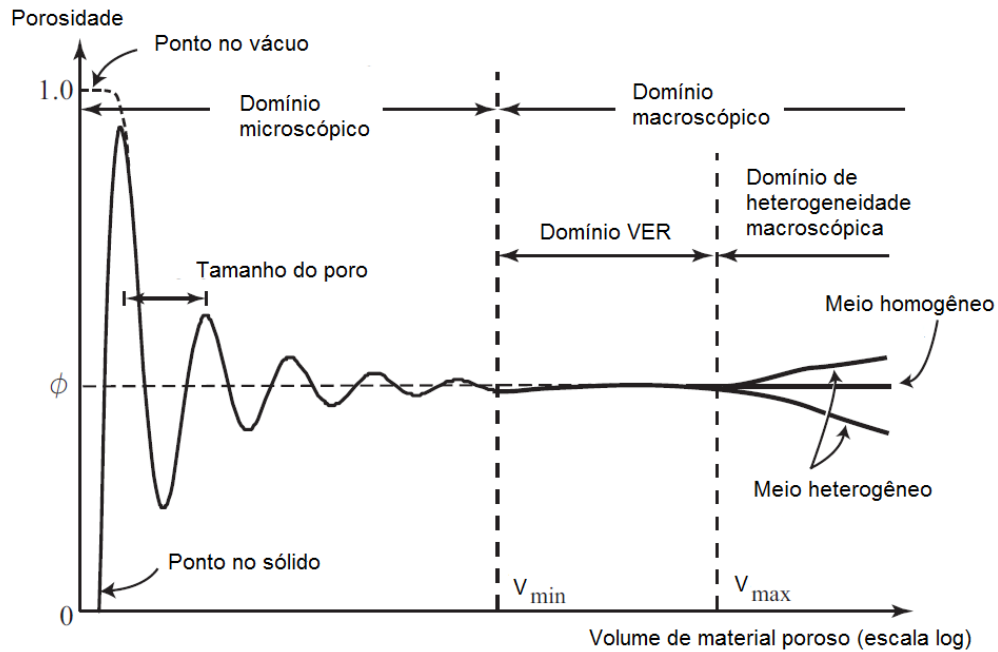
A condutividade hidráulica pode ser medida em três direções principais: K_x , K_y e K_z . Quando os valores medidos são diferentes para cada direção o meio é denominado anisotrópico. Se o valor é o mesmo para todas as direções o meio é denominado isotrópico. Além disso, se a condutividade é independente da posição dentro do meio poroso esse é considerado homogêneo. Se seu valor depende da posição, o meio é considerado heterogêneo. A maioria dos meios porosos em problemas reais, no entanto, são mais heterogêneos que homogêneos, e as variações de permeabilidade desses meios refletem variações nas condições de deposição reinantes durante o processo de criação destes (FREEZE; CHERRY, 1979). A heterogeneidade pode ser referente a diferentes camadas geológicas no meio com diferentes permeabilidades ou a diferentes permeabilidades dependendo da posição na mesma camada geológica.

A velocidade linear média da água nos poros (v_x) é determinada a partir da Lei de Darcy, e é uma relação entre a vazão específica (q) e a porosidade efetiva do meio (n_e), representada pela seguinte equação:

$$v_x = \frac{q}{n_e} \quad (5)$$

Vale lembrar que essa velocidade não representa a verdadeira velocidade das águas subterrâneas nos poros, e sim uma aproximação da média da verdadeira velocidade no VER (MOLZ, 2015). O verdadeiro campo de velocidades é praticamente impossível de ser calculado.

Figura 1 – Representação gráfica do conceito de volume elementar representativo



Fonte: Adaptado de Bear e Cheng (2010)

A Lei de Darcy é válida em uma dimensão apenas. Porém, conforme mencionado, a carga hidráulica é função do espaço tridimensional. Para possibilitar a quantificação do campo de fluxo de um aquífero, deve-se compreender o comportamento das cargas hidráulicas em três dimensões. Ao combinar-se a Lei de Darcy com os princípios de conservação da massa obtém-se a equação geral de fluxo para águas subterrâneas para condições transientes de fluxo (dependente de condições iniciais e do tempo) em um volume elementar de controle em aquífero anisotrópico:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + R = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (6)$$

na qual S_y é o rendimento específico; e R o termo que representa entradas e saídas, em função de volumes de água introduzidos ou retirados do aquífero como recarga a partir de precipitações, ou retiradas por poços.

O rendimento específico é definido como o volume de água que um aquífero livre libera do armazenamento por unidade de área de superfície do aquífero por unidade de declínio do nível freático (FREEZE; CHERRY, 1979). Pode ser entendido como a relação entre o volume de água liberado por um aquífero saturado, em função da gravidade unicamente, e o volume total, e na maioria dos casos corresponde ao valor de porosidade efetiva (SETHI; DI MOLFETTA, 2019). A equação geral de fluxo assume como premissas que a matriz porosa do meio é rígida e não sofre deformações, que o fluido é incompressível com densidade constante, e que o alinhamento dos

eixos coordenados x , y e z são alinhados com as direções principais do tensor da condutividade hidráulica (FETTER, 2001).

2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS SATURADOS

Um contaminante em meio subterrâneo, ao se dissolver no aquífero, passa a se submeter a diferentes processos que causam seu transporte e sua transformação. Seu espalhamento é governado por processos hidrodinâmicos, que são resultado do movimento das águas subterrâneas, os quais não causam redução da massa do contaminante. Para solutos sujeitos a processos reativos, como o benzeno, outros fenômenos de transformação afetam o transporte e espalhamento desse no meio poroso. Incluem processos abióticos e bióticos, os quais são responsáveis por reduzir a massa dissolvida do contaminante.

Processos hidrodinâmicos incluem a advecção e a dispersão hidrodinâmica, e essa última inclui os processos de difusão e dispersão mecânica. Os fenômenos abióticos incluem as reações químicas, o decaimento radiativo, hidrólise e dissolução, sorção e volatilização. Os fenômenos biológicos referem-se ao processo de degradação e transformação dos contaminantes mediado por microrganismos e/ou plantas, ou melhor, a biodegradação. Os mais relevantes envolvem a advecção, dispersão hidrodinâmica, sorção e biodegradação, os quais serão melhor discutidos nessa seção.

2.2.1 Advecção

O mecanismo mais importante no transporte de solutos em aquíferos é a advecção. Essa representa o transporte realizado devido ao fluxo das águas subterrâneas nos poros da matriz do solo. Devido a esse processo, solutos não reativos são levados a uma velocidade média igual à velocidade linear média nos poros do aquífero (FREEZE; CHERRY, 1979).

O fluxo de massa de um soluto devido à advecção é proporcional à velocidade linear média da água (Equação 5) e à concentração do soluto. A Equação 7 representa então a variação da concentração de um soluto (C) em função do tempo, considerando-se um transporte puramente advectivo em uma dimensão.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

2.2.2 Dispersão hidrodinâmica

Um outro importante mecanismo de transporte da fase aquosa de um contaminante é a dispersão hidrodinâmica. Esse mecanismo representa o processo de espalhamento transversal e longitudinal da pluma contaminante em função da disper-

são mecânica e da difusão molecular, e é uma forma de mistura irreversível (FETTER, 2001).

A difusão molecular refere-se ao processo em que o soluto move-se, em função de um gradiente de concentração, de uma zona de alta concentração para uma de baixa, e é um resultado da alta energia das moléculas concentradas que passam a se repelir. Este processo acontece mesmo em um fluido imóvel. A difusão de um soluto pela água é descrita pelas leis de Fick. A primeira lei de Fick descreve o fluxo de massa de um soluto em estado estacionário, e unidirecionalmente é descrita pela seguinte equação:

$$F_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

na qual

F: fluxo de massa do soluto por unidade de área e de tempo ($ML^{-2}T^{-1}$);

D: coeficiente de difusão (L^2T^{-1});

C: concentração de soluto (ML^{-3});

dC/dx : gradiente de concentração (ML^{-4}).

Em situações em que as concentrações estão se alterando com o tempo aplica-se a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

na qual $\partial C/\partial t$ representa variação da concentração em relação ao tempo ($ML^{-3}T^{-1}$).

Em meios porosos, no entanto, o processo de difusão não pode ocorrer da mesma forma que na água em um sistema homogêneo. Isso porque as partículas do solo fornecem um obstáculo para as moléculas do soluto no aquífero, que devem percorrer caminhos tortuosos em um sistema heterogêneo. Dessa forma, um coeficiente de difusão para o meio poroso é requerido, denominado coeficiente de difusão efetiva (D^*) e obtido a partir da seguinte relação:

$$D^* = \omega D \quad (10)$$

em que ω é um coeficiente adimensional empírico, obtido através de testes, denominado tortuosidade do meio.

A dispersão mecânica é referência ao fenômeno do espalhamento do soluto na água em movimento que ocorre devido à heterogeneidade em escala microscópica e macroscópica do meio poroso. Essa heterogeneidade possibilita diferentes trajetos interconectados, o que resulta uma distribuição de velocidades diferentes, e que leva a uma diluição maior do soluto e a consequente redução da sua concentração.

A dispersão mecânica é um fenômeno anisotrópico, ou seja, difere em magnitude dependendo da direção considerada. A dispersão que ocorre na mesma direção do fluxo subterrâneo é denominada longitudinal, e ocorre devido a três causas básicas: (1) o fluido se move mais rapidamente no centro dos poros interconectados do que nas interfaces com as partículas devido ao atrito; (2) porções do fluido que percorrem poros menores atingem velocidades maiores que porções que percorrem poros maiores; (3) algumas partes do fluido irão se movimentar em caminhos mais longos que outras partes (FETTER, 2001). A dispersão que ocorre ortogonalmente ao fluxo é denominada dispersão transversal, a qual inclui as direções horizontal e vertical, e é causada pelo constante contorno e divisão do fluxo da pluma dissolvida em torno das partículas do solo no meio poroso.

A dispersão mecânica é dependente do campo de velocidades a nível de escala microscópica dos poros do meio, e portanto difícil de ser caracterizada. É normalmente aproximada como proporcional à velocidade média linear da água nos poros (v_x), e os fatores de proporcionalidade são denominados dispersividade longitudinal (α_L) e transversal (α_T). A dispersão mecânica predominante nos processos de transporte é a longitudinal (FREEZE; CHERRY, 1979).

Os processos de difusão e dispersão são completamente inter-relacionados, de maneira que as diferentes velocidades e trajetos percorridos pela fase dissolvida através da dispersão mecânica gera gradientes de concentração que induzem a difusão molecular. O único caso em que apenas um dos processos ocorre é quando o fluido está parado, no caso a difusão. Em baixas velocidades de fluxo subterrâneo o transporte difusivo é dominante, enquanto que a partir de certa faixa de transição, em velocidades maiores a dispersão mecânica, conjuntamente com o transporte advectivo, é predominante (SETHI; DI MOLFETTA, 2019). Devido à inter-relação entre os processos os dois são comumente associados a um coeficiente único para cada direção, os coeficientes de dispersão hidrodinâmica longitudinal (D_L) e transversal (D_T), representados nas seguintes equações, ao considerar-se i os eixos coordenados y e z :

$$D_L = \alpha_L v_x + D^* \quad (11)$$

$$D_T = \alpha_T v_i + D^* \quad (12)$$

Na maioria dos problemas práticos e das condições de fluxo de águas subterrâneas a difusão molecular é insignificante e é geralmente ignorada (FETTER; BOVING; KREAMER, 2017). Os coeficientes de dispersão são substituídos no coeficiente de difusão da segunda Lei de Fick para encontrar o fluxo de massa do soluto, e a dispersão como um todo é tratada, dessa forma, em uma analogia ao processo difusivo. As

equações a seguir representa a dispersão hidrodinâmica para as três dimensões:

$$F_x = -n_e D_L \frac{\partial C}{\partial x} \quad (13)$$

$$F_y = -n_e D_T \frac{\partial C}{\partial y} \quad (14)$$

$$F_z = -n_e D_T \frac{\partial C}{\partial z} \quad (15)$$

A natureza da dispersão hidrodinâmica apresenta, no entanto, variações em função da escala da distância e tempo do transporte (SUDICKY; ILLMAN, 2011). Diversos estudos observaram que quanto maior a escala de distância percorrida pela pluma de solutos, maior o valor do coeficiente de dispersividade longitudinal (α_L) que permite uma interpretação de dados experimentais (ANDERSON; CHERRY, 1979; SILLIMAN; SIMPSON, 1987). Dessa forma, coeficientes medidos em laboratório na escala de bancada não se aplicam à escala de campo da maioria dos problemas reais. Esse comportamento dependente das escalas espacial e de tempo é comumente denominado não-Fickiano, ou pré-assintótico, pois não pode ser entendido através da analogia à Lei de Fick (SUDICKY; ILLMAN, 2011).

