

DIEGO CATHCART

**SCBR: UM ESTUDO COMPARATIVO DA SIMULAÇÃO DO
FLUXO SUBTERRÂNEO E DO TRANSPORTE DE
CONTAMINANTES COM SOLUÇÕES ANALÍTICAS E
MODELOS NUMÉRICOS**

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cathcart, Diego

SCBR : Um estudo comparativo da simulação do
fluxo subterrâneo e do transporte de contaminantes
com soluções analíticas e modelos numéricos / Diego
Cathcart ; orientador, Konrad Ziemowit Miotlinski,
coorientadora, Cristina Cardoso Nunes,
coorientador, Henry Xavier Corseuil, 2019.
108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Modelagem numérica.
3. Aquífero. 4. Advecção. 5. Dispersão. I. Ziemowit
Miotlinski, Konrad. II. Cardoso Nunes, Cristina.
III. Xavier Corseuil, Henry IV. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental. V. Título.

DIEGO CATHCART

**SCBR: UM ESTUDO COMPARATIVO DA SIMULAÇÃO DO
FLUXO SUBTERRÂNEO E DO TRANSPORTE DE
CONTAMINANTES COM SOLUÇÕES ANALÍTICAS E
MODELOS NUMÉRICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Konrad Ziemowit Miotlinski

Coorientadores: Dra. Cristina Cardoso Nunes; Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis
2019



**“SCBR: UM ESTUDO COMPARATIVO DA SIMULAÇÃO DO FLUXO
SUBTERRÂNEO E DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES COM
SOLUÇÕES ANALÍTICAS E MODELOS NUMÉRICOS”**


DIEGO CATHCART

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de


MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

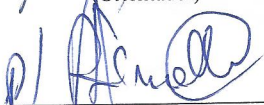
Aprovado por:



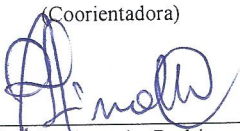
Prof. Dr. Konrad Ziemowit Miotlinski
(Orientador)



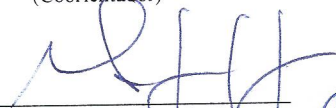
Prof.ª Dr.ª Cristina Cardoso Nunes
(Coorientadora)



Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
(Coorientador)



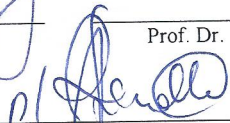
Prof.ª Dr.ª Alexandra Rodrigues Finotti



Prof. Dr. Nilson Guiguer Junior



Prof. Dr. Carlos Alberto Flesch



Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora)

AGRADECIMENTOS

Ao Konrad, pela sua paciência e atenção na orientação e estruturação da dissertação. Agradeço também os ensinamentos de modelagem matemática.

À Cristina, que esteve comigo desde o começo desta jornada. Agradeço a dedicação, a atenção e as minuciosas correções.

Ao professor Henry, por me aceitar como seu orientando no PPGEA. Agradeço também os ensinamentos ao longo dos meus anos de graduação e pós-graduação.

Aos meus companheiros de trabalho, especialmente à Carol e à Luana, que me deram toda a liberdade e apoio, e contornaram, com paciência e compreensão, os momentos de ausência decorrentes deste mestrado.

Ao Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente, por colocar à disposição toda a sua estrutura.

À equipe do modelo SCBR, pelas contribuições e sugestões, em especial ao Márcio e ao Carlos.

À ESSS, em especial ao Daniel, pelas muitas contribuições, especialmente na implementação matemática do modelo SCBR.

Aos membros da banca examinadora, pelas contribuições e pelo tempo despendido na correção deste trabalho.

Aos meus queridos amigos da UFSC, do trabalho e de Floripa. Agradecimento especial ao Caio, grande irmão que a engenharia me deu. Obrigado pelas conversas produtivas e inúmeras trocas de ideias na construção deste projeto.

É, finalmente, à minha família, em especial aos meus pais, Guigo e Graça, e ao meu irmão, o Gu. As pessoas mais importantes da minha vida. Agradeço pelo amor incondicional. Amo vocês.

RESUMO

Modelos matemáticos são ferramentas importantes no processo de tomada de decisão do gerenciamento de áreas contaminadas. O modelo matemático SCBR, não comercial, desenvolvido em parceria entre a UFSC e a Petrobras, é um modelo de fluxo, transporte, avaliação de risco e técnicas de remediação para auxiliar no gerenciamento de áreas contaminadas. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o modelo SCBR na simulação do fluxo subterrâneo e do transporte e transformação de contaminantes com base em um estudo comparativo com modelos analíticos e numéricos comerciais. Para tal, foram concebidos modelos genéricos 1-D e 2-D, para comparar os resultados do SCBR com soluções analíticas, e os modelos numéricos MODFLOW e MT3DMS, ambos comerciais e amplamente utilizados no mundo. A partir de um modelo genérico, foram realizados testes entre os modelos avaliados. Esses testes propiciaram a análise comparativa da distribuição espacial do potencial hidráulico, da velocidade intersticial da água subterrânea, assim como da concentração de um contaminante (benzeno) devido à advecção e dispersão hidrodinâmica. Além disso, também foi avaliada a dispersão numérica, a concentração em função do tempo de simulação e distância da fonte, a geometria da pluma de contaminação e o balanço de massa dissolvida do benzeno no domínio de simulação. Na avaliação do fluxo, o modelo SCBR apresentou diferenças percentuais (%) inferiores a 10^{-2} , portanto, resultados considerados equivalentes aos modelos analíticos e ao modelo MODFLOW. Na avaliação dos processos de transporte e transformação do benzeno, o SCBR também apresentou resultados adequados quando comparado ao MT3DMS (REQM na ordem de 10^{-2}), ainda que a dispersão numérica tenha sido superior. Por último, para a avaliação do balanço de massa, os resultados do SCBR também foram semelhantes ao MT3DMS.

Palavras-chave: Modelagem numérica. Aquífero. Advecção. Dispersão. Biodegradação.

ABSTRACT

Mathematical models are important tools in assessment and management of contaminated sites in the subsurface. This study focuses on the evaluation of the SCBR numerical groundwater flow and contaminant transport code, developed by Petrobras and UFSC, in a view of numerous applications to be carried out at their own sites. We developed generic 1-D and 2-D homogeneous models to compare results of SCBR with analytical solutions and widely used worldwide MODFLOW and MT3DMS numerical codes. We put an emphasis on spatial distributions of hydraulic head, interstitial velocity, as well as concentration due to advection, and hydrodynamic dispersion. Finally, we evaluated the numerical dispersion, length of a simulation period and a distance from the contamination source concentration along with the plume geometries and contaminant mass balance. In groundwater flow simulations the SCBR code demonstrated equivalent results to analytical solutions and MODFLOW, with percentage difference (%) lower than 10^{-2} . In contaminant transport simulations SCBR showed satisfactory results with the RMSE lower than 10^{-2} , but larger numerical dispersion when compared with MT3DMS. We attributed this discrepancy to different numerical schemes used by the codes. In the mass balance evaluation, the SCBR code presented similar results to MT3DMS.

Keywords: Numerical modeling. Aquifer. Advection. Dispersion. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica do conceito de volume de controle elementar	25
Figura 2 – Volume de controle elementar com dimensões Δx , Δy , Δz e o fluxo subterrâneo através do eixo de coordenadas y	26
Figura 3 – Migração de soluto no transporte puramente advectivo para uma fonte contínua e uma fonte instantânea	28
Figura 4 – Exemplo de polinômios de ordem zero, primeira, segunda e terceira ordem para aproximação de uma função.....	34
Figura 5 – Domínio de simulação de modelo 2-D de diferenças finitas	35
Figura 6 – Exemplo dos efeitos de dispersão (a) e oscilação numérica (b), destacado no quadro retangular	37
Figura 7 – Domínio de simulação com volumes de controle e nós centrados (pontos em preto) nos volumes de controle	43
Figura 8 – Comparação gráfica entre a solução analítica e os modelos numéricos para o Teste 1.....	49
Figura 9 – Análise comparativa 1, realizada por Cha, Simpkin e Borden (2011) para valor de dispersividade longitudinal igual a 1	50
Figura 10 – Resultados do teste 1-D entre o modelo FLOTRAN e as soluções analíticas advectivo-dispersivas para distintos valores de dispersividade longitudinal e dois distintos tempos de simulação (25 e 50 dias).....	51
Figura 11 – Mapa com a distribuição do erro relativo para um dos testes propostos por Yoshinari, Teramoto e Chang (2015).....	52
Figura 12 – Plumas de concentração simuladas pelo MT3DMS e o modelo analítico de Hunt (1978) para três distintas camadas (layers) do domínio de simulação para o tempo de simulação de 100 dias.....	53
Figura 13 – Características do domínio de simulação e condições de contorno atribuídas ao modelo genérico	58
Figura 14 – Modelo conceitual da fonte de contaminação localizada na zona saturada do subsolo.....	59
Figura 15 – Mapa de potencial hidráulico gerado pelo modelo SCBR .	72

Figura 16 – Potencial hidráulico simulado pelos modelos SCBR, MODFLOW e modelo analítico (Equação de Dupuit)	73
Figura 17 – Mapa do vetor velocidade gerado pelo modelo SCBR.....	75
Figura 18 – Análise comparativa do módulo do vetor velocidade na direção x simulado pelos modelos SCBR e MODFLOW ao longo do eixo longitudinal central do domínio de simulação e pela equação analítica (Equação de Darcy).....	76
Figura 19 – Comparação entre as concentrações relativas de contaminante calculadas pelo modelo analítico e simuladas pelos modelos MT3DMS e SCBR para diferentes discretizações do domínio de simulação.	77
Figura 20 – Concentrações relativas calculadas a partir dos resultados do SCBR, Ogata e Banks (1961) e MT3DMS, considerando dispersividade longitudinal de 0,5, 1,0 e 5,0 metros	80
Figura 21 – Concentrações relativas dos modelos Bear (1972), MT3DMS e SCBR para tempos de simulação de 60, 180 e 365 dias	82
Figura 22 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR.....	85
Figura 23 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR	86
Figura 24 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR por volume de controle do domínio de simulação	87
Figura 25 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos MT3DMS e SCBR por volume de controle do domínio de simulação	88
Figura 26 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR no Teste 6	92
Figura 27 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos SCBR e MT3DMS no Teste 6 por volume de controle do domínio de simulação	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise comparativa das funcionalidades dos modelos objetos de estudo.....	46
Tabela 2 – Parâmetros físicos do solo e a condutividade hidráulica obtidos nos estudos ambientais	56
Tabela 3 – Pontos de monitoramento (PM) com seus respectivos valores de carga hidráulica estabelecidos no modelo SCBR	57
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos atribuídos ao benzeno	59
Tabela 5 – Características gerais dos testes realizados	61
Tabela 6 – Velocidades máxima, mínima e média em x da água subterrânea calculadas pelos modelos SCBR, MODFLOW e equação analítica	76
Tabela 7 – Análise comparativa da REQM calculada entre os modelos SCBR, Ogata e Banks (1961) e MT3DMS, considerando dispersividade longitudinal de 0,5, 1,0 e 5,0 metros	81
Tabela 8 – Análise comparativa da REQM calculada entre os modelos SCBR, Bear (1972) e MT3DMS no Teste 3 para os tempos de simulação de 60, 180 e 365 dias.....	83
Tabela 9 – Balanços de massa calculados a partir das simulações realizadas nos testes 2 a 6.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFL	<i>Courant–Friedrichs–Lewy</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DM	Domínio de simulação
ESSS	Engineering Simulation and Scientific Software
FD	<i>Finite difference</i>
FE	<i>Finite element</i>
GWVistas	<i>Groundwater Vistas</i>
HMOC	<i>Hybrid method of characteristics</i>
LNCC	Laboratório Nacional de Computação Científica
MMOC	<i>Modified method of characteristics</i>
MOC	<i>Method of characteristics</i>
MODFLOW	<i>Modular Three-Dimensional Finite-Difference Flow Model</i>
MT3DMS	<i>Modular 3-Dimensional Transport Multi-Species</i>
Petrobras	Petróleo Brasileiro S.A.
PM	Ponto de monitoramento
SCBR	Solução Corretiva Baseada no Risco
TVD	<i>Total-variation diminishing</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USGS	United States Geological Survey
ZS	Zona saturada
ZM	Zona de mistura
ZNS	Zona não saturada