2.2.3 Sorção e retardamento

Os solutos que estão dissolvidos na água subterrânea estão sujeitos a outros processos e interações em que podem ser removidos (e/ou alterados) da solução. A sorção é um conjunto de fenômenos, incluindo: a adsorção, a quimissorção, a absorção, e a troca iônica (FETTER; BOVING; KREAMER, 2017). Nos processos de sorção, o contaminante dissolvido na água particiona-se para outra fase aderindo-se às partículas constituintes do meio poroso subterrâneo. Embora processos distintos, todos contribuem na prática para a remoção temporária ou permanente do soluto da solução, através da interação físico-química entre esse e a matriz sólida. Os processos mais relevantes podem ser considerados a adsorção e a absorção, em que o primeiro é o resultado do acúmulo de soluto na interface entre a matriz sólida e a solução, e o segundo o resultado da incorporação do soluto no interior da matriz sólida de um sorvente (SETHI; DI MOLFETTA, 2019). No entanto, os processos são apenas simplificados para sorção. O resultado é o processo de retardamento do transporte desse no aquífero, em relação à velocidade média do fluxo advectivo, descrito matematicamente através da seguinte equação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial C^*}{\partial C} \quad (16)$$

na qual

R: coeficiente de retardação (adimensional);

ρ_b : densidade da matriz sólida (ML^{-3});

C^* : massa de soluto sorvida por unidade de massa do meio poroso (MM^{-1});

C: concentração de soluto na solução (ML^{-3}).

A capacidade de um sólido de remover um soluto da solução é função da concentração do soluto (FETTER, 2001). O contato entre a solução e a matriz sólida determina uma troca de massa entre as duas fases até que um equilíbrio seja atingido, o qual pode ser determinado em experimentos de laboratório. O resultado desses experimentos envolve a construção de um gráfico que relaciona a concentração do soluto na solução (C) com a quantidade sorvida no sólido (C^*), denominado isoterma. Se essa relação é linear a isoterma é dita linear, e a inclinação da reta é definida como o coeficiente de distribuição (K_d), e representa o termo $\frac{\partial C^*}{\partial C}$ da Equação 16.

A matéria orgânica e os argilominerais são os principais as principais partículas da subsuperfície que induzem aos processos de sorção. Para substância orgânicas hidrofóbicas, como o caso de hidrocarbonetos, o teor de matéria orgânica é quem dita a intensidade do retardamento no transporte. Se a fração de carbono orgânico no solo (f_{oc}) é maior que 1% em peso, o K_d pode ser determinado para substância orgânicas a partir da seguinte relação (SETHI; DI MOLFETTA, 2019):

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (17)$$

na qual f_{oc} é adimensional e representa a fração em peso de solo do carbono orgânico, e K_{oc} ($L^3 M^{-1}$) o coeficiente de distribuição de um composto orgânico genérico entre o carbono orgânico e a água.

2.2.4 Degradação

Os fenômenos discutidos até agora afetam apenas a distribuição da massa de soluto introduzida no aquífero, não afetando a quantidade total. A degradação no entanto é um grupo de fenômenos que causa diretamente a diminuição da massa bruta de soluto introduzido no meio, e o principal desses processos é a biodegradação. Essa é realizada por microrganismos presentes na subsuperfície que transformam os solutos presentes no aquífero a partir de seus processos metabólicos. Hidrocarbonetos de petróleo, por exemplo, são utilizados como doadores de elétrons para fornecer energia a esses organismos, dependendo da presença dos respectivos receptores de elétrons como o oxigênio gasoso.

A taxa de degradação de contaminantes no meio subterrâneo depende de condições como: pH, temperatura, presença de comunidades de microrganismos, tipo de contaminante, tipo de substrato do meio subterrâneo e disponibilidade de receptores

de elétrons (FETTER, 2001). Para estimar a taxa dos processos de biotransformação no meio ao longo do tempo para compostos orgânicos, em geral, utiliza-se um modelo cinético de decaimento de primeira ordem, em que a massa degradada depende da massa presente conforme a equação:

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad (18)$$

na qual C representa a concentração de soluto (ML^{-3}) e λ o coeficiente de decaimento de primeira ordem.

2.2.5 Equação geral de transporte de solutos

O modelo matemático que descreve o espalhamento tridimensional de um soluto reativo (com sorção e degradação) em meio poroso saturado é descrito na Equação 19. Esta formulação assume como premissas: validade da Lei de Darcy; meio homogêneo e isotrópico; meio completamente saturado; porosidade constante no tempo; fluxo permanente; densidade e viscosidade da solução constantes no tempo; e condições isotérmicas (FREEZE; CHERRY, 1979; BEAR; CHENG, 2010). Através de um balanço de massa em um VER definido no espaço e de derivadas parciais, fornece a taxa de variação de concentração de uma única fase nesse volume representativo definido.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} (D_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_z \frac{\partial C}{\partial z}) \right] - \left[\frac{\partial (v_x C)}{\partial x} - \frac{\partial (v_y C)}{\partial y} - \frac{\partial (v_z C)}{\partial z} \right] - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{n_e} C^* \right) \quad (19)$$

2.3 FUNDAMENTOS DE MODELAGEM COMPUTACIONAL

2.3.1 Modelos hidrogeológicos

Um modelo pode ser definido como qualquer descrição prática e simplificada de um sistema do mundo real (FETTER, 2001). Considerando-se que o ambiente subsuperficial não pode ser diretamente observado, e que a análise dos seus processos é fundamentada em uma escassez de dados generalizada, um modelo é a descrição mais plausível de um sistema de águas subterrâneas para análises descritivas e quantitativas, assim como para previsões sobre as possíveis consequências de ações propostas (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). Os modelos matemáticos computacionais são fundamentais para o planejamento e previsão de situações reais.

Os modelos em hidrogeologia são utilizados para dois objetivos gerais principais: previsão e interpretação. Para o primeiro caso, o modelo é usado para prever a resposta de um aquífero a determinadas ações. Já para o segundo, procura-se entender o funcionamento do aquífero e sistematizar as informações. De acordo com Bear e

Cheng (2010) a modelagem computacional hidrogeológica é utilizada geralmente para atingir os seguintes objetivos específicos:

- a) prever o comportamento de um sistema aquífero em resposta a excitações que são consequência da implementação de decisões relativas à gestão de recursos hídricos;
- b) obter um melhor entendimento de um sistema do ponto de vista geológico, hidrológico e químico;
- c) fornecer informação necessária para o atendimento aos requisitos da legislação ambiental;
- d) fornecer informação para projetar uma rede de monitoramento, através da previsão do comportamento futuro do sistema;
- e) fornecer informação para o planejamento de experimentos de campo.

Os modelos em hidrogeologia podem ser divididos em modelos de fluxo e modelos de transporte de solutos. Os modelos de fluxo criam simulações do escoamento da água em subsuperfície no domínio definido e nos seus contornos, e leva em consideração os fluxos naturais dos aquíferos, suas recargas e as situações de estresse (bombeamentos e/ou injeções) a que está submetido. Muitos problemas relativos às águas subterrâneas podem ser resolvidos apenas analisando os fluxos nos aquíferos, alguns problemas requerem uma análise mais detalhada do movimento de solutos ou contaminantes na subsuperfície. Com este objetivo em mente, os modelos de transporte de soluto avaliam o transporte e espalhamento de uma ou mais substâncias poluentes que atingem um aquífero. Incluem geralmente, no mínimo, a representação dos transportes advectivo e dispersivo, e podem incluir também as transformações e reações químicas envolvidas para simular as concentrações do(s) poluente(s) em questão.

Para aplicação de modelos de transporte de solutos é necessário conhecer primeiramente o campo de velocidades de um aquífero, que é obtido através de um modelo de fluxo. Os modelos são então capazes de prever o comportamento futuro de um aquífero na forma de cargas hidráulicas e concentrações de solutos, em um domínio específico da subsuperfície (BEAR; CHENG, 2010). Atualmente, a modelagem matemática de transporte de contaminantes em águas subterrâneas e solos tem sido uma importante ferramenta para a melhor interpretação de áreas contaminadas, o desenvolvimento de estratégias de remediação, e para avaliações de risco à saúde humana e ecológica (FETTER; BOVING; KREAMER, 2017).

Também podemos dividir os modelos hidrogeológicos em conceitual e dinâmico (FETTER, 2001). O primeiro é um modelo estático, e compreende uma expressão do conhecimento sobre o estado passado e presente de um sistema estudado baseado em dados e informações sobre o local e do conhecimento disponível de locais seme-

lhantes. É uma descrição simplificada e resumida sobre o que é conhecido acerca da hidrogeologia do sistema na forma de texto escrito, diagramas de fluxo, seções transversais, diagramas de bloco e tabelas (CABRAL; DEMÉTRIO, 2008). No entanto, para realizar previsões por exemplo, o modelo conceitual não é o bastante e um modelo dinâmico deve ser construído, baseado no modelo conceitual, para simular o comportamento no espaço e no tempo. Modelos dinâmicos podem ser estacionários ou transientes, de maneira que nos estacionários as características do fluxo como cargas hidráulicas e taxas de recarga não dependem de condições iniciais, ao contrário dos transientes (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

Os modelos dinâmicos também podem ser divididos entre físicos e matemáticos. Os primeiros são representações físicas da realidade hidrogeológica em uma escala menor, em geral de laboratório. Um exemplo é o experimento de Darcy (1856), em que ele mediu as cargas hidráulicas de colunas de variados diâmetros e comprimentos preenchidas com areia para demonstrar que o fluxo de água em meio poroso é linearmente relacionado ao gradiente hidráulico, originando a Lei de Darcy. Outros modelos físicos, também criados em laboratório, baseiam-se em analogias entre os fenômenos envolvidos em um aquífero e outros governados também pelas leis da física para representar o fluxo de água subterrânea (CABRAL; DEMÉTRIO, 2008). Um exemplo são os modelos analógicos elétricos, que utilizam o fluxo de corrente elétrica em condutores para representar o fluxo em aquíferos.

Modelos físicos foram utilizados durante um bom tempo em hidrogeologia antes de serem totalmente suplantados pelos modelos matemáticos a partir da década de 70, através da evolução tecnologia computacional que tornou possível lidar com o grande número de cálculos necessários para resolver as equações básicas que regem o fluxo e o transporte de solutos em subsuperfície, assim como os complexos sistemas de equações envolvidos (BEAR; CHENG, 2010). Modelos matemáticos podem ser baseados em dados ou em processos. Os baseados em dados utilizam equações empíricas ou estatísticas derivadas de dados disponíveis sobre o sistema para calcular uma variável desconhecida, por exemplo a carga hidráulica, a partir de informações sobre outra variável que pode ser medida facilmente como a precipitação. Já os baseados em processos utilizam princípios, processos e equações da física e da química para representar os fluxos e transportes no domínio do sistema (e.g. Equação 6 e Equação 19) (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). Podem ser probabilísticos (estocásticos) ou determinísticos. Aos primeiros são atribuídas distribuições de probabilidade para os parâmetros de entrada do modelo enquanto que nos determinísticos atribui-se um valor único (FETTER, 2001).

Modelos matemáticos baseados em processos também são conhecidos como problemas de valores de contorno, pois para descrever os processos em um domínio investigado, a partir das equações diferenciais governantes, um balanço de massa

é realizado nesse domínio a partir das condições que são definidas para o contorno desse domínio (FREEZE; CHERRY, 1979). A elaboração de um modelo matemático de fluxo e transporte de contaminantes envolve então a definição de: (1) tamanho e forma da região de fluxo investigada; (2) as equações de fluxo e transporte de soluto dentro dessa região; (3) as condições de contorno nos limites dessa região; (4) condições iniciais dessa região; (5) a distribuição espacial dos parâmetros hidrogeológicos que controlam o fluxo e o transporte; e (6) um método matemático de solução (FREEZE; CHERRY, 1979; SETHI; DI MOLFETTA, 2019).