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
C	Concentração
Cr	Número de Courant
D	Coeficiente de difusão
D _L	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
D _M	Coeficiente de difusão
D _{ij}	Tensor de dispersão
F	Fluxo de massa
H	Altura da zona de mistura
I	Recarga por infiltração
K	Condutividade hidráulica
K _d	Coeficiente de distribuição
P	Diferença percentual
Pe	Número de Peclet
R	Retardo
S	Solubilidade do composto químico
S _s	Armazenamento específico
V	Volume
W	Fonte ou sumidouro
X	Fração molar
Y	Dimensão vertical
\bar{C}	Concentração adsorvida
\bar{P}	Diferença percentual média
dh	Diferença de carga hidráulica entre dois pontos
dl	Distância entre dois pontos
h	Carga hidráulica
m	Massa
n	Número de elementos
n _e	Porosidade efetiva
q	Fluxo subterrâneo
t	Tempo

v	Velocidade
v_x	Velocidade da água subterrânea
x	(Eq. 26) Distância
x	(Eq. 25) Comprimento do domínio
α	Dispersividade
α_L	Dispersividade longitudinal
λ	Coefficiente de decaimento
ρ	Peso específico do composto químico
ρ_b	Densidade aparente
Δt	Incremento no passo de tempo
Δx	Dimensão
RQ	Reações químicas
REQM	Raiz do erro quadrático médio
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2 OBJETIVOS.....	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 FUNDAMENTOS DO FLUXO SUBTERRÂNEO.....	25
2.2 PROCESSOS DE TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA	27
2.2.1 Advecção.....	27
2.2.2 Difusão	28
2.2.3 Dispersão mecânica.....	29
2.2.4 Dispersão hidrodinâmica.....	30
2.2.5 Sorção e retardo.....	31
2.2.6 Degradação de contaminantes	31
2.3 FUNDAMENTOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA ÀS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	32
2.3.1 Modelos analíticos.....	33
2.3.1 Modelos numéricos	33
2.3.2 Condições de contorno	35
2.3.3 Dispersão numérica	36
2.4 MODELOS NUMÉRICOS OBJETOS DE ESTUDO	39
2.4.1 Modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco).....	39
2.4.2 MODFLOW	42
2.4.3 MT3DMS	43
2.4.4 Funcionalidades dos modelos objetos de estudo ...	44
2.5 ESTUDOS DE ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MODELOS MATEMÁTICOS DE FLUXO SUBTERRÂNEO E TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES..	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 MODELO GENÉRICO.....	55
3.1.1 Parâmetros hidrogeológicos e do fluxo subterrâneo.....	56
3.1.2 Transporte e transformação dos contaminantes.....	58
3.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS	59

3.2.1	Teste 1: Fluxo subterrâneo	62
3.2.2	Teste 2: Discretização do domínio de simulação para o transporte puramente advectivo unidimensional.....	63
3.2.3	Teste 3: Dispersão hidrodinâmica na simulação do transporte advectivo e dispersivo longitudinal.....	63
3.2.4	Teste 4: Concentração em função do tempo de simulação e distância da fonte	65
3.2.5	Teste 5: Geometria da pluma com transporte.....	66
3.2.6	Teste 6: Geometria da pluma com transporte e transformação.....	68
3.2.7	Teste 7: Balanços de massa de contaminante.....	69
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1	TESTE 1: FLUXO SUBTERRÂNEO	71
4.2	TESTE 2: DISCRETIZAÇÃO DO DOMÍNIO DE SIMULAÇÃO PARA O TRANSPORTE PURAMENTE ADVECTIVO UNIDIMENSIONAL	76
4.3	TESTE 3: DISPERSÃO HIDRODINÂMICA NA SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE ADVECTIVO E DISPERSIVO LONGITUDINAL	78
4.4	TESTE 4: CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SIMULAÇÃO E DISTÂNCIA DA FONTE	81
4.5	TESTE 5: GEOMETRIA DA PLUMA COM TRANSPORTE.....	83
4.6	TESTE 6: GEOMETRIA DA PLUMA COM TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO.....	90
4.7	TESTE 7: BALANÇOS DE MASSA DE CONTAMINANTE	94
5.	CONCLUSÕES.....	97
6.	RECOMENDAÇÕES.....	99
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O aumento da consciência ambiental da sociedade, a preocupação com aspectos relacionados à saúde humana e as exigências cada vez maiores dos órgãos ambientais motivam a busca de soluções e ferramentas para o gerenciamento das áreas contaminadas (CETESB, 2001; CONAMA, 2009).

No gerenciamento de áreas contaminadas, os modelos matemáticos são ferramentas importantes no processo de tomada de decisão. A partir deles, é possível compilar as informações obtidas em campo, auxiliar a avaliação de fenômenos hidrogeológicos complexos presentes e futuros e, portanto, reduzir o erro entre o diagnóstico e o prognóstico desses fenômenos (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015; BEAR, 1972; KRESIC, 1997).

Modelar e analisar a variabilidade espacial do fluxo e no comportamento de contaminantes no meio subterrâneo vem sendo alvo recente de estudos, quando grande quantidade de modelos matemáticos analíticos e numéricos foram desenvolvidos e simulações foram propostas (BEDEKAR *et al.* 2016; DIERSCH, 2014; LANGEVIN *et al.*, 2018; KARANOVIC *et al.*, 2007; NEWELL *et al.* 1996; USGS, 2016; WEXLER, 1992).

Dentre as ferramentas que possibilitam a avaliação e a simulação de processos inerentes às etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, destaca-se o modelo matemático Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR). O SCBR foi desenvolvido em parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras). Essa nova ferramenta permite, dentre outras funcionalidades, a simulação do fluxo subterrâneo, o transporte e a transformação dos contaminantes, a avaliação de risco à saúde humana e a simulação de tecnologias de remediação (CORSEUIL *et al.*, 2006). É uma ferramenta não comercial, de propriedade da Petrobras.

A intensificação do emprego do modelo SCBR em estudos ambientais na Petrobras destaca a importância do seu desenvolvimento e o constante aperfeiçoamento como ferramenta de suporte no processo de gerenciamento das áreas contaminadas da empresa e justifica a realização deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o modelo SCBR na simulação do fluxo subterrâneo e do transporte e a transformação de contaminantes com base em um estudo comparativo com modelos analíticos e numéricos.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a simulação do fluxo subterrâneo e unidirecional no modelo SCBR em um domínio de simulação homogêneo;
- Avaliar a distribuição de concentração de um contaminante, simulada pelo SCBR, no fluxo de água subterrânea unidimensional e bidimensional, devido aos processos de advecção, dispersão, biodegradação e sorção;
- Verificar os efeitos da discretização espacial, da dispersão hidrodinâmica e do tempo usado nas simulações de transporte de contaminantes com o SCBR;
- Avaliar a massa de um contaminante dissolvida no domínio de simulação no modelo SCBR.

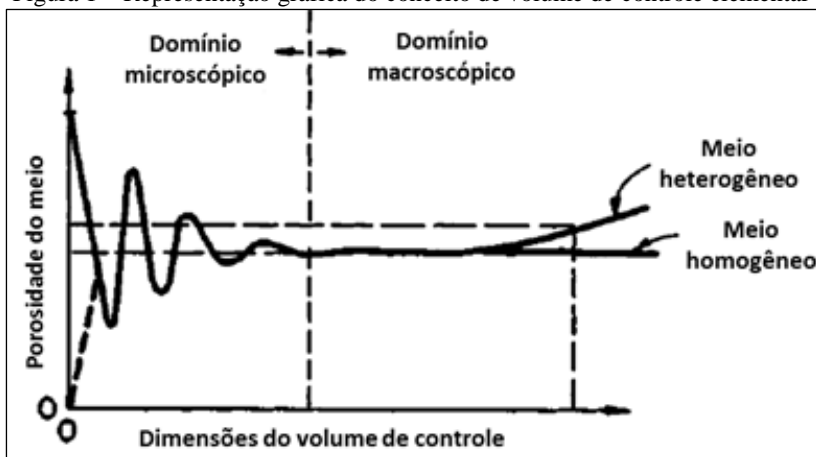
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUNDAMENTOS DO FLUXO SUBTERRÂNEO

A equação que governa o fluxo de água através de um meio poroso tem como princípios básicos o balanço de massa de água que ocorre em um volume de controle elementar e a equação de fluxo regida pela Lei de Darcy (Equação (1)) (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015; FETTER, 2000).

O volume de controle elementar, também chamado de volume de controle, representa uma unidade de volume, no domínio avaliado, na qual ocorrem os processos de escoamento do fluido. Segundo Bear (1972), as dimensões do volume de controle devem ser muito inferiores às dimensões totais do domínio avaliado, porém devem ser suficientemente maiores que o tamanho de um único poro do meio, para que as análises sejam representativas macroscópica e não microscopicamente (Figura 1). As dimensões do volume de controle não são fixas; suas dimensões podem variar dentro de certa faixa que leve em consideração características macroscópicas do meio, como, por exemplo, heterogeneidade geológica (BEAR, 1972).

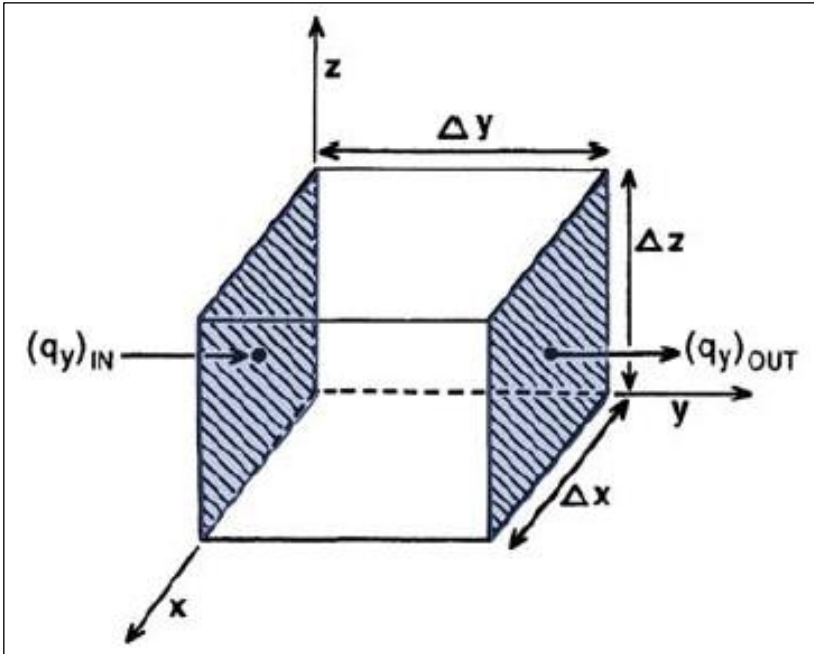
Figura 1 – Representação gráfica do conceito de volume de controle elementar



Fonte: Adaptada de Bear (1972)

Conforme a Figura 2, a seguir, o balanço de massa de água no volume de controle de dimensões Δx , Δy e Δz é dado pela diferença entre o fluxo de entrada (q_y)_{IN} e o fluxo de saída (q_y)_{OUT}.

Figura 2 – Volume de controle elementar com dimensões Δx , Δy , Δz e o fluxo subterrâneo através do eixo de coordenadas y



Fonte: Anderson *et al.* (2015)

Segundo a Lei de Darcy, o fluxo (q), através de um meio poroso, é proporcional à diferença de carga hidráulica existente entre dois pontos (dh), inversamente proporcional à distância entre eles (dl) e proporcional à condutividade hidráulica (k). A condutividade hidráulica relaciona as características do meio poroso (forma, tamanho e arranjo das partículas), avaliando a capacidade desse meio de possibilitar o fluxo de água (FETTER, 2000).

A Lei de Darcy é representada pela Equação (1).

$$q = -K \frac{dh}{dl} \quad (1)$$

Desenvolvendo o balanço de massa a partir dos elementos anteriormente apresentados, chega-se à Equação (2), que rege o fluxo subterrâneo em três dimensões, considerando: regime transiente, meio heterogêneo e meio anisotrópico.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) + W = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2)$$

Em que:

W é a fonte ou sumidouro de água retirado ou introduzido no aquífero;

S_s é o armazenamento específico, que representa o volume de água liberado por unidade de volume do aquífero e por unidade de variação de carga hidráulica;

t é o tempo.

2.2 PROCESSOS DE TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os processos físicos de advecção e dispersão e o processo químico de sorção são os mais relevantes no transporte do contaminante em água subterrânea. Na advecção, os contaminantes migram com o fluxo da água subterrânea, não causando redução da massa ou concentração dos contaminantes. Na dispersão e na sorção, pode ocorrer a redução da concentração dos contaminantes na água subterrânea (FETTER, 2000), enquanto que a redução da massa de contaminante ocorre devido à biodegradação, volatilização, oxidação e redução química dos contaminantes.