A partir da definição da região (ou domínio) do problema e das equações governantes, para que soluções específicas ao local investigado possam ser encontradas para as formulações matemáticas, condições iniciais e de contorno em relação ao espaço-tempo devem ser estabelecidas. As condições iniciais especificam o campo de fluxo e as concentrações de contaminante no início da simulação, e são dispensadas ao menos para o modelo de fluxo se esse for estacionário (FETTER, 2001). O modelo de transporte nunca é estacionário pois as concentrações variam com o tempo, de forma que condições iniciais devem ser definidas. As condições de contorno descrevem as interações entre o domínio e seus entornos, e são definidas a partir da especificação de valores para as variáveis dependentes que se procura prever, ou valores para suas primeiras derivadas em relação ao espaço ou tempo (SETHI; DI MOLFETTA, 2019). Essas podem ser de três tipos: (1) condição de Dirichlet ou primeiro tipo, em que a carga hidráulica (ou concentração) é definida no contorno como uma constante ou como uma derivada em relação ao espaço ou tempo; (2) condição de Neumann ou segundo tipo, em que o fluxo de água (recarga/evapotranspiração/bombeamento) ou o gradiente de concentração do contaminante são definidos nos contornos; (3) condição de Cauchy ou terceiro tipo, que combina uma relação entre as duas condições anteriores.

As equações de um problema de valor de contorno podem ser resolvidas analiticamente ou numericamente. Modelos analíticos são empregados com sucesso em situações e problemas mais simples, e suas equações, obtidas através de uma extrema simplificação do mundo real, são facilmente resolvidas. Para a maioria dos problemas práticos no entanto, por causa da heterogeneidade associada à subsuperfície, assim como das formas irregulares dos contornos dos domínios considerados, não é possível obter um modelo matemático que possa ser resolvido analiticamente. Portanto são utilizados métodos numéricos, em que as equações diferenciais que regem o fluxo e transporte em subsuperfície são resolvidas através de técnicas de aproximação numérica, e obtidas através de uma discretização espacial do aquífero modelado e da solução de um sistema de equações com as incógnitas obtidas da discretização (FETTER, 2001).

Enquanto que modelos analíticos designam um mesmo valor dos parâmetros

das equações governantes para todo o domínio considerado, modelos numéricos designam valores para esses parâmetros para cada ponto (nó) do domínio de acordo com a discretização utilizada (CABRAL; DEMÉTRIO, 2008). Os métodos numéricos mais utilizados são o das diferenças finitas e dos elementos finitos. Esses métodos são extremamente versáteis, podem ser utilizados para problemas estacionários e transientes em três dimensões em meios heterogêneos com contornos e redes complexos de entrada e saída de água (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

2.3.2 Limitações e incertezas

O mundo natural é muito mais complexo do que é capaz de ser incorporado em modelos matemáticos de fluxo e transporte em águas subterrâneas. Modelos são simplificações da realidade e portanto ferramentas com limitações embutidas. Ao construir um modelo, essa simplificação de um sistema complexo, sujeito a perturbações complexas e aliado a uma escassez de informações acerca da subsuperfície gera diferentes incertezas (BREDEHOEFT, 2005). A grande variabilidade natural dos meios e dos parâmetros físicos, químicos, biológicos e hidrológicos, teoricamente contínuos, vinculados às formações que permeiam o fluxo subterrâneo e às tensões hidrológicas permite aos modeladores numerosas considerações para simplificar esse ambiente (WENDLAND; RABELO, 2010). Para modelos preditivos, situações futuras a que o sistema poderá ser submetido podem ser impossíveis de serem antecipadas. Nas últimas décadas esforços vêm sendo realizados de forma a caracterizar e analisar as incertezas envolvidas no processo de modelagem.

Não existem consensos ainda de como caracterizar as incertezas na modelagem, visto que essas são classificadas de acordo com o escopo do modelo. São frequentemente divididas entre incertezas aleatórias e epistêmicas (ROSS; OZBEK; PINDER, 2009; BEAR; CHENG, 2010; TARTAKOVSKY, 2013; HESSE; COMUNIAN; ATTINGER, 2019). As incertezas aleatórias são associadas à imprevisibilidade e variabilidade inerentes aos fenômenos naturais. Taxas de recarga de aquíferos e estresses hidrológicos futuros, por exemplo, são eventos impossíveis de se antecipar na escala de tempo geralmente considerada em modelos hidrogeológicos, que trabalham em uma escala de anos ou décadas.

Já as incertezas epistêmicas referem-se às informações (ou falta de) utilizadas para construir o modelo e caracterizar o sistema. A heterogeneidade do meio subterrâneo, a escassez de dados ubíqua nos problemas práticos do dia a dia e as dificuldades relacionadas aos processos de medição e coleta de dados proporcionam diversas incertezas em relação à caracterização de um sistema de interesse. Por terem origem na falta de conhecimento sobre o sistema pelo modelador, incertezas epistêmicas podem ser reduzidas através de uma maior coleta de dados e mais medições, ao contrário das incertezas aleatórias que, por definição, não são passíveis de redução (ROSS;

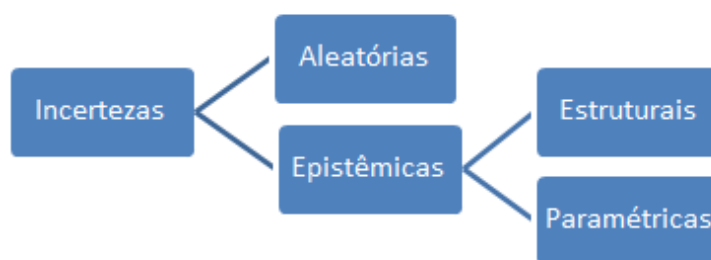
OZBEK; PINDER, 2009).

As incertezas epistêmicas são geralmente divididas ainda entre estruturais e paramétricas (TARTAKOVSKY, 2013). As primeiras, também conhecidas como incertezas do modelo ou conceituais, referem-se às incertezas quanto à validade e relevância da estrutura dos modelos matemático e conceitual, dos processos físicos, químicos e detalhes incluídos ou não no problema, assim como também das premissas que foram adotadas na construção da estrutura espacial e temporal. Envolvem as incertezas estruturais geológicas, as quais segundo (REFSGAARD *et al.*, 2012) incluem a geometria e características dos elementos estruturais do modelo geológico, e segundo (FREEZE; MASSMANN *et al.*, 1990) incluem as condições de contorno destacando-se: a localização das fronteiras impermeáveis (fluxo zero); localização das fronteiras com carga hidráulica constante; localização de fronteiras entre unidades geológicas distintas; delimitação da fonte de contaminação; delimitação da pluma de contaminação. Também envolvem o modelo matemático e código numérico que foram escolhidos assim como a discretização do espaço e do tempo que foram adotadas em função das diferentes escalas (TARTAKOVSKY, 2013). Incertezas estruturais do modelo estão relacionadas à parte fundamental da definição e construção do problema, e são muitas vezes uma grande fonte de incertezas na modelagem numérica de aquíferos (ENEMARK *et al.*, 2019).

Já as incertezas paramétricas referem-se à estimativa e validade dos valores dos parâmetros de interesse que descrevem as características e processos definidos no modelo conceitual. Informações para a estimação dos parâmetros do modelo são basicamente coletadas a partir de duas fontes. A primeira se refere à inferência das propriedades do sistema baseado no conhecimento dos materiais geológicos sobre os quais o sistema estudado é composto definidos no modelo conceitual, em geral complementada por medidas diretas (*in situ* ou *ex situ*) das propriedades do sistema (MOORE; DOHERTY, 2005). Essas mensurações, na prática, são realizadas em um número limitado de pontos, já que realizá-las sempre esbarra nas limitações de recursos disponíveis para qualquer projeto (BEAR; CHENG, 2010). Parâmetros hidráulicos podem variar de acordo com a escala em que foram medidos, tanto espacial quanto temporal, variando ao longo das diferentes camadas estratigráficas, assim como também de uma mesma camada, em várias ordens de magnitude (FREEZE; CHERRY, 1979; FETTER, 2001). Medições também são sujeitas a margens de incerteza devido a ruídos e limitações inerentes ao próprio processo de medição, como erros nas técnicas de medição e na acurácia dos instrumentos utilizados. Dessa forma também pode-se classificar essas incertezas referentes à medições como incertezas mensuracionais (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

A segunda fonte de informação para os parâmetros de um modelo é mais indireta, e a inferência desses é realizada através de um processo de ajuste iterativo dos

Figura 2 – Representação esquemática da divisão das incertezas presentes em modelos de sistemas naturais



Fonte: O autor

resultados de simulações do modelo construído a informações de comportamentos passados do sistema medidos em campo. Esse processo também é conhecido como a calibração, ou problema inverso, em que através dos efeitos medidos (e.g. carga hidráulica, concentrações) procura-se estimar as causas (condutividade hidráulica). Em modelos preditivos a calibração é realizada de forma a validar o modelo construído para previsões na localidade do problema. Essa é tradicionalmente realizada buscando encontrar um conjunto único de parâmetros que torne o modelo considerado calibrado e válido para previsões, chamada estimativa pontual (ou determinística), através da minimização de uma função objetivo que caracteriza o erro residual entre as simulações e comportamentos passados do sistema. No entanto, a literatura fornece extensas evidências de que diferentes conjuntos de parâmetros podem levar o modelo a ser considerado calibrado, resultando no entanto em diferentes previsões (FREYBERG, 1988; KONIKOW; BREDEHOEFT, 1992; MOORE; DOHERTY, 2006; HUNT; FIENEN; WHITE, 2019). Isso acontece pois o problema inverso envolve um sistema de equações em que, na maioria das vezes, existem mais parâmetros a serem estimados do que dados observacionais disponíveis para a inversão, além de que, mesmo que existam mais observações disponíveis do que parâmetros a serem estimados, os primeiros podem não ser sensíveis aos segundos (ZHOU; GÓMEZ-HERNÁNDEZ; LI, 2014).

Isso ocorre devido a uma natureza não-única inerente aos modelos numéricos aplicados a sistemas naturais, em que diferentes modelos construídos por diferentes pessoas, com diferentes conceptualizações e diferentes valores de parâmetros podem representar o comportamento passado de um sistema satisfatoriamente a partir das mesmas informações e dados disponíveis (BEVEN, 2006). Dessa forma, é sempre possível construir mais de um modelo considerado capaz de reproduzir o sistema para um mesmo problema, de maneira que esses modelos podem ser considerados impossíveis de serem de fato validados, apenas falsificados (KONIKOW; BREDEHOEFT, 1992; ORESKES; SHRADER-FRECHETTE; BELITZ, 1994). O próprio processo de calibração é propício a criar mais incertezas em uma previsão se os dados utilizados

para a calibração não são da mesma natureza das variáveis que se procura prever (MOORE; DOHERTY, 2005). Se o modelo conceitual definido no problema em questão é inadequado, os parâmetros estimados pelo processo de calibração podem ser completamente enviesados e incorretos (DOHERTY; WELTER, 2010). Isso acontece se os dados para calibração representam um regime no aquífero diferente dos que são possíveis no futuro, ou se compreendem um período de tempo menor que a janela de tempo em que se procura realizar a extrapolação do passado para o futuro (WHITE; DOHERTY; HUGHES, 2014).

Muitas das questões mencionadas em relação as incertezas na previsão de um modelo envolvem a abordagem determinística tradicionalmente utilizada para construir modelos: na definição do modelo conceitual, dos parâmetros de entrada e na realização da previsão demandada, através da previsão de um único cenário possível. De acordo com Bear e Cheng (2010) a abordagem determinística implicitamente assume as seguintes premissas:

- a) conhecimento e entendimento completos acerca dos processos físicos/químicos que ocorrem do domínio investigado;
- b) existência de um modelo matemático que corretamente representa esses processos e que podem ser usados para prever respostas futuras a perturbações;
- c) disponibilidade de informações, medidas ou obtidas indiretamente, sobre todos os parâmetros e coeficientes que foram incluídos no modelo matemático, da geometria do domínio, assim como das condições iniciais e de contorno.

Variabilidade, incertezas e escassez de informações estão, no entanto, onipresentes em todos os problemas práticos, e é perigoso tomar decisões em relação a risco em gestão ambiental com base em previsões de um único cenário possível, mesmo que plausível, mas que tenha no fim baixa probabilidade de ser provado como verdadeiro (KITANIDIS, 2015). Assim, para que modelos numéricos hidrogeológicos sejam utilizados apropriadamente em processos decisórios que envolvem riscos, esses modelos devem incluir estimativas das incertezas envolvidas nesse processo (BARNETT *et al.*, 2012; TARTAKOVSKY, 2013; ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). Isso requer utilizar abordagens mais estatísticas e probabilísticas, e diversas ferramentas e abordagens foram criadas para esse fim.