2.2.1 Advecção

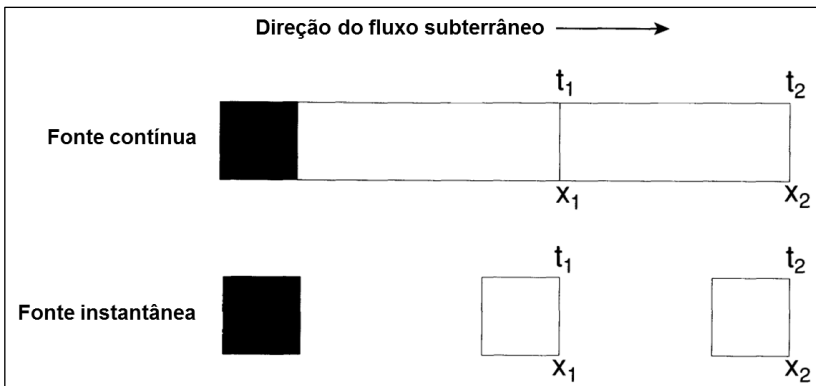
A advecção é o mecanismo de maior importância na migração de contaminantes (MACKAY; ROBERTS; CHERRY, 1985). Através desse mecanismo, o contaminante dissolvido é transportado com o fluxo da água subterrânea na velocidade intersticial do meio poroso, ou seja, o contaminante é transportado na mesma velocidade média linear que o fluxo de água subterrânea (FETTER, 2000). As propriedades do aquífero responsáveis pelo fluxo advectivo são: porosidade efetiva (n_e), gradiente hidráulico (dh/dl) e condutividade hidráulica (K). A velocidade linear (unidimensional) do contaminante dissolvido em água subterrânea, devido à advecção e paralela à velocidade do fluxo subterrâneo, é regida pela Lei de Darcy, conforme apresentado na Equação (3).

$$v_x = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl} \quad (3)$$

O transporte de soluto somente por advecção (puramente advectivo) produz uma frente de concentração de soluto precisa. Isso quer dizer que não há espalhamento de contaminante nem redução da

concentração, que, portanto, se manterá constante durante o tempo de transporte, estando associada diretamente à velocidade do fluxo subterrâneo. Caso a fonte de contaminação seja contínua, a concentração de contaminante será propagada por toda a distância transportada pela pluma. Caso a fonte de contaminação seja do tipo pulso (instantânea), a concentração será transportada junto ao fluxo subterrâneo, porém não se propagará por toda a distância percorrida, ou seja, estará sempre em posições espaciais diferentes, em função do fluxo subterrâneo (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). A Figura 3 apresenta a comparação da migração de soluto para o transporte puramente advectivo para uma fonte contínua com a de uma fonte tipo pulso para as distâncias x_1 e x_2 e entre os passos temporais t_1 e t_2 .

Figura 3 – Migração de soluto no transporte puramente advectivo para uma fonte contínua e uma fonte instantânea



Fonte: Adaptada de Wiedemeier *et al.* (1999)

2.2.2 Difusão

Difusão é o processo molecular de transporte de massa em que o soluto se move de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. Esse processo resulta no movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido (MACKAY; ROBERTS; CHERRY, 1985). A difusão molecular de um contaminante na água subterrânea em estado estacionário e unidimensional é descrita pela Lei de Fick, apresentada na Equação (4).

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Em que:

F é o fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo;

D_M é o coeficiente de difusão;

C é a concentração de soluto;

dC/dx é o gradiente de concentração do soluto.

O sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido da maior para a menor concentração.

Caso as concentrações dissolvidas do contaminante variem em função do tempo, estado não estacionário, a 2ª Lei de Fick é aplicada, conforme Equação (5) (FETTER, 2000).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_M \partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Em que:

dC/dt representa a variação na concentração com o tempo.

Segundo Fetter (2000), o transporte difusivo é mais importante que o transporte advectivo em situações de baixa permeabilidade do meio poroso. Devido à baixa permeabilidade, o processo difusivo faz com que o fluxo do soluto pelos meios moleculares seja mais rápido que o próprio fluxo do soluto em água subterrânea pelo transporte advectivo.

2.2.3 Dispersão mecânica

Dispersão mecânica é o processo de espalhamento da pluma de contaminantes dissolvidos em água subterrânea nas direções longitudinal e transversal ao fluxo subterrâneo. De acordo com Fetter (2000), esse fenômeno é importante pois é responsável pela diluição dos contaminantes na água subterrânea.

A dispersão mecânica é a mistura ocasionada pelas variações locais da velocidade na zona saturada (ZS) do subsolo. É um processo físico influenciado basicamente por três processos: variação da velocidade do fluxo através dos poros de vários tamanhos; comprimento do caminho do fluxo; e a fricção variável dentro de um poro individual (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Assim, um fluido que está sendo transportado entre poros de dimensões maiores irá mais rápido (longitudinalmente) que entre poros de dimensões menores, pois a tendência é que a tortuosidade do meio subterrâneo seja menor, facilitando seu deslocamento (FETTER, 2000). A dispersão mecânica pode ser determinada pela Equação (6).

$$\text{Dispersão mecânica} = \alpha_L v_x \quad (6)$$

Em que:

α_L é a dispersividade longitudinal;

v_x é a velocidade média da água subterrânea na direção x.

2.2.4 Dispersão hidrodinâmica

O fenômeno de dispersão hidrodinâmica pode ser observado em diferentes situações no meio subterrâneo, por exemplo: na zona de transição entre água salgada e água doce em aquíferos costeiros; em operações de recarga artificial de aquífero em que sua água é introduzida em um outro aquífero que contém água de qualidade diferente; no uso de traçadores, tais como corantes e isótopos radioativos; em hidrogeologia e engenharia de petróleo; e no uso de fertilizantes e a sua lixiviação no subsolo (BEAR, 1972).

A dispersão hidrodinâmica, também chamada de macrodispersão, rege o conjunto dos processos de difusão molecular e dispersão mecânica, pois ambos não podem ser distintos no fluxo subterrâneo (FETTER, 2000). Para o fluxo unidimensional, a dispersão hidrodinâmica pode ser representada pela Equação (7).

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (7)$$

Em que:

D_L é coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal;

C é a concentração do soluto;

v_x é velocidade média da água subterrânea na direção x;

t é o tempo de transporte do soluto.

O D_L pode ser representada pela Equação (8).

$$D_L = \alpha_L v_x + D_M \quad (8)$$

Em que:

$\alpha_L \cdot v_x$ é a dispersão mecânica;

D_M é o coeficiente de difusão.

O processo de dispersão hidrodinâmica é responsável pela redução da concentração de um soluto à medida que o mesmo se afasta da fonte de contaminação. A tendência é que o “espalhamento” do contaminante ocorra preferencialmente na direção longitudinal ao fluxo subterrâneo em vez da direção perpendicular, visto que a dispersividade longitudinal é maior que a dispersividade lateral (FETTER, 2000).

A dispersão hidrodinâmica pode ser observada na escala microscópica e macroscópica. Na escala microscópica, a dispersão hidrodinâmica é heterogênea, decorrente da presença de poros, grãos e singularidades no meio. Na escala macroscópica, a dispersão pode ser estabelecida como homogênea quando não há variações na permeabilidade do meio subterrâneo avaliado (BEAR, 1972).

2.2.5 Sorção e retardo

A sorção é o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos particionam-se da água subterrânea e aderem às partículas do meio subterrâneo poroso. A sorção resulta no retardo dos contaminantes em relação à velocidade média do fluxo advectivo e na redução das suas concentrações em águas subterrâneas. A matéria orgânica e os minerais de argila são os componentes que têm maior influência no processo de sorção dentro de um aquífero. Na maioria dos aquíferos, é a fração orgânica que tende a controlar a sorção de hidrocarbonetos dissolvidos. Dessa forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos contaminantes. Além disso, quanto mais hidrofóbico for o composto, maior será o efeito da sorção (BEDIENT; RIFAI; NEWELL, 1999).

A sorção dos contaminantes pode ser definida pelo coeficiente de retardo (R), determinado a partir do coeficiente de distribuição assumindo sorção linear, segundo a Equação (9).

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n_e} \quad (9)$$

Em que:

ρ_b é a densidade aparente do aquífero;

K_d é o coeficiente de distribuição;

n_e é a porosidade efetiva.

2.2.6 Degradação de contaminantes

A degradação ou redução de massa dos compostos contaminantes no meio subterrâneo saturado ocorre devido a processos de biodegradação, volatilização, oxidação e redução química natural dos contaminantes.

Condições do meio, tais como pH, temperatura, presença de microrganismos, tipo de contaminante, tipo de substrato do meio subterrâneo e disponibilidade dos receptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato, ferro e dióxido de carbono), influenciam nas taxas de

degradação dos contaminantes (FETTER, 2000; MACKAY; ROBERTS; CHERRY, 1985).

O modelo cinético de decaimento de primeira ordem é geralmente utilizado para quantificar os processos de degradação dos contaminantes ao longo do tempo (FETTER, 2000), especialmente os processos de biodegradação, conforme Equação (10).

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\lambda t} \quad (10)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial;

C é a concentração do soluto no tempo (t);

λ é o coeficiente de decaimento do soluto devido ao processo de biodegradação .

2.3 FUNDAMENTOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA ÀS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Segundo Fetter (2000), o termo “modelo” se refere a qualquer representação de um sistema real. Em estudos hidrogeológicos podem ser construídos diferentes tipos de modelos: conceituais, físicos em escala e matemáticos. Os modelos matemáticos hidrogeológicos têm como princípio básico a solução das equações de fluxo subterrâneo, balanço de massa e transporte de contaminantes. Os modelos matemáticos apresentam como grande vantagem a possibilidade do entendimento do comportamento de um sistema hidrogeológico no presente e, ainda, como esse sistema se comportará no futuro a partir de hipóteses assumidas.

A modelagem matemática pode proporcionar uma melhor compreensão das condições subterrâneas existentes, auxiliando, por exemplo, na seleção, concepção ou otimização de um sistema de remediação (BEAR; CHENG, 2010; DELLEUR, 2007). Através da modelagem matemática, podem ser simulados processos tais como o gradiente hidráulico do fluxo subterrâneo, o transporte e o comportamento dos contaminantes no meio subterrâneo ao longo do tempo e fontes de contaminação. A simulação desses processos tem potencial de auxiliar o analista na tomada de decisão frente à eficiência do projeto de remediação.

Os modelos matemáticos que descrevem o fluxo e os processos de transporte e transformação no meio subterrâneo podem ser analíticos ou numéricos. A utilização de modelos analíticos ou numéricos depende,

dentre outros fatores, da complexidade do sistema subterrâneo que será avaliado e do tempo disponível para realizar as avaliações.

2.3.1 Modelos analíticos

As soluções analíticas dos modelos analíticos representam soluções matemáticas exatas para as equações de fluxo e de transporte de soluto (contaminante) no meio subterrâneo. Para a resolução de modelos analíticos é necessário estabelecer as condições iniciais e de contorno do problema. As condições devem ser estabelecidas de tal forma que possibilitem a resolução do problema de maneira analítica (FETTER, 2000; GOLTZ; HUANG, 2017).

Em aquíferos com sistemas de fluxo de baixa complexidade e propriedades hidráulicas relativamente uniformes, as soluções analíticas podem ser aplicadas (WEXLER, 1992).

Ainda, os modelos analíticos apresentam soluções exatas diferente dos numéricos, que apresentam soluções aproximadas. Eles usualmente necessitam de menos dados de entrada que os modelos numéricos, visto que não há a discretização espacial das propriedades hidrogeológicas, ou seja, é estabelecido um valor único para cada propriedade do modelo. Nesse sentido, os modelos analíticos são comumente mais ágeis de processamento, pelos computadores (FETTER, 2000; GOLTZ; HUANG, 2017).

2.3.1 Modelos numéricos

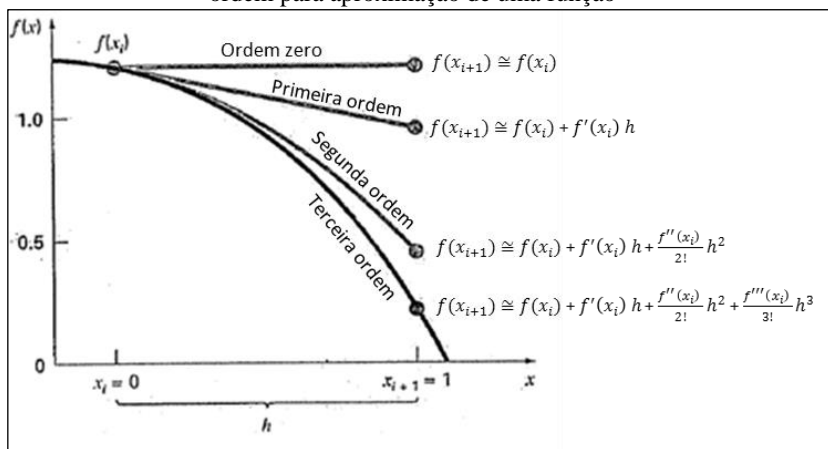
Nos modelos numéricos as equações diferenciais que regem o meio subterrâneo são resolvidas de forma algébrica, por métodos numéricos, e, como mencionado anteriormente, os resultados obtidos são aproximações numéricas. Os métodos numéricos realizam a iterações dos cálculos, gerando uma sequência de soluções aproximadas do problema na tentativa de convergir os resultados (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015; CHAPRA; CANALE, 2006; FETTER, 2000). Os métodos numéricos são utilizados para aproximar a função diferencial que rege o meio subterrâneo por meio, por exemplo, de uma função polinomial (Figura 4).