2.3.3 Análise e quantificação de incertezas em modelos hidrogeológicos

A análise de incertezas tem seu foco em analisar, qualitativa ou quantitativamente as incertezas no resultado de um modelo. Dentre as classificações de incertezas mencionadas na seção anterior, as estruturais (ou conceituais) do modelo em geral são analisadas através uma descrição qualitativa das premissas utilizadas e

seus efeitos, debate entre diferentes partes interessadas e produção de um modelo consensual a partir desse debate (PEETERS *et al.*, 2018). Outra abordagem é construir diferentes modelos conceituais alternativos com diferentes hipóteses em relação ao comportamento do sistema, e abstrair uma média a partir de diferentes conceptualizações diferentes em uma abordagem probabilística *bayesiana* (ENEMARK *et al.*, 2019). As incertezas estruturais geológicas são passíveis de serem quantificadas ao utilizar-se técnicas e modelos da estatística clássica (TARTAKOVSKY, 2013).

As incertezas aleatórias e paramétricas podem ser quantificadas através de técnicas estocásticas e análises estatísticas. Conforme já discutido, a abordagem determinística em modelos não é capaz de incorporar as incertezas referentes aos valores de importantes parâmetros do modelo, as quais podem ser incorporadas ao se considerar parâmetros e processos do modelo como variáveis aleatórias e processos estocásticos. A abordagem estocástica, ou probabilística, baseia-se na obtenção de várias soluções equiprováveis para o problema, utilizando técnicas de simulação que propagam as incertezas dos parâmetros na entrada para os resultados na saída do modelo. As principais abordagens básicas para a propagação e análise de incertezas em modelos hidrogeológicos de fluxo e transporte de solutos incluem: (1) métodos de confiabilidade de primeira e segunda ordem (*First/second-order reliability methods*); (2) análise das perturbações (*Perturbation analysis*); (3) método de Monte Carlo. A abordagem mais genérica e mais utilizada é o método de Monte Carlo, a qual será discutida neste trabalho.

2.3.3.1 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MMC) é um método numérico computacional que envolve a geração de um grande número de soluções de um modelo determinístico, e visa obter uma aproximação probabilística para a solução desse modelo. Isso é realizado ao atribuir-se uma distribuição de probabilidade para os parâmetros que tiverem incertezas em relação aos seus valores reais, ou seja, considerá-los como variáveis aleatórias, e definir os atributos estatísticos dessa distribuição (média e desvio padrão). Em probabilidade e estatística, uma variável aleatória pode ser entendida como uma quantidade de interesse em que o seu verdadeiro valor não é conhecido, ou está sujeito à aleatoriedade, e é caracterizada pela sua distribuição de probabilidade, a qual é uma função matemática que determina a probabilidade de um dado valor dessa variável ocorrer em uma dada medição (BONAMENTE, 2016).

Definidas as distribuições, um algoritmo de amostragem é definido para sortear valores dentro de cada uma das distribuições, em função das probabilidades que são definidas pela função matemática que as descreve. Assim, os valores sorteados das variáveis aleatórias previamente definidas servem como dados de entrada para o modelo matemático, o que fornece uma única solução. O processo então é repe-

tido inúmeras vezes, de forma que o conjunto das soluções únicas do modelo para cada sorteio forme um histograma de frequências, que pode ser considerado uma distribuição de probabilidade aproximada para a variável que se procura prever. Esse processo é conhecido como a propagação das incertezas dos parâmetros incertos. As iterações do modelo são repetidas até que a distribuição encontrada seja considerada estabilizada.

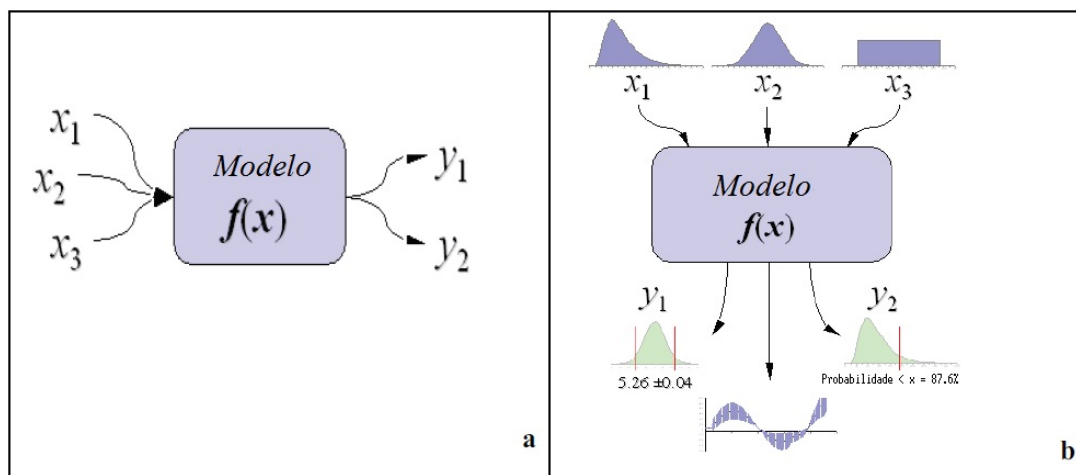
A Figura 3 apresenta os princípios que envolvem a solução de um modelo de maneira determinística e de maneira probabilística. Para exemplificar, considere-se $f(x)$ um modelo de transporte de benzeno dissolvido em águas subterrâneas, e x_1 , x_2 e x_3 os parâmetros de velocidade linear média na direção do fluxo (v_x), porosidade efetiva (n_e), e dispersividade longitudinal (α_L), respectivamente, e y_1 o tempo para o benzeno atingir um ponto de exposição definido, e y_2 a concentração de benzeno neste ponto. Em uma resolução determinística, valores únicos são atribuídos aos parâmetros de transporte (v_x , n_e e α_L), uma única simulação do modelo é realizada, e se um resultado for encontrado esse existe na forma de um único valor para o tempo de transporte do benzeno (y_1) assim como para sua concentração no ponto de exposição (y_2).

Agora considera-se o mesmo modelo matemático, no entanto em uma resolução probabilística que utiliza o MMC. Distribuições de probabilidade teóricas (por exemplo: normal, log-normal, uniforme, etc) são atribuídas aos parâmetros de transporte, v_x (x_1), n_e (x_2) e α_L (x_3). O método de amostragem definido sorteia para cada simulação um valor para cada um desses parâmetros de acordo com a distribuição definida, no caso da Figura 3 a distribuição log-normal para x_1 , normal para x_2 e uniforme para x_3 . Ao repetir o processo inúmeras vezes, em que cada simulação do modelo é realizada com um conjunto diferente de valores para os três parâmetros de entrada, as variáveis dependentes do problema, o tempo de transporte do benzeno (y_1) e sua concentração no ponto de exposição (y_2), são fornecidas na forma também de uma distribuição de probabilidade.

Esses resultados podem ser analisados a partir das técnicas e métodos estatísticos, o que consiste na análise e quantificação da incerteza. Essas distribuições podem ser utilizadas para avaliações de risco, de forma a responder perguntas sobre a probabilidade de um fator de risco, como a excedência de uma determinada concentração em um ponto no espaço e no tempo, ao considerar-se o número de realizações nas simulações em que a concentração é ultrapassada (BEAR; CHENG, 2010; DAI *et al.*, 2014). As distribuições dos parâmetros de entrada podem ainda ser restringidas em sua faixa de variação através do processo de calibração, em que os conjuntos de parâmetros sorteados que não atingirem na simulação um critério de calibração definido são excluídos dos resultados obtidos, de forma que a distribuição final fornecida pelo método já está mais restringida, ou seja, com menos incertezas.

As vantagens do método de Monte Carlo envolvem: (1) a capacidade de lidar

Figura 3 – Representação esquemática de um modelo determinístico (a) e probabilístico (b)



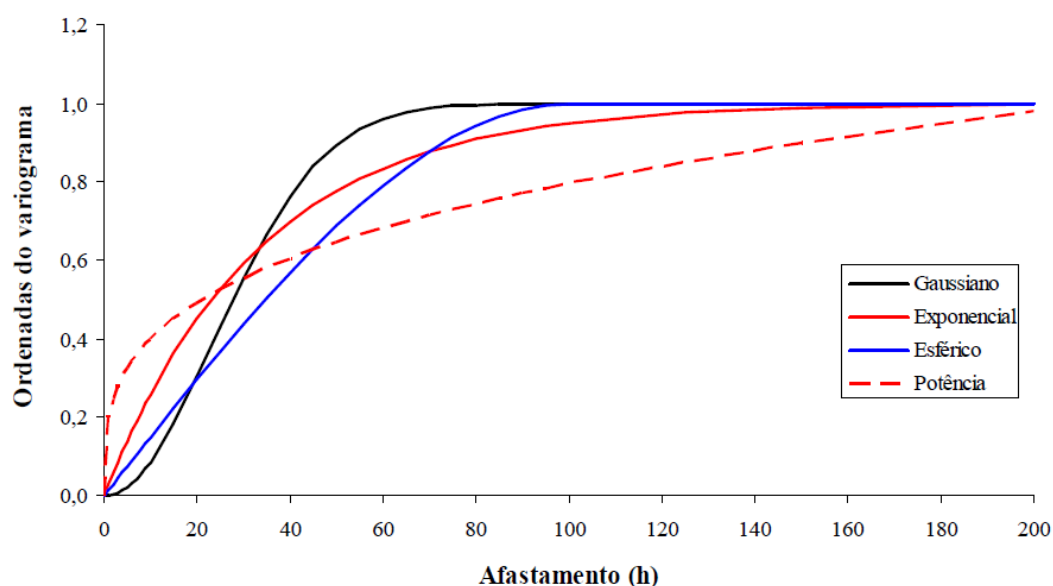
Fonte: Adaptado de Zhang (2010)

com incertezas e variabilidades paramétricas, ou seja, em relação aos coeficientes de modelos; (2) pode ser potencialmente aplicado em uma estrutura de modelagem determinística; e (3) é versátil e flexível em relação aos tipos de distribuições de probabilidade que podem ser utilizado para caracterizar os parâmetros incertos (QIN; HUANG; SUN *et al.*, 2008). O método é robusto e assintoticamente convergente, no entanto, pode apresentar grande ineficiência computacional quando a probabilidade simulada é muito pequena e quando muitos parâmetros incertos com grandes faixas de variação estão envolvidos (HAMED; BEDIENT, 1997).

2.3.3.2 Geoestatística e simulação de campos aleatórios

Para caracterizar a heterogeneidade dos parâmetros de fluxo e transporte da subsuperfície, o método de Monte Carlo pode ser integrado com técnicas geoestatísticas (BEAR; CHENG, 2010). A teoria da geoestatística fornece uma coleção de ferramentas voltadas ao entendimento e à modelagem da variabilidade espacial. A essência dessa teoria é a esperança de que, em média, as amostras próximas, no tempo e espaço, sejam mais correlacionadas entre si do que as que estiverem distantes, o que incorpora a importância da relação espacial na avaliação de variáveis no espaço com técnicas estatísticas clássicas (GOOVAERTS, 1997). Um conceito central na geoestatística é o semivariograma, ou apenas variograma como geralmente é chamado, apesar do primeiro termo ser o tecnicamente correto. Esse é uma função que descreve a variância entre dois pontos num campo espacial como função da distância entre esses pontos, e é uma medida da continuidade de uma propriedade espacial. Funções que descrevem o variograma de uma propriedade espacial podem ser estimadas a partir de dados de campo, como o objetivo de aproximar esse variograma amostral

Figura 4 – Modelos teóricos de variograma



Fonte: Gomes (2008)

encontrado para algum tipo de variograma teórico, os quais já são mais documentados e estudados.

A Figura 4 apresenta alguns tipos de variogramas teóricos existentes na literatura. Vale notar que os variogramas teóricos do tipo gaussiano, exponencial e esférico atingem um determinado patamar, que indica a distância entre dois pontos em que não existe mais correlação, e são típicos de modelos estacionários (GOMES, 2008). Essa distância é conhecida como amplitude. O variograma teórico de potência não apresenta patamar, o que tipifica um modelo não-estacionário. A partir de algumas poucas amostras de solo, é possível analisar as propriedades geoestatísticas para os valores dessas amostras em relação a algum parâmetro medido (e.g. permeabilidade), e realizar estimativas para locais não amostrados através de uma técnica de interpolação espacial denominada 'krigagem' (GOMES; CAICEDO, 2011).