No processo de resolução da equação diferencial por uma função polinomial, há a ocorrência de erros de truncamento. Esses erros são a diferença entre a solução exata da equação diferencial e a solução exata da equação polinomial utilizada para resolver a equação diferencial,

portanto, são erros que ocorrem devido à aproximação, sob forma de equação polinomial, selecionada para resolução da equação de diferenças finitas (BEAR, 1972; CHAPRA; CANALE, 2006).

Conforme apresentado na Figura 4, métodos de resolução derivada de primeira ordem têm o pior ajuste à função. Dessa forma, o erro de truncamento inerente à equações de primeira ordem é maior que o erro de truncamento associado a equações de segunda ordem e terceira ordem. Somando os erros de truncamento no processo de iteração, maior será o erro acumulado global do modelo.

Figura 4 – Exemplo de polinômios de ordem zero, primeira, segunda e terceira ordem para aproximação de uma função



Fonte: Adaptada de Chapra e Canale (2006)

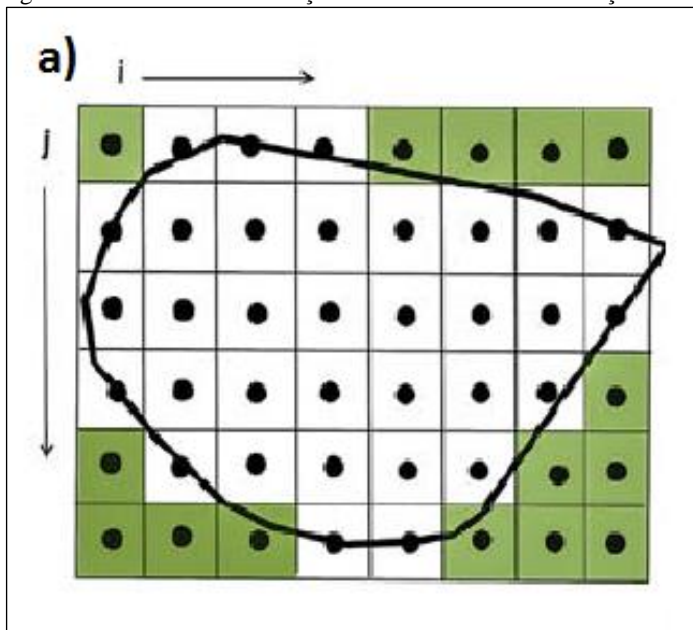
Em modelos numéricos o domínio de simulação é subdividido em volumes de controle. Nesses modelos, as equações de fluxo da água subterrânea e de transporte dos contaminantes são calculadas para cada um desses volumes de controle.

Segundo Goltz e Huang (2017) e Wexler (1992), em sistemas de águas subterrâneas com geometria irregular e propriedades de aquíferos não uniformes, recomenda-se a utilização de modelos numéricos para determinar soluções aproximadas para a equação de transporte de contaminantes.

Os modelos numéricos podem ser do tipo de diferenças finitas, do inglês, *finite-difference* (FD). Os modelos de FD utilizam volume de controle retangular, e os cálculos em cada passo de tempo da simulação são realizados no centro dos volumes. A Figura 5 apresenta exemplos de domínio de simulação de modelos de FD.

Os modelos de elementos finitos são mais adaptáveis à geometria do aquífero que os de FD, devido à possibilidade de configuração dos elementos de acordo com as características físicas da área de estudo (FETTER, 2000). Segundo Anderson, Woessner e Hunt (2015), apesar de os métodos de elementos finitos e diferenças finitas serem conceitualmente distintos, estudos vêm demonstrando que ambos produzem os mesmos resultados se o espaçamento entre os volumes de controle for suficientemente pequeno.

Figura 5 – Domínio de simulação de modelo 2-D de diferenças finitas



Fonte: Adaptada de Anderson *et al.* (2015)

2.3.2 Condições de contorno

As condições de contorno hidrogeológicas e de transporte de solutos podem ser de três tipos: condição de primeiro tipo ou Dirichlet, condição de segundo tipo ou Neuman e condição de terceiro tipo ou Cauchy (BEAR, 1972; WEXLER, 1992). Na condição de Dirichlet, a carga hidráulica, ou a concentração, é especificada no contorno do domínio de simulação, podendo ser uma constante ou uma função do espaço e do tempo. Na condição de Neuman, é especificado o fluxo da água (recarga, evapotranspiração e bombeamento) ou o gradiente da concentração no limite do domínio de simulação. A condição de Cauchy

consiste na combinação das duas condições anteriores (um rio com a conexão hidráulica limitada em relação ao aquífero); no caso de modelo de fluxo, o fluxo através do contorno é calculado pelo valor da carga. Para modelos de transporte, o fluxo do soluto na fronteira é dependente da diferença entre uma concentração do soluto estabelecida em um lado da fronteira e a concentração no lado oposto da fronteira do domínio de simulação (BEAR, 1972; WEXLER, 1992).

Após estabelecer as condições iniciais e as condições de contorno, a interação da região considerada na simulação com o meio externo é estabelecida, permitindo, assim, ao modelo, a simulação dos fenômenos hidrogeológicos.

2.3.3 Dispersão numérica

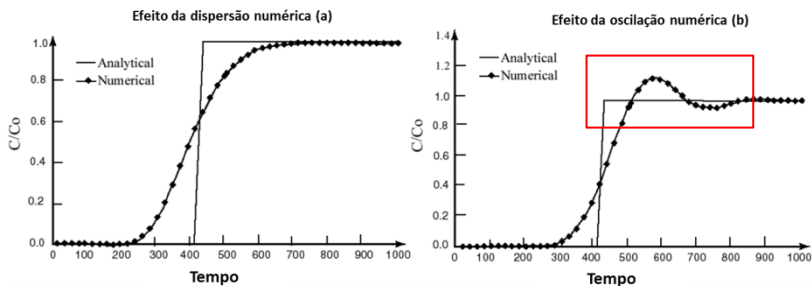
Os resultados fornecidos pelos modelos podem, em muitas situações, ser imprecisos em decorrência das simplificações, hipóteses assumidas e limitações matemáticas dos modelos. Segundo Kresic (1997), os analistas devem ter em conta as seguintes limitações: a) os modelos estão baseados em suposições referentes ao sistema real que está sendo modelado; b) os parâmetros hidrológicos e hidrogeológicos atribuídos ao modelo são uma aproximação da distribuição real e nunca são determinados com total acurácia; c) as equações diferenciais teóricas que descrevem o fluxo de água subterrânea são substituídas por sistemas de equações algébricas.

Em virtude da existência de imprecisões, é necessário comparar os resultados obtidos com os modelos, com os dados obtidos em campo e, se possível, até com outros modelos (KRESIC, 1997). Nesse sentido, cabe destacar os conceitos de dispersão e difusão numérica.

Para Sharif e Busnaina (1993), dispersão numérica é qualquer efeito que resulta em descontinuidades nos resultados numéricos obtidos quando comparado com as soluções exatas (analíticas) de um modelo. Segundo apresentado por Vasconcelos (2008) e Zheng e Wang (1999), a dispersão e a oscilação numérica são inerentes à solução de equações de advecção-dispersão por métodos de diferenças finitas e elementos finitos, especialmente na resolução de problemas fortemente influenciados por processos advectivos. A dispersão numérica tende a expandir a concentração de soluto além dos limites calculados nas soluções analíticas, enquanto que as oscilações numéricas produzem concentrações maiores e menores que as mínimas especificadas (Figura 6). Segundo Zheng e Wang (1999), a dispersão numérica tem o efeito de simular a dispersão física (hidrodinâmica) associada ao transporte de um soluto, porém a dispersão numérica é causada por um erro de

truncamento, ou seja, um erro associado à substituição de um processo matemático infinito (analítico) por um processo finito ou discretizado por passos temporais (numérico).

Figura 6 – Exemplo dos efeitos de dispersão (a) e oscilação numérica (b), destacado no quadro retangular



Fonte: Adaptada de Zheng e Wang (1999)

Uma forma de reduzir o efeito de dispersão numérica é pelo refinamento da malha (*grid* de simulação). Apesar de o refinamento da malha ser uma solução aceitável, deve ser avaliado com cautela, pois, quanto mais refinada a malha, maior o número de volumes de controle e, conseqüentemente, maior também será o tempo necessário para realizar a simulação. Ao reduzir-se o *grid*, é importante também reduzir o valor do passo de tempo Δt de simulação, de modo a manter os valores de Peclet e Courant constantes (FORTUNA, 2000).

O Número de Peclet (Pe) é uma variável que representa a relação entre o transporte advectivo e o transporte por difusão e dispersão do soluto no meio subterrâneo (BEAR, 1972). Meios hidrogeológicos com baixa permeabilidade estão associados à baixa velocidade do fluxo subterrâneo. Nesses casos o transporte do soluto é dominado pelos processos difuso e dispersivo e conseqüentemente terá baixo valor de Peclet. Nos casos em que a velocidade do fluxo subterrâneo é maior, o transporte do soluto é dominado pelo processo advectivo, e o valor de Peclet será maior (HUYSMANS; DASSARGUES, 2004).

O Número de Peclet é uma grandeza adimensional e pode possuir diferentes representações matemáticas (HUYSMANS; DASSARGUES, 2004). Uma das representações do número de Peclet, conforme Zheng e Wang (1999), é a apresentada na Equação (11).

$$Pe = \frac{v \cdot \Delta x}{D_L} \quad (11)$$

Em que:

D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção do fluxo subterrâneo;

v é a velocidade intersticial;

Δx é a dimensão de um elemento do *grid* na direção do fluxo subterrâneo.

Além do número de Peclet, o Número de Courant (Cr), também pode ser utilizado como parâmetro para controlar a dispersão numérica. O Cr é uma variável que representa o fluxo advectivo em um elemento do *grid* de simulação em um passo de tempo, é, inclusive, uma grandeza adimensional e, em modelos numéricos, pode ser representado pela Equação (12).

$$Cr = \frac{v \cdot \Delta t}{\Delta x} \quad (12)$$

Em que:

v é a velocidade intersticial;

Δt é o incremento no passo de tempo;

Δx é a dimensão de um elemento do *grid* na direção do fluxo subterrâneo.

Os Números de Courant e de Peclet são usualmente utilizados na avaliação das simulações realizadas por modelos de transporte e transformação de contaminantes (WEXLER, 1992; VAN GENUCHTEN; ALVES, 1982). No caso de modelos, restrições atribuídas aos Números de Peclet e de Courant podem fornecer condições necessárias para a criação da malha de elementos finitos e para a discretização temporal adequada na modelagem do transporte de poluentes. Por exemplo, o modelo CTRAN/W estabelece, como critério do Número de Peclet, que o transporte advectivo não seja maior que duas vezes o potencial de dispersão do meio poroso no volume de controle (GEO-SLOPE, 2012; VASCONCELOS, 2008). O MT3DMS atribui valor máximo de 1,0 ao número de Courant para considerar que houve convergência dos resultados (ZHENG; WANG, 1999).

Além do refinamento da malha do *grid*, o método de interpolação adotado pelo modelo também influencia na qualidade da simulação e, por consequência, na difusão numérica do modelo. Segundo Marchi (1993), caso o tipo de função de interpolação adotada seja diferente do tipo de função da solução analítica, será observada dispersão numérica. Por exemplo, Se função analítica for do tipo senoidal, e se a solução numérica

for obtida através de qualquer função de interpolação que não seja uma senoide, será observada difusão numérica.

2.4 MODELOS NUMÉRICOS OBJETOS DE ESTUDO

Os modelos numéricos aqui descritos, e objetos de estudo deste trabalho, são: SCBR, MODFLOW (em inglês, *Modular Three-Dimensional Finite-Difference Flow Model*) e MT3DMS (em inglês, *Modular 3-Dimensional Transport Multi-Species*).

2.4.1 Modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco)

O modelo matemático SCBR, com a intensificação do seu emprego em estudos ambientais da Petrobras, estabelece-se como uma nova ferramenta no gerenciamento de áreas contaminadas, possibilitando ao usuário a avaliação e simulação de processos inerentes às etapas de gerenciamento (CORSEUIL *et al.*, 2006).

O modelo numérico SCBR foi concebido e desenvolvido pela UFSC, pela Petrobras e pela empresa de base tecnológica Engineering Simulation and Scientific Software (ESSS). Além disso, foi motivado por estudos de campo e de laboratório, realizados pela UFSC nas áreas experimentais da Fazenda Ressacada (CORSEUIL *et al.*, 2006).

Inicialmente, o SCBR foi desenvolvido para avaliar os impactos na água subterrânea de eventuais derramamentos de combustíveis, incluindo o etanol. A partir de novas demandas da Petrobras, o software evoluiu para uma ferramenta de apoio à tomada de decisão em ações preventivas e no gerenciamento ambiental de áreas contaminadas (CORSEUIL *et al.*, 2006).

Atualmente, além da simulação do fluxo e do transporte de contaminantes na zona saturada (2-D horizontal) e não saturada (1-D vertical), o SCBR permite: realização de planos de amostragens de solos e águas subterrâneas; avaliação de risco à saúde humana com a geração de mapas de risco; determinação de estimativas de cubagem de solo; simulação de técnicas de remediação de aquíferos; e avaliação de cenários acidentais de forma preventiva. No caso de contaminações por derramamentos de petróleo e derivados, o SCBR pode considerar a interferência do etanol sobre a biodegradação e a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo (UFSC, 2015).

O modelo de fluxo da água subterrânea implementado no SCBR é conhecido como equação de Boussinesq (CORSEUIL *et al.*, 2006). O modelo é bidimensional e válido para aquíferos não confinados. A equação de Boussinesq é obtida através da integração da equação

tridimensional de fluxo sobre a dimensão vertical do aquífero, conforme apresentado na Equação (13).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (q_z + I) + F = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (13)$$

Em que:

k_x e k_y são componentes principais do tensor de condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas x e y , respectivamente;

q_z é o módulo do fluxo subterrâneo, na direção de z , que atravessa a base do aquífero, representando o ganho ou perda de água através da interface com a camada confinante inferior;

I é a recarga através da superfície superior da ZS do meio;

S_s é o armazenamento específico;

W representa o termo fonte (positivo) ou sumidouro (negativo) de água.

No SCBR, é assumido que os contaminantes dissolvidos na água subterrânea têm o seu comportamento influenciado pelos seguintes mecanismos de transporte e transformação: a) advecção, b) dispersão, c) sorção e a d) biodegradação. Os processos supracitados são simulados no SCBR a partir da solução da Equação (14).

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C v_i)}{\partial x_i} \right] - \lambda \rho C + \frac{q \rho_b C}{n_e \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (14)$$

Em que:

ρ_b é a densidade aparente do aquífero;

C é a concentração do contaminante;

t é o tempo;

R é o coeficiente de retardo;

D_{ij} é o tensor de dispersão hidrodinâmica;

λ é o coeficiente de decaimento do contaminante;

v é a velocidade da água subterrânea;

q é o fluxo volumétrico;

n_e é a porosidade efetiva;

x e y são os eixos coordenados.

Para a resolução da equação de transporte de solutos, o SCBR utiliza o esquema TVD, do inglês, *total-variation diminishing*. O método TVD tem o potencial de reduzir a dispersão e a oscilação numérica (ZHENG; WANG, 1999). O método TVD implementado no SCBR

utiliza termos explícitos para resolução das equações. Para esquemas de solução explícitos, é importante utilizar limitadores de passo temporal para reduzir as instabilidades numéricas (Condição de Courant inferior a um) (CHAPRA; CANALE, 2006). Em formulações totalmente implícitas, consegue-se normalmente utilizar número de Courant superiores à unidade.

O SCBR utiliza a condição de Peclet para redução da instabilidade numérica do método TVD, conforme Equação (11).

O SCBR possui modelo de fonte na zona não saturada (ZNS). As equações de transporte são resolvidas utilizando-se soluções analíticas unidimensionais (1-D) de transporte advectivo e dispersivo de solutos (item 3.2.5). Esse modelo considera os seguintes processos de transporte e transformação: a) fonte finita (mistura completa), b) volatilização e transporte do vapor a partir da fonte para a superfície do solo, c) lixiviação, d) transporte advectivo e dispersivo da fase dissolvida, e) sorção e f) decaimento de primeira ordem no lixiviado. O modelo de fonte na ZNS pode considerar, ainda, a presença de lentes, ou seja, camadas (*layers*) de solo com características distintas.

Para simulações na zona saturada, o modelo SCBR possui dois modelos de fonte de contaminação: lei de Raoult e concentração medida.

O modelo de fonte de acordo com a Lei de Raoult (Equação (15)) considera a fração molar do composto, caso se simule na fonte um composto que seja uma mistura de hidrocarbonetos e também a solubilidade do composto em água.

$$C = X.S \quad (15)$$

Em que:

C é a concentração do composto em fase aquosa;

X é a fração molar do composto na mistura de hidrocarbonetos;

S é a solubilidade do composto puro em água.

Conforme consta no manual do SCBR, quando o usuário seleciona “concentração medida”, a concentração é fixa por todo o tempo de simulação, até que o componente se esgote na fonte. Nesse processo, ocorre a transferência de massa da fonte de contaminação para o volume de controle abaixo dela. Considera-se que a fonte (zona saturada) transfere massa para a zona de mistura (ZM) no início de cada passo temporal. É transferida massa o suficiente para “completar” a concentração da célula que está abaixo da fonte. A ZM representa a espessura vertical da ZM da pluma de contaminante. Considerando-se que o SCBR é um modelo de simulação bidimensional, assume-se que a

espessura da ZM é constante ao longo da pluma. O cálculo de massa transferida acontece conforme apresentado nas Equações (16) a (18).

$$\Delta m_{fonte} = (C_{fonte} - C_p^0) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot H \cdot n_e \quad (16)$$

$$\Delta V_{fonte} = \frac{\Delta m_{fonte}}{\rho} \quad (17)$$

$$V_{fonte} = V_{fonte}^0 - \Delta V_{fonte} \quad (18)$$

Em que:

Δm_{fonte} é a variação de massa na fonte (kg);

C_{fonte} é a concentração medida atribuída à fonte;

C_p^0 é a concentração no volume de controle abaixo da fonte, denominada zona de mistura (obtida apenas pelo transporte do passo de tempo anterior);

Δx e Δy são as dimensões do volume de controle;

H é a altura da zona de mistura;

n_e é a porosidade efetiva;

ΔV_{fonte} é a variação de volume de contaminante na fonte;

ρ é o peso específico do contaminante;

V_{fonte} é o volume de contaminante na fonte no passo de tempo atual;

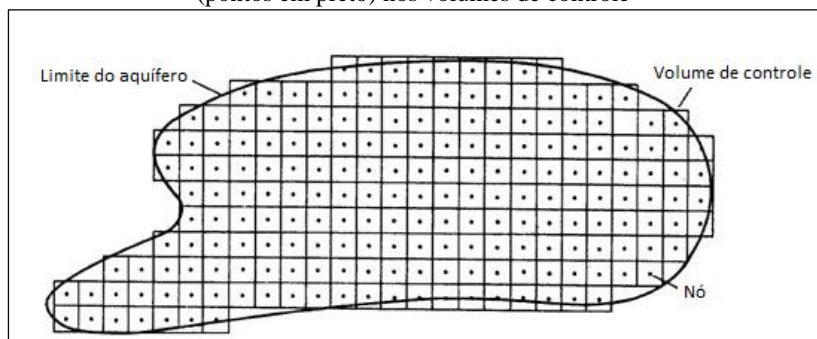
V_{fonte}^0 é o volume da fonte no passo de tempo anterior.

Conforme consta na Equação (16), a concentração medida atribuída se refere à concentração do soluto na fonte de contaminação, que é diferente da concentração que efetivamente ocupará o volume de controle da ZM no passo de tempo posterior. A concentração que ocupará o volume de controle da ZM é resolvida no SCBR por meio da solução de um sistema linear das equações de transporte e transformação.

2.4.2 MODFLOW

O MODFLOW é um modelo tridimensional que resolve numericamente a equação de fluxo subterrâneo em meio poroso pelo método das diferenças finitas com bloco de nó centrado (Figura 7). A equação de fluxo subterrâneo utilizada no MODFLOW (HARBAUGH *et al.*, 2000) é a Equação (13). O modelo calcula o fluxo subterrâneo em estado estacionário ou regime transiente; quando em estado estacionário, o termo de armazenamento na Equação (13), S_s , é atribuído o valor de zero.

Figura 7 – Domínio de simulação com volumes de controle e nós centrados (pontos em preto) nos volumes de controle



Fonte: Adaptada de Harbaugh (2005)

No MODFLOW, as camadas da zona saturada podem ser simuladas como confinadas, semiconfinadas ou livres. O modelo admite, ainda, as condições de contorno de primeiro tipo com carga hidráulica especificada, por exemplo, quando o intuito for representar uma lagoa com nível de água constante; de segundo tipo com fluxo especificado, por exemplo, quando se quiser representar uma barreira geológica (fluxo nulo); e de terceiro tipo, com fluxo dependente da carga hidráulica.

O modelo permite, inclusive, a inserção de uma série de elementos, naturais e artificiais, que interagem com o aquífero e, por consequência, têm o potencial de interferir no fluxo subterrâneo. Dentre esses elementos, cabe destacar: rios, lagos, poços de bombeamento, precipitação e drenos.

2.4.3MT3DMS

O pacote MT3D e sua versão posterior, MT3DMS, do MODFLOW, são modelos 3-D de transporte de massa, que simulam os processos de advecção, dispersão, adsorção e reações químicas de poluentes em sistemas hidrogeológicos. O MT3D usa uma abordagem mista Euleriana-Lagrangiana para resolver as equações de transporte. Já o MT3DMS possui, além da abordagem supracitada, a abordagem Euleriana pelo método TVD para resolução da equação de transporte advectivo. A utilização conjunta desses métodos permite eliminar quase por completo os erros de dispersão numérica (ZHENG; WANG, 1999).

O MT3DMS é implementado com uma formulação *dual-domain* para simular o transporte de massa. Nessa formulação, o meio poroso é consistido de dois domínios distintos, um domínio considerado móvel, no qual o transporte é predominantemente por advecção, e um domínio imóvel, em que o transporte é predominantemente por difusão molecular.

Essa formulação permite estabelecer duas porosidades para caracterizar cada volume de controle do meio poroso: uma para o domínio móvel e outra para o domínio imóvel. A troca entre os domínios móvel e imóvel é especificada por um coeficiente de transferência de massa. A formulação *dual-domain* é apropriada para modelar o transporte em meios fraturados ou meios porosos extremamente heterogêneos (ZHENG; WANG, 1999).

O MT3DMS pode ser usado para simular as concentrações de contaminantes solúveis em águas subterrâneas, considerando os processos de advecção, dispersão, difusão, sorção e reação de cinética de primeira ordem, que pode ser associada à biodegradação ou decaimento radioativo do composto. A Equação (19) representa a equação básica de transporte e transformação de contaminantes utilizada pelo MT3DMS, em 3-D, para um composto químico k , considerando regime transiente.

$$\frac{\partial(n_e C^a)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_e D_{ij} \frac{\partial C^a}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (n_e v_i C^a) + q_s C_s^a + \Sigma RQ \quad (19)$$

Em que:

n_e é a porosidade efetiva;

C^k é a concentração dissolvida da espécie “a”;

t é o tempo;

$x_{i,j}$ é a distância em relação à fonte de contaminação ao longo do eixo x ;

$D_{i,j}$ é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica;

v é velocidade intersticial;

q é o fluxo volumétrico;

C_s^a é a concentração da espécie “a” na fonte ou sumidouro;

RQ é o termo das reações químicas (incluído o processo de sorção).

O MT3DMS possibilita ao usuário a seleção de quatro tipos de sorção, três em equilíbrio (isoterma linear de Henry, não linear de Freundlich e não linear de Langmuir) e uma sem equilíbrio entre contaminante em fase dissolvida e fase livre (ZHENG; WANG, 1999).

2.4.4 Funcionalidades dos modelos objetos de estudo

A Tabela 1 apresenta as principais funcionalidades dos modelos SCBR, MODFLOW e MT3DMS, associadas aos processos de fluxo subterrâneo e transporte e transformação de contaminantes.

Cabe destacar que o SCBR integra no modelo os processos de fluxo subterrâneo e transporte e transformação de contaminantes. Já o MODFLOW (fluxo subterrâneo) e o MT3MS (transporte e transformação

de contaminantes) são modelos distintos, os quais necessitam de um modelo complementar ou visualizador, por exemplo, Groundwater Vistas (ESI, 2011), para poder executar de forma integrada ambos os processos.

No tocante ao fluxo subterrâneo, o MODFLOW possibilita ao usuário rodar o modelo em estado estacionário ou regime transiente, no qual o fluxo varia em função do tempo de simulação (HARBAUGH *et al.*, 2000). Além disso, possibilita rodar o fluxo em aquífero confinado, semi-confinado e livre; o SCBR, por sua vez, apenas em aquífero livre (pressão do aquífero igual à pressão atmosférica) (UFSC, 2015).

Ambos os modelos possuem processos semelhantes de transporte e transformação de contaminantes, baseados na equação governamental (Equação (19)). Entretanto, o MT3DMS possui a vantagem de fornecer ao usuário quatro tipos distintos de modelo de sorção (ZHENG; WANG, 1999), enquanto o SCBR possui apenas a sorção por isoterma linear (UFSC, 2015).

No tocante ao método de resolução numérica dos processos de transporte e transformação, o SCBR possui apenas o método TVD para resolução do processo advectivo, enquanto que o MT3DMS possibilita ao usuário quatro métodos: TVD, *Method of characteristics* (MOC), *Modified method of characteristics* (MMOC) e *Hybrid method of characteristics* (HMOC) (ZHENG; WANG, 1999).

Ambos os modelos permitem simulações da zona saturada e não saturada, entretanto, o MT3DMS é um modelo tridimensional; o SCBR, bidimensional.