As técnicas geoestatísticas têm sido frequentemente utilizadas, não somente para descrever padrões espaciais e realizar interpolações de uma variável ao longo do espaço, mas também para quantificar as incertezas sobre o seu valor desconhecido (BEAR; CHENG, 2010). Uma das formas de quantificar tais incertezas é por meio da simulação de campos aleatórios, a qual consiste em métodos estocásticos baseados na obtenção de várias imagens equiprováveis (campos aleatórios) para a distribuição espacial de um atributo ou variável (GOOVAERTS, 1997). Os métodos de geração de campos aleatórios incluem os multigaussianos e os não-multigaussianos, ou as vezes referidos como paramétricos e não-paramétricos (GOMES, 2008). Os multigaussianos são os mais simples e mais utilizados, e incluem: método espectral, método da ma-

triz de covariância, método do vizinho mais próximo, método de bandas rotativas, e o método de simulação gaussiana sequencial (GOOVAERTS, 1997). Uma das características de campos aleatórios é a distância média de autocorrelação entre dois pontos, e é definida como a distância em que a correlação medida entre esses pontos passa a ser menor que $\frac{1}{e}$ (GELHAR, 1993).

2.3.3.3 Análise de sensibilidade

Outro processo inerentemente associado à análise de incertezas é a análise de sensibilidade do modelo. Essa pode ser entendida como o estudo de como a incerteza na saída de um modelo pode ser atribuída para as diferentes fontes de incerteza na entrada do modelo, e deve ser realizada em conjunto com a análise das incertezas, e na prática atual é realizada após essa (SALTELLI *et al.*, 2008). Pode ser realizada de forma local ou global. A análise local procura analisar os efeitos da variação de cada parâmetro do modelo um de cada vez, ao manter os outros fixos, e é a maneira tradicional com que a análise de incertezas é conduzida em modelos determinísticos (BEAR; CHENG, 2010; LI *et al.*, 2018). A análise de sensibilidade global é mais completa e complexa, e procura analisar os efeitos da variação de todos os parâmetros simultaneamente, obtendo-se índices globais de sensibilidade (SALTELLI *et al.*, 2008).

Os resultados providenciados pelo método de Monte Carlo, na forma de distribuições de probabilidade, podem ser submetidos a análises estatísticas multivariadas baseadas na variância como forma de se analisar a sensibilidade do modelo utilizado à distribuição utilizada para os parâmetros de entrada (SALTELLI *et al.*, 2008). Isso pode ser realizado para simplificar modelos quando incertezas estão presentes, pois parâmetros que a análise de sensibilidade demonstrar suas incertezas não são muito influentes nos resultados podem ser fixados (DAI *et al.*, 2014).

A análise de sensibilidade tem diversas utilidades em termos de economia na modelagem. Segundo Saltelli *et al.* (2008) pode ser utilizada para evidenciar surpresas e erros técnicos do modelo para o analista, identificar regiões críticas no espaço dos dados de entrada do modelo, estabelecer prioridades na pesquisa e caracterização, simplificar modelos, e defender contra falsificações na análise. Segundo Bear e Cheng (2010), pode auxiliar processos decisórios ao permitir aos tomadores de decisão avaliar o impacto das incertezas da informações utilizadas para a elaboração do modelo, as quais afetam a decisão, assim como para guiar futuras campanhas de medição visadas na redução das incertezas, o que demanda recursos financeiros.

3 METODOLOGIA

A revisão da literatura empregada nesse trabalho envolveu primeiramente a consulta nas bases de dados de artigos científicos 'Web of Science', 'Scopus' e a nacional 'Scielo'. Foram buscados os seguintes tópicos, considerando essas palavras no título, resumo, ou nas palavras-chave de artigos: "monte carlo" AND "groundwater" OR "contaminant transport" AND "benzene". Limitou-se a pesquisa a artigos publicados em periódicos nos últimos 20 anos (2000 - 2020). A base de dados do *Web of Science* forneceu 19 resultados e a *Scopus* 16, sendo que todos os artigos encontrados na segunda estavam presentes na primeira. A base de dados nacional não apresentou nenhum resultado.

O próximo passo incluiu refinar os trabalhos encontrados para os que utilizam o MMC para propagar as incertezas referentes ao transporte de benzeno no meio saturado da subsuperfície, embora não excluindo os que o utilizem em outros modelos concomitantemente. Isso porque alguns dos trabalhos encontrados utilizam o método, por exemplo, para quantificar as incertezas apenas para os modelos de exposição em avaliações de risco à saúde humana, mas não para o transporte do contaminante na subsuperfície. Também optou-se por utilizar apenas trabalhos que utilizem o método em uma abordagem probabilística, excluindo um trabalho que adaptava a amostragem do MMC para a lógica *fuzzy*, uma outra abordagem existente para lidar com incertezas.

Dos resultados encontrados apenas 7 cumpriam esses critérios. Um dos trabalhos, no entanto, por Chen, Yan e Guo (2010), apresenta elevado nível de similaridade com outro publicado anteriormente, Qin, Huang e Chakma (2008), de maneira que boa parte do texto, assim como todos os dados e gráficos utilizados no primeiro são os mesmos do segundo, sem qualquer referência a esse último. Por esse motivo o primeiro trabalho mencionado foi excluído da análise e apenas o segundo será utilizado no presente trabalho. Assim, 6 artigos foram escolhidos.

Foi feita uma consulta também na base do Google Acadêmico, com as palavras-chave 'monte carlo', 'transporte', 'benzeno' e 'águas subterrâneas' de maneira a encontrar outros trabalhos, inclusive nacionais, assim como trabalhos que foram citados nos estudos analisados, para complementar os artigos revisados. Essa consultou resultou em mais 7 artigos.

Os trabalhos foram revisados visando compreender quais os objetivos e resultados da aplicação do MMC, que tipo de modelo de fluxo e transporte de benzeno que foi utilizado, quais os parâmetros e processos que são geralmente utilizados como variáveis aleatórias, quais distribuições de probabilidade são geralmente adotadas para essas variáveis, e quais estratégias foram utilizadas para que o MMC fosse computacionalmente tratável.

4 DISCUSSÃO

O método de Monte Carlo (MMC) permite que a incerteza em relação aos parâmetros de entrada de um modelo matemático determinístico sejam propagadas no processo de simulação desses, de forma a providenciar uma estimativa da magnitude em que essa variação se manifesta na incerteza dos resultados desse modelo. Isso é realizado ao considerar os parâmetros em que não há certeza sobre seu valor correto para o problema em questão como variáveis aleatórias. Se mais de uma variável aleatória for definida para o problema, uma análise de sensibilidade com a distribuição dos resultados desse modelo permite identificar quais os parâmetros mais influenciaram a variação nessa distribuição final.

Os estudos analisados nesse trabalho envolveram a aplicação do MMC, basicamente, para analisar os efeitos das incertezas paramétricas em avaliações de risco à saúde humana, em avaliações dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam o transporte de hidrocarbonetos no meio subterrâneo, em estratégias de remediação, assim como para parametrizar modelos. Os modelos de transporte utilizados para o espalhamento do benzeno em meio saturado, em geral, basearam-se em uma solução analítica ou numérica da Equação 19, considerando sempre no mínimo os mecanismos de advecção e dispersão. Por esse motivo não será mencionada a presença desses mecanismos na discussão dos processos que foram considerados nos modelos dos estudos. Se processos reativos forem considerados esses serão mencionados. Em alguns trabalhos um modelo multi-fásico foi utilizado, o que será destacado. Esses tipos de modelo apresentam formulações diferentes da eq. 19, e consideram diferentes fases (e.g. NAPL e fase aquosa) e saturações dessas no meio poroso, de maneira que utilizam o parâmetro de porosidade (n) ao invés da porosidade efetiva (n_e) para cálculo do transporte.

Os parâmetros referentes às propriedades porosas de transporte do meio hidrogeológico, como porosidade (n), porosidade efetiva (n_e), permeabilidade intrínseca (k), condutividade hidráulica (K), velocidade linear médio nos poros (v_x), são os mais difíceis de se caracterizar deterministicamente em modelos hidrogeológicos, devido à heterogeneidade inerente aos meios porosos, e são essenciais para a determinação do transporte de contaminantes. Em todos os estudos revisados, ao menos um desses parâmetros foi definido como uma variável aleatória no processo de modelagem. A literatura ressalta que dados empíricos de diversos locais mostram que K , por exemplo, tem mais probabilidade de ter uma distribuição de probabilidade log-normal (GELHAR, 1993; BEAR; CHENG, 2010).

Melo e Caicedo (2013) realizaram um estudo para verificar a influência da incerteza no valor de K em uma avaliação de risco à saúde humana para um caso real de contaminação, para exposição dermal ao benzeno em um corpo de água superfi-

cial que recebe contribuição do aquífero considerado. A partir de dados amostrados de K da área, realizaram uma análise estatística clássica e atribuíram uma distribuição log-normal para esse parâmetro. Propagaram as incertezas com o MMC em uma solução analítica do modelo de transporte em meio saturado, com retardamento, e consideraram o meio em três dimensões, homogêneo e isotrópico.

No estudo de risco, o modelo de exposição também teve parâmetros definidos como variáveis aleatórias. Uma análise de sensibilidade dos resultados proporcionou avaliar que a variação no parâmetro K teve bastante influência na incerteza do risco carcinogênico estimado. Esse último apresentou uma variação de seis ordens de magnitude, sendo que a sensibilidade mais significativa para sua incerteza foi a da concentração que atinge o corpo d'água superficial a partir do aquífero, a qual é função de K. No entanto, nenhum dos valores da distribuição de probabilidade encontrada para o risco extrapolou o limite aceitável definido. Esse resultado na forma de uma distribuição de possíveis valores para o risco em que nenhum ultrapassa o limite definido denota mais confiança na ausência de risco do que uma previsão determinística fornecendo um valor único.

Napa-García, Godoy e Zuquette (2014) utilizaram o MMC para conduzir uma análise probabilística do transporte de benzeno para um caso hipotético. Para essa análise, definiram como critério de falha a probabilidade de uma concentração objetivo ser excedida em um ponto definido próximo à fonte de contaminação para várias concentrações iniciais de benzeno na fonte. Essa probabilidade pode ser deduzida pela distribuição de probabilidade fornecida pelos resultados da simulação com o MMC. Os autores utilizaram uma solução analítica para o modelo de transporte unidimensional reativo, com retardamento e sem degradação, e retiraram os dados da literatura (HAMED; BEDIENT; CONTE, 1996) para parametrização do modelo. As variáveis aleatórias adotadas e suas respectivas distribuições de probabilidade assumidas incluíram: K (log-normal); α_L (normal); n_e (uniforme). Em uma análise de sensibilidade observaram que para os menores valores de concentração inicial na fonte, uma pequena variação nessa concentração ($60\mu\text{g/L}$) levou a um aumento de até 40% na probabilidade de falha (excedência). A probabilidade de excedência também foi indiretamente proporcional ao coeficiente de retardamento e à distância da fonte de contaminação, e diretamente proporcional ao gradiente hidráulico e ao tempo de análise do problema, o que segundo os autores evidencia a necessidade de ações rápidas para a remediação de áreas contaminadas.

Chen, Huang e Chakma (2000) propuseram um método integrado de simulação e avaliação de risco para o transporte de derivados do petróleo em subsuperfície e aplicaram em um estudo de caso para um local real. Construíram um modelo de transporte multi-fásico para a zona vadosa, e um analítico para o transporte na zona saturada, todos multi-espécies (benzeno e tolueno), e utilizaram o MMC para propagar

as incertezas no meio saturado referentes à K , atribuindo uma distribuição de probabilidade log-normal. Os resultados da propagação de incertezas não foram utilizados em função da distribuição de probabilidade em si, mas a partir da média encontrada para as concentrações, servindo de entrada para um modelo de avaliação de risco que utiliza a lógica *fuzzy*, elaborado por Huang *et al.* (1999), e que avalia o risco para potenciais receptores considerando não apenas um dos contaminantes de cada vez mas combinação entre os contaminantes e outras variáveis inter-relacionadas.