A grande vantagem do SCBR em relação ao MODFLOW e ao MT3DMS é a pluralidade de implementação nas etapas do gerenciamento de áreas contaminadas. O SCBR permite que, com uma única ferramenta, sejam atendidas as demandas dos órgãos fiscalizadores desde a simulação do risco à saúde humana, amostragem de solo e água subterrânea, cubagem, até a simulação de distintas tecnologias de remediação, funcionalidades não existentes nos outros modelos.

Tabela 1 – Análise comparativa das funcionalidades dos modelos objetos de estudo

Funcionalidade		Modelo		
		SCBR	MODFLOW + MT3DMS	
Fluxo subterrâneo	Estado estacionário	X	X	
	Regime transiente ¹		X	
Tipo de aquífero	Confinado		X	
	Semi-confinado		X	
	Livre	X	X	
Processos de transporte e transformação	Advecção	X	X	
	Dispersão	X	X	
	Sorção em equilíbrio	Isoterma linear	X	X
		Não linear de Freundlich		X
	Sorção sem equilíbrio entre contaminante em fase dissolvida e adsorvida	não-linear de Langmuir		X
		Biodegradação (cinética de primeira ordem)	X	X
Método numérico para resolução do transporte advectivo	TVD	X	X	
	<i>Method of characteristics</i> (MOC)		X	
	<i>Modified method of characteristics</i> (MMOC)		X	
	<i>Hybrid method of characteristics</i> (HMOC)		X	
Simulação	Zona não saturada	X	X	
	Zona saturada	1-D	X	X
		2-D	X	X
		3-D		X
Plano de amostragem de solo e água subterrânea		X		
Avaliação de risco à saúde humana		X		

Funcionalidade		SCBR	Modelo MODFLOW + MT3DMS
Tecnologias de remediação	Barreiras	X	X
	Bombeamento	X	X
	Atenuação Natural Monitorada	X	
	Biorremediação	X	X
	Cubagem de solo	X	

¹ O SCBR possui a funcionalidade "Nova Intervenção", a qual permite alterações no domínio de simulação em um determinado passo temporal, por exemplo, alterações no regime do fluxo.

Fonte: Harbaugh *et al.* (2000), UFSC (2015), Zheng e Wang (1999)

2.5 ESTUDOS DE ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MODELOS MATEMÁTICOS DE FLUXO SUBTERRÂNEO E TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES

Neste tópico são apresentados estudos de análise comparativa entre modelos utilizados na construção metodológica deste trabalho. Os estudos apresentados são: Beljin e Van der Heijde (1989); Cha, Simpkin e Borden (2011), Holder, Bedient e Dawson (2000), Yoshinari, Teramoto e Chang (2015) e Zheng e Wang (1999).

Beljin e Van der Heijde (1989) apresentam uma metodologia de verificação e validação para auxiliar no desenvolvimento de modelos matemáticos. Para ilustrar a metodologia proposta, três modelos numéricos de transporte de solutos com soluções matemáticas distintas foram avaliados: SEFTRAN (HUYAKORN *et al.*, 1984); MOC (KONIKOW; BREDEHOEFT, 1978); e RANDOM WALK (PRICKETT; NAYMIK; LONNQUIST, 1981). Foi proposto um conjunto de cinco testes com enfoque, em cada um deles, de avaliação com dados de entrada específicos e formulações matemáticas. Os resultados simulados pelos modelos numéricos foram comparados com soluções analíticas para verificar a acurácia das soluções. Os cinco testes (*cases*) propostos no estudo foram:

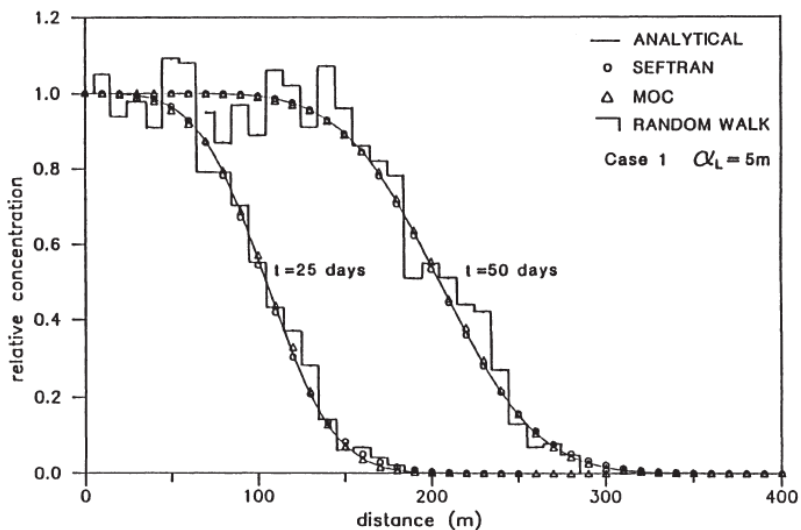
1. Transporte de soluto conservativo em uma coluna (1-D) de meio poroso semi-infinita, considerando condições de contorno de primeiro tipo (Dirichlet);
2. Transporte de soluto não conservativo em uma coluna (1-D) de meio poroso semi-infinita, considerando condições de contorno de terceiro tipo (Cauchy);
3. Transporte de soluto em duas dimensões para uma fonte de contaminante contínua, considerando fluxo subterrâneo homogêneo;
4. Transporte de soluto em duas dimensões para uma fonte de contaminante instantânea (tipo pulso), considerando fluxo subterrâneo homogêneo;
5. Transporte de soluto considerando fluxo radial criado por um poço de injeção de soluto.

Para cada um dos testes, foram atribuídos distintos valores de dispersividade longitudinal, fator de retardo (sorção) do contaminante, tempo de simulação e discretização do *grid* de simulação, possibilitando a análise comparativa entre os modelos. A Figura 8 apresenta a análise

comparativa gráfica proposta por Beljin e Van der Heijde (1989) para o Teste 1.

Os resultados do artigo ilustram a importância de uma discretização espacial e temporal adequada para se obter uma solução numérica precisa. Os resultados da simulação entre os modelos indicaram que, pela possibilidade de melhor discretização, o método dos elementos finitos embutido no código da SEFTRAN é superior, em termos de precisão, às MOC e RANDOM WALK. No entanto, em situações de campo, os detalhes na discretização exigida muitas vezes não são justificáveis economicamente, portanto, os dois últimos modelos são preferíveis.

Figura 8 – Comparação gráfica entre a solução analítica e os modelos numéricos para o Teste 1

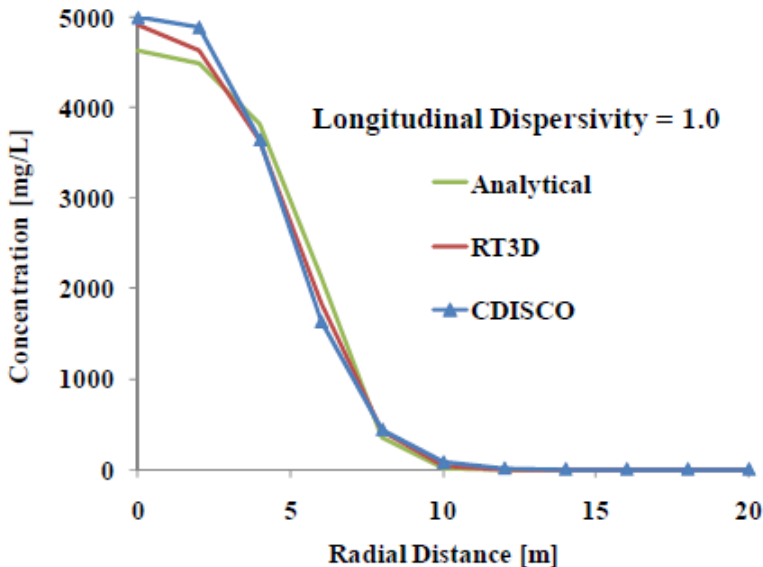


Fonte: Beljin e Van der Heijde (1989)

Cha, Simpkin e Borden (2011) realizaram a validação do modelo de oxidação química CDISCO a partir da análise comparativa dos resultados das simulações do CDISCO com o modelo numérico RT3D (CLEMENT, 1997) e a solução analítica desenvolvida por Gelhar e Collins (1971). Foi avaliada a dispersividade do oxidante em um aquífero, simulado em 2-D, considerando somente o processo de transporte do oxidante no meio (processos não reativos). A análise comparativa foi realizada entre o CDISCO, RT3D e a solução analítica. Foi elaborado um modelo conceitual teórico para a comparação. Foi avaliada a

concentração do soluto (MnO_4^-) em diferentes distâncias em relação ao ponto de injeção do soluto, para valores de dispersividade longitudinal entre 0,1 e 1. Os modelos CDISCO e RTD3D apresentaram valores correspondentes de concentração, enquanto a solução analítica apresentou maiores discrepâncias (Figura 9).

Figura 9 – Análise comparativa 1, realizada por Cha, Simpkin e Borden (2011) para valor de dispersividade longitudinal igual a 1



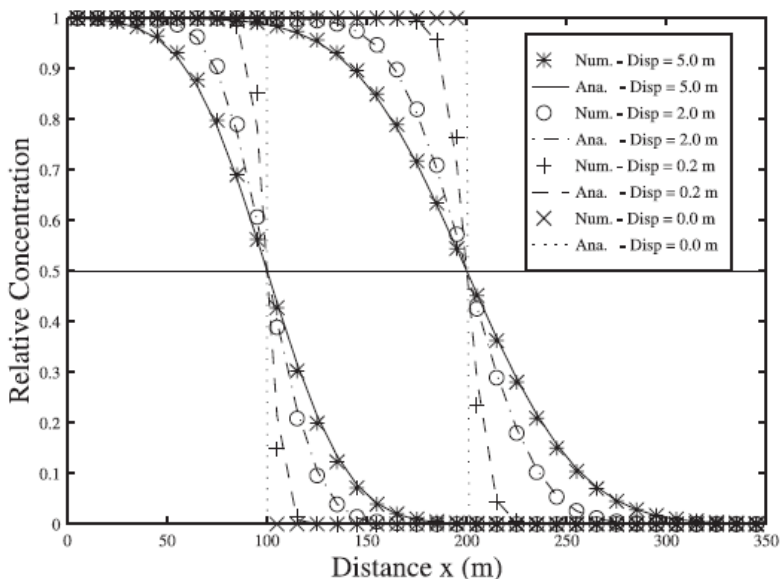
Fonte: ESTCP (2010)

No estudo de Holder, Bedient e Dawson (2000), o modelo numérico FLOTRAN, como parte do seu processo de desenvolvimento, foi testado e comparado com soluções analíticas e numéricas de fluxo subterrâneo e de transporte e transformação de contaminantes. O FLOTRAN foi comparado com soluções analíticas 1-D e 2-D, uma solução de fonte horizontal 3-D, duas soluções semianalíticas radiais e dois modelos numéricos, o BIOPLUME II e o MT3D.

Na simulação do transporte 1-D (Figura 10), em uma coluna semi-infinita com fonte de concentração infinita como condição de contorno, o modelo SEFTRAN foi comparado com soluções analíticas para o transporte advectivo-dispersivo. Nesse teste, foram criados quatro cenários, para cada um foram estabelecidas distintas características para o domínio de simulação, como porosidade efetiva, condutividade hidráulica e dispersividade longitudinal. A análise comparativa dos

resultados, entre o FLOTRAN e os modelos analíticos, foi realizada a partir do cálculo do erro absoluto médio, que é a média dos erros entre a concentração do FLOTRAN e dos modelos analíticos por volume de controle do domínio de simulação. O FLOTRAN apresentou erro absoluto médio entre 0,16% e 0,92%, valores considerados adequados pelos autores.

Figura 10 – Resultados do teste 1-D entre o modelo FLOTRAN e as soluções analíticas advectivo-dispersivas para distintos valores de dispersividade longitudinal e dois distintos tempos de simulação (25 e 50 dias)



Fonte: Holder, Bedient e Dawson (2000)

Yoshinari, Teramoto e Chang (2015) investigaram o erro da solução de transporte de Domenico (1987) em seis casos reais de contaminação a partir da comparação com a solução de Wexler (1992). Para cada caso, foram atribuídos distintos cenários hidrogeológicos com parâmetros de transporte distintos. Foram analisados diferentes valores de dispersividade (longitudinal e transversal), porosidade efetiva, gradiente hidráulico, condutividade hidráulica, coeficiente de cinética de decaimento do contaminante, concentração do contaminante e dimensões da fonte de contaminação.