Liu, Cheng e Guo (2004) desenvolveram, e aplicaram em um estudo de caso de uma localidade real, uma abordagem integrada para avaliar os riscos carcinogênicos relacionados à exposição ao benzeno pela ingestão de águas subterrâneas contaminadas por lixiviados de aterros sanitários, e utilizaram o MMC para propagar as incertezas nos modelos de transporte e de exposição, de maneira a introduzir as distribuições de probabilidade obtidas em um modelo para avaliação dos riscos que utiliza a lógica *fuzzy*, assim como Chen, Huang e Chakma (2000). O modelo de transporte bidimensional envolveu uma solução analítica da equação de transporte, com retardamento e biodegradação, assim como um termo adicional para considerar a diluição pela recarga regional infiltrada.

As variáveis aleatórias do modelo e suas distribuições de probabilidade adotadas incluíram: espessura do aquífero (uniforme); infiltração (normal); coeficiente de degradação de primeira ordem - λ (log-normal); velocidade linear média - v_x (uniforme); e máxima concentração de poluente na fonte - C_0 (normal). Ao contrário de Chen, Huang e Chakma (2000), no entanto, os autores utilizaram a distribuição de probabilidade completa das concentrações simuladas, e não apenas a média, como entrada para o modelo de avaliação de risco. Duas mil simulações do modelo de transporte forneceram uma distribuição de probabilidade, para a concentração de benzeno no local de exposição, com uma leve assimetria para as concentrações maiores que a média encontrada. Isso indica maior probabilidade de que sejam encontrados valores maiores do que menores que a média fornecida, embora a variação total da concentração tenha sido de uma ordem de grandeza. Esses resultados foram utilizados em um modelo de exposição para a ingestão da água subterrânea contaminada, que encontrou uma distribuição normal, a partir da distribuição da concentração na ponto de exposição, para a dose de ingestão para todos os diferentes grupos de idade adotados na avaliação de risco.

McNab (2001) utilizou o MMC para realizar uma avaliação do efeito dos processos de biotransformação dos BTEX, caracterizado pela assinatura geoquímica da presença de bicarbonato no meio, no comprimento de plumas de contaminação originadas de fontes contínuas, utilizando dados e informações de diferentes sítios contaminados e também da literatura. Uma solução analítica da equação geral de transporte, para duas dimensões e com processos reativos foi utilizada, em conjunto com um modelo

cinético, para simular comprimentos e larguras de pluma assim como valores da diferença de concentração de bicarbonato entre o interior da pluma e a concentração de background média, aplicando-os a partir dos dados de diversas localidades reais em conjunto para avaliar as tendências gerais dos processos.

As variáveis aleatórias (e distribuição utilizada) incluíram: fluxo volumétrico de contaminante que dissolve no aquífero (log-normal); espessura do aquífero (normal); velocidade linear média - v_x (log-normal); coeficiente de degradação de primeira ordem - λ (log-normal); proporção entre as dispersividades (α_L e α_T) e o comprimento da pluma (log-normal); e tempo de análise - t (uniforme). Uma análise de sensibilidade foi realizada e as variáveis identificadas que mais contribuíram para a variância dos resultados foram v_x e a λ . Foi identificada também a correlação negativa entre os resultados simulados de comprimento de pluma e diferencial de bicarbonato, em conformação com os dados de quase todas as localidades consideradas no estudo e com a hipótese de que quanto maior a biodegradação menor o comprimento da pluma.

Liu, Zhang *et al.* (2007) utilizaram o MMC para propagar as incertezas de um modelo multicomponente de avaliação de risco à saúde humana, baseado em um estudo de caso com informações de uma localidade real contaminada com benzeno. O objetivo foi avaliar a sensibilidade dos inúmeros parâmetros envolvidos no risco total estimado, o qual incluiu as vias de exposição de ingestão de água subterrânea contaminada e a inalação de vapores acima da fonte de contaminação. Uma solução analítica para um modelo de transporte reativo (com retardamento e sem biodegradação) foi utilizado para simular o transporte do benzeno no meio poroso saturado, e as variáveis aleatórias, em uma combinação de distribuições de probabilidade uniforme ou normal truncada, incluíram inúmeros parâmetros referentes a: (1) geometria da fonte de contaminação; (2) propriedades do contaminante; (3) infiltração e taxa de vazamento que atingem o aquífero; (4) hidrogeologia do aquífero; (5) fatores de exposição. No total 22 parâmetros foram avaliados. As faixas de variação dos parâmetros foram mantidas ao mínimo possível, considerando um meio bem caracterizado, para que a avaliação fosse viável computacionalmente.

Uma análise de regressão múltipla foi realizada para analisar a sensibilidade dos parâmetros de entrada no risco total estimado. A incerteza introduzida pelos parâmetros dos processos referente à exposição por ingestão de água subterrânea contaminada foi a que mais contribuiu para a incerteza no risco total final (74%). Das quatro variáveis que mais contribuíram para a variância final do risco total estimado (77%), três referem-se aos parâmetros que governam os processos da contaminação e propriedades da subsuperfície e do contaminante: o coeficiente de partição (K_d) do contaminante no solo; e a recarga anual e a geometria da fonte de contaminação (que afetam a diluição de benzeno e sua introdução no aquífero); o outro consistiu em um parâmetro referente à avaliação de exposição.

Os trabalhos discutidos até agora utilizaram o MMC integrado com modelos analíticos, os quais assumem distribuição homogênea para os parâmetros de transporte e transformação do contaminante no espaço (no domínio especificado). Para locais ou situações em que não é possível utilizar modelos analíticos sem simplificar excessivamente o problema em questão e aumentar as incertezas na previsão, modelos numéricos e métodos geoestatísticos de geração de campos aleatórios podem ser integrados ao método, considerando não só os valores de um parâmetro como a condutividade hidráulica como uma variável aleatória como também sua distribuição no espaço bi ou tridimensional.

Gomes e Caicedo (2011), por exemplo, desenvolveram um estudo de caso hipotético de simulação estocástica de transporte de benzeno em meio saturado a partir de uma contaminação residual, utilizando o método de simulação gaussiana sequencial (SGS) para gerar campos aleatórios isotrópicos de K através de três modelos distintos de representação da estrutura espacial, representados por semivariogramas teóricos do tipo: (1) gaussiano; (2) exponencial; (3) esférico. Os valores de K foram retirados de Houston e Braun (2004), e adotou-se a hipótese de distribuição log-normal para esses valores. O modelo numérico de transporte considerou também o mecanismo de retardamento. Através das simulações, os autores puderam observar que os campos gerados apresentaram menor dispersão, e valores médios de K , inferiores em relação aos valores observados utilizados, principalmente os gerados pelo modelo esférico, o qual gerou campos que resultaram em menor espalhamento da pluma de contaminação em comparação aos modelos gaussiano e exponencial. O método de geração de campos aleatórios utilizado pertence à categoria de métodos multigaussianos, os quais tendem a gerar campos mais suavizados, com valores próximos da média, sendo incapazes de representar a estrutura de locais que apresentam valores extremos de K interconectados, como por exemplo caminhos preferenciais (GOMES; CAICEDO, 2011). Para esse último caso método não-multigaussianos (ou não-paramétricos) são indicados.

Lu, Zheng e Wolfsberg (2005) utilizaram o MMC para investigar os efeitos de incertezas da condutividade hidráulica na atenuação natural sequencial dos compostos BTEX em meios saturado (i.e. respiração aeróbia, desnitrificação, redução férrica e de sulfato, e metanogênese), a partir dos dados de um sítio contaminado existente. Um modelo de transporte reativo multi-espécie, com fonte de contaminação transiente e previamente calibrado em Lu, Clement *et al.* (1999), e integrado com um modelo cinético, foi utilizado para as simulações, em que o MMC foi integrado com o método de geração de campos aleatórios denominado técnicas das bandas rotativas para gerar campos equiprováveis de K . A simulação foi realizada com um campo de K adotado com distribuição log-normal e semivariograma de modelo gaussiano. Foram conduzidas duas análises: (1) a média e variância de K , assim como a distância média

de autocorrelação, foram fixados a partir dos dados do modelo já calibrado e da área, e as incertezas foram propagadas visando analisar a distribuição de massa de BTEX e relações entre diversos fatores indicadores da biodegradação; (2) a média foi mantida fixa e incertezas em relação à variância e à distância média de autocorrelação foram propagadas para compreender a resposta do modelo a incertezas do campo aleatório.

Os resultados proporcionaram observar, na primeira análise, que a incerteza de K foi fonte de considerável variação na previsão dos processos de atenuação natural no local estudado, encontrando na previsão probabilística um desvio padrão que compreende até 72.4% da massa prevista dos BTEX pelo modelo previamente calibrado. Na segunda análise, a variância de K foi diretamente proporcional à média de massa de BTEX no aquífero, enquanto que a distância média de autocorrelação do campo aleatório foi inversamente proporcional à essa média, o que indica que quanto maior a heterogeneidade do meio maior a massa remanescente de contaminante dissolvida. Esses resultados demonstram as implicações de não se considerar as incertezas sobre o que não é conhecido no sistema natural, vistos os efeitos dos diferentes graus de heterogeneidade, ressaltando a importância de se analisá-las.

Mumford, Mustafa e Gerhard (2016) conduziram um estudo de avaliação de risco para uma estratégia de remediação na fonte de uma contaminação de benzeno localizada na zona saturada de um aquífero raso, a partir de um estudo de caso hipotético, em que alguns dos objetivos envolveram calcular a probabilidade de excedência de uma concentração objetivo de benzeno no aquífero, em função do tempo, assim como o tempo para a atenuação da pluma da contaminação após remoção da fonte. Os autores também integraram o MMC, um modelo numérico de transporte de soluto tridimensional e reativo (com retardamento e degradação), construído em um estudo anterior Mustafa *et al.* (2014), com técnicas de geração de campos aleatórios. No entanto, foram gerados campos heterogêneos não apenas para K , mas os autores conduziram análises que envolveram a geração de campos aleatórios também para a fração de carbono orgânico (f_{oc}) do aquífero e para a taxa de decaimento de primeira ordem (λ). O estudo foi feito a partir de seis diferentes casos de simulação:

- três análises com campo aleatório de K com média fixa e três diferentes variâncias;
- três análises com campo aleatório de K com média e variância fixos em que uma incluiu mais um campo aleatório de f_{oc} ; outra mais um campo aleatório de λ ; e a última inclui campos aleatórios de f_{oc} e λ em conjunto.

O objetivo foi analisar as incertezas dessas variáveis e suas sensibilidades em relação à probabilidade final de excedência de concentração de benzeno. As variáveis foram adotadas com distribuição de probabilidade log-normal, seus valores adotados da literatura, e as simulações adotaram ausência de recarga no aquífero assim como

concentração constante na fonte. Os autores puderam observar neste estudo de caso como a incerteza associada a diferentes realizações de campos aleatórios de K com mesmo grau de heterogeneidade foi semelhante à incerteza associada a diferentes variâncias adotadas para K ou à incorporação de distribuições heterogêneas de fração de carbono orgânico (f_{oc}), em relação aos resultados previstos. Isso foi contra a expectativa, pois esperava-se que diferentes graus de heterogeneidade para K resultassem em diferentes previsões para a concentração do benzeno. A incorporação de variações nas taxas de decaimento de primeira ordem (λ), no entanto, produziu maiores efeitos nas incertezas dos resultados das simulações. O tempo para que as concentrações excedentes retornassem a valores aceitáveis a partir da remediação envolveu décadas e até séculos, destacando o período de tempo elevado para condução de estratégias de remediação.

A abordagem probabilística (e o MMC) demanda a atribuição das distribuições de probabilidade para os parâmetros incertos, de maneira que muitas vezes quando não existem dados para caracterizá-las para um parâmetro essas são simplesmente assumidas. No entanto, diferentes distribuições adotadas podem trazer diferentes resultados. Conforme já mencionado, e avaliado pelos outros trabalhos, quando não existem dados a distribuição de probabilidade para K é geralmente adotada como log-normal. Bong e Son (2019) elaboraram uma abordagem para avaliar o impacto de diferentes distribuições de probabilidade adotadas para K no transporte de benzeno em meio saturado e aplicaram em um estudo de caso de um sítio real. Para isso, campos aleatórios não-paramétricos de K foram gerados pelo método de expansão Karhunen-Loeve para serem integrados ao MMC, e quatro distribuições de probabilidade para o valor de K foram adotadas na análise: normal, log-normal, Weibull e gama. Os autores, no entanto, ao invés de integrar na simulação os campos gerados por cada modelo de K , utilizaram o conceito de condutividade hidráulica efetiva (K_e) para abstrair a heterogeneidade associada a cada campo gerado para um valor determinístico de K_e , gerando uma distribuição de probabilidade para esses valores. Assim, um modelo analítico de transporte unidimensional reativo (com retardamento e sem degradação) e de fonte contínua pôde ser utilizado para a propagação das incertezas de K_e com o MMC para simular concentrações de benzeno, e calcular a probabilidade de $\frac{C}{C_0} \geq 0.1$.