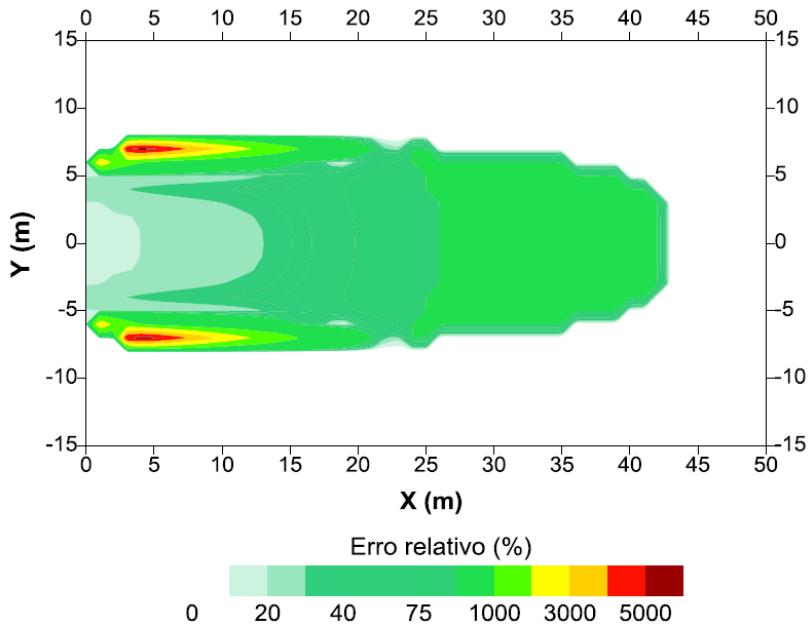
A análise comparativa entre os resultados foi realizada por meio do cálculo do erro relativo (Figura 11) entre as concentrações calculadas

pelos modelos de Domenico e de Wexler. Foi realizada também análise de sensibilidade, considerando a variação de valor de cada parâmetro de entrada nos modelos.

Os resultados da análise de sensibilidade demonstraram que os parâmetros que mais influenciam nas diferenças de concentração entre os modelos são a dispersividade longitudinal, a condutividade hidráulica e as dimensões da fonte.

Os resultados também indicam que a diferença entre as distâncias alcançadas pelas plumas do modelo de Domenico (1987) e o de Wexler (1992) é de, no máximo, 2,0 m de distância, sendo que o Domenico (1987) é sempre menos conservador, ou seja, indica que uma determinada concentração é atingida em uma distância menor que a de Wexler (1992).

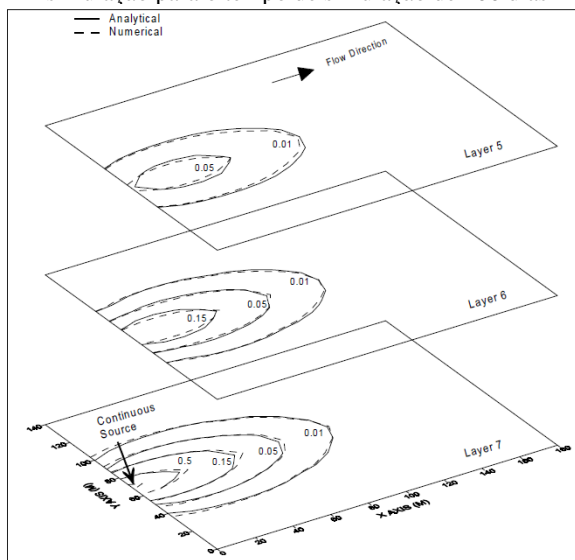
Figura 11 – Mapa com a distribuição do erro relativo para um dos testes propostos por Yoshinari, Teramoto e Chang (2015)



Fonte: Yoshinari, Teramoto e Chang (2015)

Zheng e Wang (1999) realizaram um conjunto de testes para verificar a acurácia e a performance do modelo MT3DMS. Os testes consideraram domínios de simulação em 1, 2 e 3 dimensões, distintos modelos de fonte (contínua, pontual) e de fluxo subterrâneo (e.g. diagonal e radial). O Teste “Three-Dimensional Transport in a Uniform Flow Field” comparou o MT3DMS com o modelo analítico de Hunt (1978) em um domínio de simulação 3-D, considerando fluxo subterrâneo constante (estado estacionário) e fonte pontual. O domínio de simulação foi configurado com 21 colunas, 15 linhas e 8 camadas. A fonte pontual foi posicionada na coluna 3, linha 8 e camada 7. O tempo de simulação estabelecido foi de 100 dias. O número de Peclet atribuído ao modelo foi a unidade (1). Os resultados (Figura 12) apresentam as plumas de concentração simuladas pelo MT3DMS e o modelo analítico de Hunt (1978) para 3 distintas camadas (*layers*) do domínio de simulação para o tempo de simulação de cem dias. Os resultados indicam a acurácia dos resultados do modelo MT3DMS com o modelo analítico.

Figura 12 – Plumagens de concentração simuladas pelo MT3DMS e o modelo analítico de Hunt (1978) para três distintas camadas (*layers*) do domínio de simulação para o tempo de simulação de 100 dias



Fonte: Zheng e Wang (1999)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho consistiu na concepção do modelo genérico e nos testes realizados para avaliação do modelo SCBR. Inicialmente, foi concebido o modelo genérico para implementação nos modelos analíticos e numéricos, propiciando a análise comparativa deles com o modelo SCBR. Após a implementação do modelo genérico, foram então realizados testes para comparação dos resultados entre os modelos. A metodologia de construção do modelo genérico é apresentada no Tópico 3.1. Os testes realizados estão descritos no Tópico 3.2.

3.1 MODELO GENÉRICO

Foram estabelecidas, como condições mínimas na definição do modelo genérico, as condições de Courant e Peclet atribuídas por Daus, Frind e Sudicky (1985) (Equações (20) e (21)) e dimensões do volume de controle do domínio de simulação (DM) de 1 m x 1 m.

$$Cr = \frac{v \cdot \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (20)$$

$$Pe = \frac{v \cdot \Delta x}{D_L} \leq 2 \quad (21)$$

Em que:

v é a velocidade intersticial no fluxo subterrâneo;

Δt é o passo temporal;

Δx é a dimensão da malha de simulação;

D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

Estabelecidas as condições iniciais, foram atribuídas, ao modelo genérico, as características apresentadas nos Tópicos 3.1.1 e 3.1.2. Aos parâmetros não apresentados nos tópicos supracitados e necessários às simulações foram atribuídos valores default dos modelos objetos de estudo ou estabelecidas hipóteses com base na revisão bibliográfica e na avaliação crítica do autor.

3.1.1 Parâmetros hidrogeológicos e do fluxo subterrâneo

Foi considerada a hipótese de aquífero arenoso e com baixo valor de dispersividade longitudinal (SRINIVASAN; CLEMENT; LEF, 2007; YOSHINARI; TERAMOTO; CHANG, 2015), visando garantir as condições de Pecllet e Courant e reduzir a dispersão numérica (CHAPRA; CANALE, 2006). O valor de dispersividade longitudinal foi assumido com base nos levantamentos realizados por Gelhar, Welty e Rehfeldt (1992, apud DEVLIN *et al.* 2012). Para a dispersividade transversal α_y , foi adotado 10% do valor da dispersividade longitudinal, conforme atribuído por Devlin *et al.* (2012) e Wiedermeier *et al.* (1999).

Os parâmetros de caracterização hidrogeológica do aquífero e seus respectivos valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros físicos do solo e a condutividade hidráulica obtidos nos estudos ambientais

Parâmetro	Valor
Espessura do aquífero - H (m)	25
Condutividade hidráulica - K (m.d ⁻¹)	1,50
Porosidade efetiva - n_e (-)	0,30
Densidade do solo - ρ_b (kg.m ⁻³)	1.700
Dispersividade longitudinal - α_L (m)	1,0
Dispersividade transversal - α_T (m)	0,1

Fonte: O autor (2018)

O aquífero foi considerado livre, sem processo de recarga e com escoamento se desenvolvendo em regime permanente (estado estacionário).

Foram estabelecidas condições de contorno de primeiro tipo (Dirichlet) nas fronteiras leste e oeste do domínio de simulação: na frente oeste, carga hidráulica (h_0) constante de 1 metro; na fronteira leste, carga hidráulica (h_L) de 0 metro. No modelo SCBR, a condição de carga hidráulica constante nas fronteiras foi garantida por meio da aplicação da ferramenta “lagos”. Essa ferramenta prescreve a carga hidráulica do corpo d’água no volume de controle, no qual o corpo d’água está posicionado.

Além da condição de contorno prescrita por essa ferramenta, também foram inseridos quatro pontos de monitoramento (PM) nas fronteiras do domínio de simulação, com valores de carga hidráulica constante (Tabela 3).

Tabela 3 – Pontos de monitoramento (PM) com seus respectivos valores de carga hidráulica estabelecidos no modelo SCBR

Ponto de monitoramento	Carga hidráulica (m)
PM-1	1
PM-2	1
PM-3	0
PM-4	1,00E-09*

Obs.: Decorrente do método de interpolação por krigagem, o SCBR necessita de, no mínimo, 3 (três) pontos de análise com valores diferentes de carga hidráulica para simular o mapa potenciométrico (UFSC, 2015). Logo, foi atribuído um valor de carga hidráulica tendendo a zero para o PM-4.

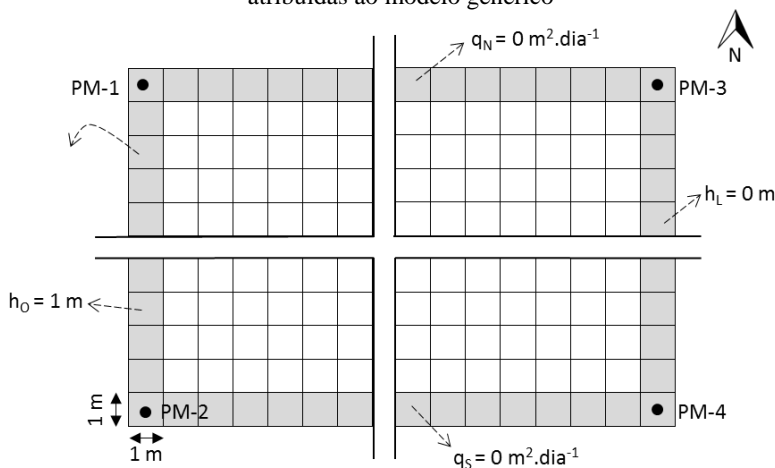
Fonte: O autor (2018)

Nas fronteiras norte e sul do domínio de simulação, foi estabelecida condição de contorno do segundo tipo (Neumann) com fluxo nulo ($q = 0 \text{ m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$). Tal condição foi estabelecida de modo a garantir fluxo subterrâneo somente na direção leste-oeste do domínio de simulação, portanto, fluxo unidimensional. Para estabelecer fluxo nulo nas fronteiras norte e sul do domínio de simulação do SCBR, foi atribuída a ferramenta “Obstáculos Lineares” nas respectivas fronteiras. Tal ferramenta anula os valores de condutividade hidráulica nos volumes de controle nos quais ela se encontra, emulando o efeito de derivada nula da carga em relação à dimensão y .

Além disso, as condições de contorno foram executadas tendo como premissa que os volumes de controle da fronteira atuarão como volumes de controle fictícios (MALISKA, 2004), portanto, estarão presentes apenas como condição de contorno no aquífero. Dessa forma, serão consideradas apenas as células internas do domínio de simulação para a análise comparativa entre os modelos.

As características do domínio de simulação, assim como as condições de contorno estabelecidas, são apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Características do domínio de simulação e condições de contorno atribuídas ao modelo genérico



Fonte: O autor (2018)

3.1.2 Transporte e transformação dos contaminantes

Para a simulação do transporte e transformação de contaminantes, o tempo de simulação estabelecido foi de 12 meses (1 ano).

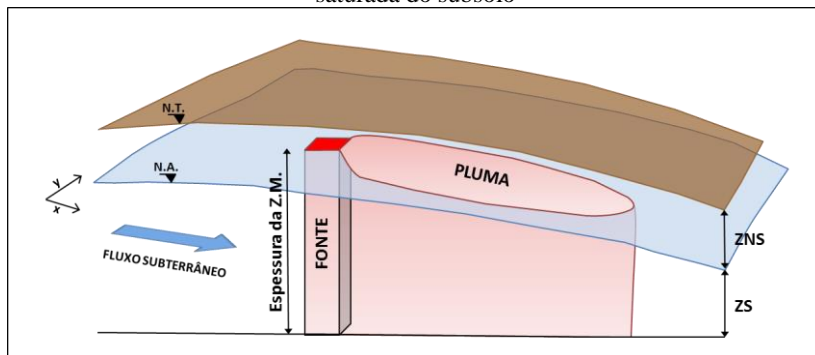
A fonte de contaminação foi posicionada na zona saturada (ZS) do subsolo (Figura 14), portanto, serão desconsiderados os processos de transformação de contaminantes na zona não saturada (ZNS), por exemplo, volatilização e lixiviação e sua migração até a ZS. A simulação com a fonte na ZS (em contato direto com o lençol freático) simula o caso mais conservador, no qual o contaminante se localiza diretamente na interface com o nível do lençol, migrando mais rapidamente para a água subterrânea e sem perda de massa de contaminante através dos processos de transporte e transformação supracitados que ocorrem na ZNS. Para a compatibilização do cálculo do balanço de massa entre os modelos, foi assumida a hipótese que a espessura da zona de mistura (ZM) da pluma¹ de contaminação é semelhante à espessura da ZS.