As análises envolveram primeiramente avaliar o efeito de diferentes distâncias médias de autocorrelação, adotadas nos campos aleatórios de K , nos valores de K_e estimados posteriormente. Os resultados permitiram concluir que a média e desvio padrão obtidos de K_e foram diretamente proporcionais à distância média de autocorrelação adotada para todas as distribuições. No entanto, a magnitude desses (média e desvio) e suas primeiras derivadas (em relação à distância) dependeram significativamente da distribuição adotada, principalmente para distâncias menores. Isso resultou em diferentes previsões de probabilidade de excedência de concentrações. Para ava-

liar os erros associados à distribuição adotada, os autores realizaram uma análise com diferentes tamanhos de amostras dos dados completos de campo, considerados representativos da realidade, e compararam o erro probabilístico entre as distribuições teóricas e empíricas estimadas. A distribuição que apresentou o menor erro probabilístico foi a gama, a qual foi considerada a melhor estimativa para amostras pequenas de K .

O MMC pode ser utilizado em conjunto com outras técnicas e métodos estatísticos e de análises de decisão, entre esses o método estatístico de planejamento de experimentos (*Design of experiments* - DOE) e também modelos de decisão multicritérios, de forma a complementar nas análises, contribuindo também para aliviar o custo computacional associado ao MMC. Qin, Huang e Chakma (2008) investigaram as incertezas envolvidas no transporte de hidrocarbonetos derivados do petróleo na subsuperfície. Para isso integraram um modelo numérico tridimensional de transporte conservativo de solutos multi-fásico (calibrado e parametrizado a partir de um modelo físico construído em escala piloto), o método de DOE da análise fatorial, e o MMC, e analisaram a influência da incerteza de parâmetros associados às condições hidrogeológicas, de maneira individual e global. Como o modelo de transporte adotado foi multi-fásico, o coeficiente que foi utilizado para caracterização do meio poroso no transporte foi a porosidade (n) e não a porosidade efetiva (n_e). Dessa forma, os parâmetros definidos como variáveis aleatórias foram quatro: a média e variância da permeabilidade intrínseca - k (log-normal); e a média e a variância da porosidade - n (normal). Os resultados da análise permitiram aos autores concluir que, nesse estudo, as incertezas na média de n tiveram impacto mais significativo nas incertezas da previsão da concentração de benzeno do que as dos outros três parâmetros.

Em outro trabalho, Qin, Huang, Sun *et al.* (2008) integraram um modelo de simulação dos processos de extração multi-fásica, um modelo de transporte multi-fásico de BTEX na subsuperfície, o MMC, e um método de análise de decisão por multi-critérios (MCDA) com o objetivo de criar um modelo de decisão para otimizar operações de remediação de águas subterrâneas. Aplicabilidade foi testada em um estudo de caso real de um sítio contaminado por derivados de petróleo. Doze cenários para a remediação foram considerados e associados a critérios relacionados a fatores ambientais e econômicos para a avaliação modelo de decisão, como custos operacionais e concentrações de BTEX no aquífero. O MMC foi utilizado na simulação do processo de extração assim como do transporte dos BTEX no aquífero após a remediação, e o modelo de transporte foi o mesmo multi-fásico utilizado em Qin, Huang e Chakma (2008). As variáveis aleatórias que foram propagadas no modelo incluíram: permeabilidade intrínseca - k (log-normal); dispersividade longitudinal - α_L (normal); e porosidade - n (normal). Nesse estudo pode-se observar como as incertezas incluídas nas análises de decisão fornecem uma informação mais completa para se avaliar diferentes alterna-

tivas, e relações entre essas, do que em uma abordagem determinística. No entanto, os autores ressaltam que isso não seria possível sem uma correta caracterização das distribuições de probabilidade.

Li *et al.* (2018) elaboraram um método híbrido de parametrização de modelos numéricos para analisar incertezas e melhorar a performance de modelos relativos à contaminação subterrânea por hidrocarbonetos. Os autores utilizaram um experimento em escala de laboratório em conjunto com simulações numéricas, e integraram diferentes métodos de DOE, para identificar e restringir os parâmetros mais sensíveis do modelo, com o MMC, o qual propagou as incertezas dos parâmetros otimizados na etapa anterior para realizar uma análise de sensibilidade em relação ao erro de previsão verificado pelo modelo físico. Isso foi realizado de forma a aliviar o custo computacional associado ao MMC, e os parâmetros que foram selecionados como os mais relevantes para a propagação das incertezas pelo análise anterior incluíram a porosidade (n) e o coeficiente de distribuição (K_d). Todas as variáveis foram adotadas com distribuição uniforme. Através da verificação do modelo otimizado, os autores atingiram um baixo grau de dissimilaridade entre as previsões do modelo numérico e o comportamento do modelo físico, de maneira que a metodologia proposta foi considerada eficiente para parametrizar modelos. É interessante notar que o MMC foi utilizado apenas em uma etapa final para otimização da análise de sensibilidade, como uma forma de aliviar o custo computacional associado ao método. Isso mostra que sua versatilidade de integração com outras técnicas, uma de suas vantagens, pode ser utilizada para compensar sua principal desvantagem, o custo computacional.

5 CONCLUSÕES

Os estudos revisados demonstraram a aplicação do MMC associado a diferentes soluções das equações de transporte em meio saturado, inclusive modelos multicomponentes e multifásicos, considerando diferentes processos, situações e fins desses estudos. Essas finalidades incluíram avaliações de risco à saúde humana, avaliações dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam o transporte de hidrocarbonetos no meio subterrâneo, avaliação de estratégias de remediação, assim como para parametrizar modelos. O objetivo principal de sua utilização resumiu-se a quantificar a variância presente nas previsões em relação à incerteza de parâmetros específicos, e compreender os efeitos de como as variações em relação a esses afetam as previsões dos modelos. As informações fornecidas proporcionam um melhor entendimento do comportamento desses modelos especificamente às localidades ou casos hipotéticos considerados.

Foi destacado previamente que a literatura indica que os parâmetros geralmente mais difíceis de se caracterizar deterministicamente em modelos são os relativos à estrutura de permeabilidade do meio subterrâneo, como porosidade efetiva (n_e), porosidade (n), permeabilidade intrínseca (k), condutividade hidráulica (K) e velocidade linear média nos poros (v_x). Todos os estudos consideraram ao menos um desses parâmetros como variável aleatória, e para alguns dos trabalhos a incerteza nesse parâmetro foi umas das principais responsáveis em relação à variação na previsão final de concentração do contaminante. Se essa variação for relevante, maior que uma ordem de magnitude por exemplo, modelos resolvidos em uma abordagem determinística, com um valor calibrado para um parâmetro como a condutividade hidráulica, fornecem uma previsão que não considera a natureza não-única do problema inverso, providenciando informações deficientes para uma tomada de decisão adequada para uma estratégia de remediação, por exemplo. Além do risco financeiro, em relação a gastos mal direcionados, existe o risco social e ecológico de uma tomada de decisão ineficiente.

Estudos que utilizaram modelos considerando os efeitos reativos no meio, como sorção e degradação, indicaram que a incerteza nesses fatores (K_d , f_{oc} , λ) também pode ser de grande relevância para compreender as possibilidades de variações no comportamento de hidrocarbonetos na subsuperfície, e nos riscos associados à presença desses. A abordagem probabilística fornece uma margem de segurança na previsão e leva em consideração algumas das imperfeições do processo de modelagem. Um cálculo de risco em que os resultados fornecidos, em toda sua faixa, não ultrapassam um limite estabelecido representa uma confiança maior na ausência de risco do que um resultado único. A abordagem também pode indicar caminhos em relação à diminuição das incertezas presentes nessas previsões que dificilmente ficam

claras em uma abordagem determinística. A relevância de cada propriedade do meio ou do contaminante será sempre específica a cada caso, de modo que é difícil saber de antemão de que maneira os parâmetros de modelagem irão interagir durante uma simulação.

Foi possível verificar também a versatilidade do MMC e como pode ser uma ferramenta muito interessante para analisar os processos na subsuperfície, realizar experimentos e testar hipóteses, avaliar os efeitos de incertezas no risco, e também auxiliar a parametrizar os modelos. Uma das dificuldades associadas ao MMC é em virtude do alto custo computacional que o método pode incorrer, podendo levar dias para atingir uma solução dependendo do processamento da máquina que está sendo utilizada. No entanto, pela sua versatilidade, conclui-se por esse trabalho que diversos outros métodos estatísticos ou estratégias de modelagem podem ser utilizadas em conjunto de forma a auxiliar a aliviar esse efeito. A integração do método com os métodos geoestatísticos e de simulação de campos aleatórios também se mostra uma ferramenta muito interessante para quantificação de incertezas, geralmente aplicada para a simulação de campos de condutividade hidráulica ou permeabilidade, embora um dos estudos analisados nesse trabalho indique o potencial de aplicação de campos aleatórios para outras propriedades.

Uma outra questão que os estudos indicam é que muitas vezes a escolha das distribuições de probabilidade e de seus parâmetros estatísticos pode afetar significativamente as previsões, de maneira que uma definição incorreta das propriedades das variáveis aleatórias de um problema pode trazer resultados insatisfatórios, que um modelo mais sofisticado que incorpore incertezas procura contornar. Portanto, nem sempre a abordagem probabilística é a melhor alternativa para lidar com incertezas, e outras abordagens são utilizadas quando existem dificuldades em relação à atribuição de distribuições de probabilidade, sendo uma delas a teoria *fuzzy* (ZHANG; LI; ACHARI, 2009).

Em relação à aplicação do MMC e da modelagem probabilística nos processos de investigação e avaliação de riscos no gerenciamento de áreas contaminadas, na opinião do autor desse trabalho a utilização dessas abordagens só tem a contribuir para o entendimento dos processos envolvidos nas contaminações na subsuperfície como também para a tomada de decisão nas diversas atividades envolvidas. A incorporação da quantificação de incertezas com análises de sensibilidade em modelos de fluxo e transporte é essencial para incorporar mais confiabilidade na utilização desses, já que são ferramentas utilizadas para avaliar situações que envolvem riscos para seres humanos e outras formas de vida, assim como envolvem custos financeiros. A abordagem determinística é passível de previsões longe da realidade. O MMC é muitas vezes utilizado nas avaliações de exposição e de dose-resposta em avaliações de risco (USEPA, 2014), no entanto nem sempre é considerado para o transporte dos contami-

nantes na subsuperfície, processo no qual também estão envolvidas muitas incertezas. A aplicação do MMC providencia informações essenciais para estimar riscos, auxiliar na tomada de decisão em relação a custos associados às campanhas de medição de propriedades da subsuperfície, operações de remediação e monitoramento.

Suas desvantagens entretanto, em comparação à aplicação da abordagem determinística, incluem a maior complexidade de sua utilização devido à necessidade de conhecimentos de probabilidade e estatística, tanto para definição das variáveis aleatórias e atribuição das distribuições de probabilidade teóricas para essas, assim como para as técnicas necessárias para analisar as incertezas dos resultados. Essas questões podem contribuir para a sua aplicação ainda ínfima na prática de modelagem em águas subterrâneas por todo o mundo, assim como ausência de sua exigência nas normatizações referentes ao gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil por exemplo. Essas disciplinas são tópicos relativamente recentes no ensino matemático de forma que, mesmo quando presentes nos currículos técnicos, seu ensino ainda apresenta dificuldades e seus conceitos e ferramentas apresentam resistência por parte de muitos estudantes, professores e profissionais. Em um mundo cada vez mais inundado por dados, incluindo-se na área ambiental, a aplicação desse tipo de conhecimento tornará-se cada vez mais essencial, inclusive para profissionais envolvidos nas atividades do gerenciamento de áreas contaminadas, visto que boa parte das decisões tomadas envolvem dados quantitativos.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, M. P.; CHERRY, J. A. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems. **Critical Reviews in Environmental Control**, Taylor Francis, v. 9, n. 2, p. 97–156, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643387909381669>.
- ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. **Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport**. 2. ed. San Diego: Elsevier Science Academic Press, 2015. 564 p.
- BARNETT, B. *et al.* Australian groundwater modelling guidelines. **Waterlines Report**, National Water Commission, Canberra, v. 82, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10040-013-1027-7>.
- BEAR, J.; CHENG, A. H. D. **Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport**. 2. ed. New York: Springer, 2010. 834 p.
- BEVEN, K. A manifesto for the equifinality thesis. **Journal of Hydrology**, v. 320, n. 1, p. 18–36, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002216940500332X>.
- BONAMENTE, M. **Statistics and Analysis of Scientific Data**. New York: Springer, 2016.
- BONG, T.; SON, Y. Impact of Probability Distribution of Hydraulic Conductivity on Groundwater Contaminant Transport. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 23, p. 1963–1973, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12205-019-0140-0>.
- BREDEHOEFT, J. D. The conceptualization model problem—surprise. **Hydrogeology Journal**, v. 13, p. 37–46, 2005.
- CABRAL, J.J.S.P.; DEMÉTRIO, J.G.A. Aplicação de modelos em Hidrogeologia. *In*: FEITOSA, F.A.C. *et al.* (Ed.). **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM:LABHID, 2008. cap. 7.3, p. 687–707.
- CHEN, C.; YAN, G.; GUO, S. Predicting Benzene Transport in Subsurface under Uncertainty through a Coupled Monte Carlo and Factorial Analysis Approach. **Petroleum Science and Technology**, Taylor Francis, v. 28, n. 3, p. 308–321, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10916460802706539>.
- CHEN, Z.; HUANG, G.H.; CHAKMA, A. Risk assessment of a petroleum-contaminated site through a multi-phase and multi-component modeling approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, n. 1, p. 273–281, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410500000413>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Texto explicativo:** Relatório de área contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2019.

DAI, Z. *et al.* Probabilistic evaluation of shallow groundwater resources at a hypothetical carbon sequestration site. **Scientific Reports**, Nature Research, v. 4, n. 4006, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep04006>.

DARCY, H. Les fontaines publiques de la vile de Dijon. Dalmont, Paris, 1856.

DOHERTY, J.; WELTER, D. A short exploration of structural noise. **Water Resources Research**, v. 46, n. 5, 2010. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2009WR008377>.

ENEMARK, T. *et al.* Hydrogeological conceptual model building and testing: A review. **Journal of Hydrology**, v. 569, p. 310–329, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022169418309387>.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001. 624 p.

FETTER, C.W.; BOVING, T.; KREAMER, D. **Contaminant Hydrogeology**. [S.l.]: Waveland Press, 2017.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. [S.l.]: Prentice-Hall, 1979.

FREEZE, R. A.; MASSMANN, J. *et al.* Hydrogeological Decision Analysis: 1. A Framework. **Groundwater**, v. 28, n. 5, p. 738–766, 1990.

FREYBERG, D. L. An exercise in ground-water model calibration and prediction. **Groundwater**, v. 26, n. 3, p. 350–360, 1988. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.1988.tb00399.x>.

GELHAR, L. W. **Stochastic Subsurface Hydrology**. [S.l.]: Prentice-Hall, 1993.

GOMES, J. **Uso de uma abordagem estocástica para a avaliação do risco à saúde humana devido à ingestão de água subterrânea contaminada**. 2008. Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GOMES, J.; CAICEDO, N. O. L. Uso do Método de Simulação Gaussiana Sequencial (SGS) na Simulação Estocástica do Fluxo e Transporte em Meio Poroso Saturado. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, RBRH, v. 16, n. 4, p. 135–147, 2011.

GOOVAERTS, P. **Geostatistics for Natural Resources Evaluation**. [S.l.]: Oxford University Press, 1997.

HAMED, M. M.; BEDIENT, P. B. On the Performance of Computational Methods for the Assessment of Risk from Ground-Water Contamination. **Groundwater**, v. 35, n. 4, p. 638–646, 1997. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00129.x>.

HAMED, M. M.; BEDIENT, P. B.; CONTE, J. P. Numerical stochastic analysis of groundwater contaminant transport and plume containment. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 24, n. 1, p. 1–24, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169772296000071>.

HESSE, F.; COMUNIAN, A.; ATTINGER, S. What We Talk About When We Talk About Uncertainty. Toward a Unified, Data-Driven Framework for Uncertainty Characterization in Hydrogeology. **Frontiers in Earth Science**, v. 7, p. 118, 2019. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/feart.2019.00118>.

HOUSTON, N. A.; BRAUN, C. L. **Analyses and estimates of hydraulic conductivity from slug tests in alluvial aquifer underlying Air Force Plant 4 and Naval Air Station-Joint Reserve Base Carswell Field, Fort Worth, Texas**. Austin, TX, 2004. 22 p.

HUANG, G. H. *et al.* Environmental Risk Assessment for Underground Storage Tanks Through an Interval Parameter Fuzzy Relation Analysis Approach. **Energy Sources**, Taylor Francis, v. 21, n. 1-2, p. 75–96, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00908319950014975>.

HUNT, R. J.; FIENEN, M. N.; WHITE, J. T. Revisiting “An Exercise in Groundwater Model Calibration and Prediction” After 30 Years: Insights and New Directions. **Groundwater**, v. 58, n. 2, p. 168–182, 2019. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/gwat.12907>.

KITANIDIS, P. K. Persistent questions of heterogeneity, uncertainty, and scale in subsurface flow and transport. **Water Resources Research**, v. 51, n. 8, p. 5888–5904, 2015. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2015WR017639>.

KONIKOW, L. F.; BREDEHOEFT, J. D. Ground-water models cannot be validated. **Advances in Water Resources**, v. 15, n. 1, p. 75–83, 1992. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030917089290033X>.

LI, Z. *et al.* A design of experiment aided stochastic parameterization method for modeling aquifer NAPL contamination. **Environmental Modelling Software**, v. 101, p. 183–193, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136481521631057X>.

LIU, L.; CHENG, S. Y.; GUO, H. C. A Simulation-Assessment Modeling Approach for Analyzing Environmental Risks of Groundwater Contamination at Waste Landfill Sites. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, Taylor Francis, v. 10, n. 2, p. 373–388, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10807030490438436>.

LIU, Z.; ZHANG, Y. *et al.* Sensitivity of key factors and uncertainties in health risk assessment of benzene pollutant. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 10, p. 1272–1280, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074207602083>.

LU, G.; CLEMENT, T. P. *et al.* Natural Attenuation of BTEX Compounds: Model Development and Field-Scale Application. **Groundwater**, v. 37, n. 5, p. 707–717, 1999. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01163.x>.

LU, G.; ZHENG, C.; WOLFSBERG, A. Effect of Uncertain Hydraulic Conductivity on the Simulated Fate and Transport of BTEX Compounds at a Field Site. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 5, p. 767–776, 2005. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/861284>.

MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. *In*: FEITOSA, F.A.C. *et al.* (Ed.). **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM:LABHID, 2008. cap. 2.1, p. 53–75.

MCNAB, W. W. A Monte Carlo simulation method for assessing biotransformation effects on groundwater fuel hydrocarbon plume lengths. **Computers Geosciences**, v. 27, n. 1, p. 31–42, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098300400000625>.

MELO, T. M.; CAICEDO, N. O. L. Implementação do Método de Monte Carlo em Avaliação de Risco Probabilística Aplicada à Estimativa do Risco por Contato Dermal com Água Superficial. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, RBRH, v. 18, n. 2, p. 19–29, 2013.

MOLZ, F. Advection, Dispersion, and Confusion. **Groundwater**, v. 53, n. 3, p. 348–353, 2015. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/gwat.12338>.

MOORE, C.; DOHERTY, J. Role of the calibration process in reducing model predictive error. **Water Resources Research**, v. 41, n. 5, 2005. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2004WR003501>.

MOORE, C.; DOHERTY, J. The cost of uniqueness in groundwater model calibration. **Advances in Water Resources**, v. 29, n. 4, p. 605–623, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.07.003>.

- MUMFORD, K. G.; MUSTAFA, N.; GERHARD, J. I. Probabilistic risk assessment of contaminant transport in groundwater and vapour intrusion following remediation of a contaminant source. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 30, n. 4, p. 1017–1031, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00477-015-1156-8>.
- MUSTAFA, N. *et al.* A three-dimensional numerical model for linking community-wide vapour risks. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 156, p. 38–51, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772213001514>.
- NAPA-GARCÍA, G. F.; GODOY, V. A.; ZUQUETTE, L. V. Probabilistic analysis of contaminant transport via Monte Carlo simulation. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, EJGE, v. 19, p. 6847–6856, 2014. Disponível em: <http://www.ejge.com/2014/Ppr2014.621ma.pdf>.
- ORESQUES, N.; SHRADER-FRECHETTE, K.; BELITZ, K. Verification, Validation, and Confirmation of Numerical Models in the Earth Sciences. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 263, n. 5147, p. 641–646, 1994. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/263/5147/641>.
- PEETERS, L. J. M. *et al.* Determining the initial spatial extent of an environmental impact assessment with a probabilistic screening methodology. **Environmental Modelling Software**, v. 109, p. 353–367, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136481521830392X>.
- QIN, X. S.; HUANG, G. H.; CHAKMA, A. Modeling Groundwater Contamination under Uncertainty: A Factorial-Design-Based Stochastic Approach. **Journal of Environmental Informatics**, v. 11, n. 1, p. 11–20, 2008. Disponível em: [http://www.jeionline.org/index.php?journal=mys&page=article&op=viewFile&path\[\]=200800106&path\[\]=pdf_140](http://www.jeionline.org/index.php?journal=mys&page=article&op=viewFile&path[]=200800106&path[]=pdf_140).
- QIN, X. S.; HUANG, G. H.; SUN, W. *et al.* Optimization of Remediation Operations at Petroleum-Contaminated Sites through a Simulation-based Stochastic-MCDA Approach. **Energy Sources**, Taylor Francis, v. 30, n. 14-15, p. 1300–1326, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567030801928623>.
- REFSGAARD, J. C. *et al.* Review of strategies for handling geological uncertainty in groundwater flow and transport modeling. **Advances in Water Resources**, v. 36, p. 36–50, 2012.
- ROSS, J. L.; OZBEK, M. M.; PINDER, G. F. Aleatoric and epistemic uncertainty in groundwater flow and transport simulation. **Water Resources Research**, v. 45, n. 12, 2009. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2007WR006799>.
- SALTELLI, A. *et al.* **Global Sensitivity Analysis: The Primer**. [S.l.]: Wiley, 2008.

SETHI, R.; DI MOLFETTA, A. **Groundwater Engineering**. [S.l.]: Springer Nature Switzerland, 2019. (Springer Tracts in Civil Engineering). 445 p.

SILLIMAN, S. E.; SIMPSON, E. S. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. **Water Resources Research**, v. 23, n. 8, p. 1667–1673, 1987. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/WR023i008p01667>.

SUDICKY, E. A.; ILLMAN, W. A. Lessons Learned from a Suite of CFB Borden Experiments. **Groundwater**, v. 49, n. 5, p. 630–648, 2011. Disponível em: <https://ngwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-6584.2011.00843.x>.

TARTAKOVSKY, D. M. Assessment and management of risk in subsurface hydrology: A review and perspective. **Adv. Water Resour.**, v. 51, p. 247–260, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0309170812000917>.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Risk Assessment Forum White Paper: Probabilistic Risk Assessment Methods and Case Studies**. [S.l.: s.n.], 2014. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/raf-pra-white-paper-final.pdf>.

WENDLAND, E. C.; RABELO, J. Incertezas nos modelos de fluxo subterrâneo. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, Brasília, v. 15, n. 3, p. 147–160, 2010. Disponível em: <https://www.abrhidro.org.br/SGCv3/publicacao.php?PUB=1&ID=6&SUMARIO=82>.

WHITE, J. T.; DOHERTY, J. E.; HUGHES, J. D. Quantifying the predictive consequences of model error with linear subspace analysis. **Water Resources Research**, v. 50, n. 2, p. 1152–1173, 2014.

ZHANG, K.; LI, H.; ACHARI, G. Fuzzy-stochastic characterization of site uncertainty and variability in groundwater flow and contaminant transport through a heterogeneous aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 106, n. 1, p. 73–82, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772209000102>.

ZHANG, P. **Probabilistic methods used in environmental risk evaluation for groundwater protection**. 2010. Faculty of Mathematics and Natural Sciences – University of Oslo, Oslo.

ZHOU, H.; GÓMEZ-HERNÁNDEZ, J. J.; LI, L. Inverse methods in hydrogeology: Evolution and recent trends. **Advances in Water Resources**, v. 63, p. 22–37, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309170813002017>.