As dimensões da fonte de contaminação foram estabelecidas de modo a estar limitada a um volume de controle nos modelos numéricos.

¹ A zona de mistura representa a espessura vertical da zona de mistura da pluma, portanto, a espessura da pluma de contaminação.

Foi assumida a hipótese de fonte infinita com concentração de contaminante constante de 1 mg. L^{-1} ao longo do tempo de simulação. Análogo ao modelo genérico proposto, no SCBR foi utilizado o modelo de fonte de concentração medida em água subterrânea (Tópico 2.4.1) e estabelecido como volume da fonte 1.000 L, garantindo, assim, fonte com concentração infinita (não esgotamento).

Figura 14 – Modelo conceitual da fonte de contaminação localizada na zona saturada do subsolo



Fonte: O autor (2018)

Decorrente do elevado potencial migratório em fase dissolvida, do potencial carcinogênico à saúde humana e do histórico de ocorrência em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo (ATSDR, 2001; ATSDR, 2007; SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2003; USEPA, 2002), o benzeno foi selecionado como substância química de interesse do estudo. Os parâmetros físico-químicos atribuídos ao benzeno neste estudo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos atribuídos ao benzeno

Parâmetro	Valor
Massa específica (g.cm^{-3})	0,876 ¹
Peso molecular (g.mol^{-1})	78,11 ²
Coefficiente de decaimento (ano^{-1})	0,50 ³

Fonte: ^{1,2}USEPA (2018); ³Borden *et al.* (1997)

3.2 ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS

A metodologia de análise comparativa está baseada nos estudos realizados por Beljin e Van der Heijde (1989); Cha, Simpkin e Borden (2011); Diersch (2014); Holder, Bedient e Dawson (2000); LNCC (2008);

Wallis *et al.* (2013); Yoshinari, Teramoto e Chang (2015); e Zheng e Wang (1999). A análise comparativa foi realizada a partir de um conjunto de testes quantitativos que avaliaram os modelos de fluxo subterrâneo e de transporte e transformação de contaminantes implementados no modelo SCBR (versão 3.14.0) e compararam com os resultados de outros modelos matemáticos.

Para os testes de fluxo subterrâneo, o modelo SCBR foi comparado com as equações analíticas de Dupuit, com a velocidade intersticial a partir da equação de Darcy (FETTER, 2000), e com o modelo numérico MODFLOW 2000 (HARBAUGH *et al.*, 2000). Nos testes de transporte e transformação de contaminantes, o modelo SCBR foi comparado com as equações analíticas de Ogata e Banks (1961), Bear (1972) e Domenico (1987) e com o modelo numérico MT3DMS versão 5.3 (ZHENG; WANG, 1999). As simulações com os modelos numéricos MODFLOW e MT3DMS foram realizadas a partir da interface gráfica Groundwater Vistas (GWVistas), versão 6 (ESI, 2011). O descritivo resumido dos testes realizados é apresentado na Tabela 5. O detalhamento dos testes, considerando a metodologia e hipóteses assumidas, é apresentado nos Tópicos 3.2.1 a 3.2.7.

Tabela 5 – Características gerais dos testes realizados

Teste	Avaliação	Parâmetros/ processos	Modelos/Equações	Dimensões do DM (x, y)¹ [m]
1	Fluxo subterrâneo	Potencial hidráulico e velocidade intersticial	SCBR, Modflow e Equação de Dupuit	150 x 40
2	Discretização do domínio de simulação	Advecção	SCBR, MT3DMS e Eq. Advectivo	150 x 1 1500 x 1
3	Dispersão hidrodinâmica	Advecção e dispersão longitudinal	SCBR, MT3DMS e Ogata e Banks (1961)	150 x 1
4	Concentração em função do tempo de simulação e distância da fonte	Advecção, dispersão longitudinal e biodegradação	SCBR, MT3DMS e Bear (1972)	150 x 1
5	Geometria da pluma com transporte	Advecção, dispersão longitudinal e dispersão transversal	SCBR, MT3DMS e Domenico (1987)	150 x 40
6	Geometria da pluma com transporte e transformação	Advecção, dispersão longitudinal, dispersão transversal, sorção e biodegradação	SCBR e MT3DMS	150 x 40
7	Balances de massa	Massa de contaminante no DM	Todos	150 x 1 150 x 40

¹Desconsiderados os volumes de controle fictícios

Fonte: O autor (2018)

3.2.1 Teste 1: Fluxo subterrâneo

Nesse teste, foi avaliado o fluxo subterrâneo simulado pelo modelo SCBR. Foi realizada a análise comparativa entre as saídas de resultados de potencial hidráulico e velocidade da água subterrânea dos modelos SCBR, MODFLOW e modelo analítico.

A solução analítica de potencial hidráulico utilizado foi a equação de Dupuit (FETTER, 2000). Foram assumidas as seguintes hipóteses: aquíferos não confinados, gradiente hidráulico igual à inclinação da superfície livre de escoamento e gradiente hidráulico constante em profundidade. A partir da equação de Darcy, estabelecendo as hipóteses supracitadas e assumindo estado estacionário e que não há processos de recarga do aquífero e evapotranspiração, é estabelecida a equação de Dupuit (Equação (22)).

$$h = \sqrt{h_1^2 - \frac{(h_1^2 - h_2^2)x}{l}} \quad (22)$$

Em que:

h é carga hidráulica na posição x ;

h_1 é a carga hidráulica na origem;

h_2 é a carga hidráulica na posição l ;

l é a distância da origem até o ponto h_2 .

A partir dos resultados de potencial hidráulico, foi calculada, então, a velocidade intersticial, a partir da Equação (3), para comparação com as velocidades simuladas pelo modelo SCBR.

A análise comparativa foi realizada a partir do cálculo da diferença percentual dos valores de potencial hidráulico e velocidade calculados pelo modelo SCBR e simulados pelo MODFLOW e os modelos analíticos, conforme apresentado na Equação (23).

$$P = \left(\frac{h_b - h_a}{h_a} \right) \times 100 \quad (23)$$

Em que:

P é a diferença percentual,

h_b é o valor da carga hidráulica/velocidade calculada pelo modelo analítico ou MODFLOW;

h_a é o valor da carga hidráulica/velocidade calculada pelo modelo SCBR.

3.2.2 Teste 2: Discretização do domínio de simulação para o transporte puramente advectivo unidimensional

Nesse teste, foi avaliado o transporte advectivo simulado pelo modelo SCBR, considerando dois níveis de refinamento da malha de simulação: $150i \times 1j$ e $1500i \times 1j$. A análise comparativa foi realizada entre as concentrações simuladas pelos modelos SCBR, MT3DMS e modelo analítico.

O modelo analítico utilizado corresponde à equação de transporte e transformação de contaminantes considerando apenas o transporte advectivo em uma dimensão, conforme apresentado na Equação (24).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (24)$$

Para condição inicial ($t = 0$): $C = C_0$; se $x \leq x_0$, a solução analítica é dada conforme apresentado na Equação (25).

$$C = C_0, \quad \text{se } x \leq x_0 + v_x t \quad (25)$$

Em que:

x é o comprimento do domínio de simulação,

v_x é a velocidade intersticial no fluxo subterrâneo,

C_0 é a concentração inicial do soluto.

Foram utilizadas as velocidades intersticiais calculadas para cada posição (x) do domínio de simulação, conforme apresentado no Tópico 3.2.1.

O domínio de simulação e o posicionamento da fonte de contaminação dos modelos SCBR e MT3DMS foram ajustados para possibilitar a análise comparativa com o modelo analítico puramente advectivo unidimensional. A fonte de contaminação foi posicionada no volume de controle adjacente à fronteira oeste do domínio de simulação.

Para a malha com 1500 volumes de controle no eixo x , o fator interno de tempo do SCBR foi ajustado para 4. O ajuste no fator interno de tempo foi realizado de modo a garantir as condições iniciais de Courant estabelecidas pelo modelo.

3.2.3 Teste 3: Dispersão hidrodinâmica na simulação do transporte advectivo e dispersivo longitudinal

Nesse teste, foi avaliado o transporte unidimensional advectivo e dispersivo longitudinal simulado pelo modelo SCBR. A análise comparativa foi realizada entre as concentrações simuladas pelos

modelos SCBR, MT3DMS e modelo analítico de Ogata e Banks (1961) para três valores de dispersividade longitudinal: 0,5 metro, 1,0 metro e 5,0 metros.

A solução analítica de Ogata e Banks (1961), disposta na Equação (26), resolve o transporte de um soluto em meio subterrâneo saturado, considerando os processos advectivo e dispersivo (OGATA; BANKS, 1961; HOLDER; BEDIENT; DAWSON, 2000). Foi assumida como condição inicial e de contorno a concentração do soluto constante ao longo do tempo e fluxo unidimensional.

$$C(x, t) = C_0 \times 0,5 \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{x}{\alpha_L} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x + vt}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right) \right\} \quad (26)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial do contaminante na fonte;

v é a velocidade no fluxo subterrâneo;

α_L é a dispersividade longitudinal;

t é o tempo de simulação;

x é a distância em relação à fonte de contaminação.

Consoante às condições de contorno e condições iniciais de concentração do modelo analítico de Ogata e Banks (1961), foram realizados ajustes no posicionamento da fonte de contaminação para possibilitar a análise comparativa com o modelo de Ogata e Banks (1961). A fonte de contaminação foi posicionada no volume de controle adjacente à fronteira oeste do domínio de simulação, análoga ao Teste 2.

Foi calculada a raiz do erro quadrático médio (REQM), do inglês, *root mean square error* (RMSE), conforme a Equação (27), para comparar as concentrações simuladas pelos modelos. O REQM foi quantificado entre as concentrações simuladas pelos modelos SCBR e MT3DMS ou o modelo analítico de Ogata e Banks (1961).

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{x=0}^n (C_{A,x} - C_{B,x})^2} \quad (27)$$

Em que:

REQM é a raiz do erro quadrático médio calculado entre os modelos;

n é o número de volumes de controle de análise da concentração;

$C_{A,x}$ é a concentração calculada pelo modelo “A” no volume de controle a x metros da fonte de contaminação;

$C_{B,x}$ é a concentração calculada pelo modelo “B” a x metros da fonte de contaminação.

3.2.4 Teste 4: Concentração em função do tempo de simulação e distância da fonte

Nesse teste, foi avaliado o modelo SCBR, considerando os processos de transporte: advecção, dispersão longitudinal e biodegradação. A análise comparativa foi realizada entre as concentrações simuladas pelos modelos SCBR, MT3DMS e pelo modelo analítico unidimensional de Bear (1972).

O modelo de Bear (1972) considera os processos de advecção, dispersão e biodegradação do contaminante com cinética de decaimento da concentração de primeira ordem. Foi assumida a hipótese do meio subterrâneo homogêneo e isotrópico, aquífero com dimensões semi-infinitas e estado estacionário. O modelo com dimensões semi-infinitas considera que as concentrações do soluto existentes estão longe das fronteiras do domínio, logo não são influenciadas pelas condições de contorno (WEXLER, 1992).

As condições iniciais e de contorno assumidas no modelo de Bear são:

$$\begin{aligned} t \leq 0, x \geq 0, C &= 0 \\ t > 0, x = 0, C &= C_0 \\ t > 0, x = \infty, C &= 0 \end{aligned}$$

O modelo analítico de Bear aplicado é apresentado nas Equações (28) e (29).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left(\frac{vx}{2D_L}\right) \left[\exp(-\beta x) \operatorname{erfc} \frac{x - (v^2 + 4\lambda D_L)^{1/2} t}{2(D_L t)^{1/2}} + \exp(\beta x) \operatorname{erfc} \frac{x + (v^2 + 4\lambda D_L)^{1/2} t}{2(D_L t)^{1/2}} \right] \quad (28)$$

$$= \left(\frac{v^2}{4D_L^2} + \frac{\lambda}{D_L} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial do contaminante na fonte;

λ é o coeficiente de decaimento da concentração do composto químico;

v é a velocidade no fluxo subterrâneo;

D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

O processo de biodegradação considerou decaimento de cinética de primeira ordem. Para o modelo SCBR, foi atribuído coeficiente de decaimento do benzeno de cinética de primeira ordem de $0,5 \text{ ano}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 4. Já o modelo MT3DMS possui como dado de entrada, relacionada à biodegradação, o valor de meia-vida do contaminante, calculado conforme apresentado na Equação (30).

$$t = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (30)$$

Em que:

t é o tempo de meia vida;

λ é o coeficiente de biodegradação de cinética de primeira ordem.

A análise comparativa entre as concentrações simuladas pelos modelos foi realizada para três tempos de simulação distintos: 60 dias, 180 dias e 365 dias. O propósito foi avaliar se, além da diferença espacial, há diferença temporal entre as concentrações simuladas pelos modelos.

Consoante às condições de contorno e condições iniciais do modelo analítico de Bear (1972), foram realizados ajustes no posicionamento da fonte de contaminação análogos aos realizados para o Teste 2.

Análogo ao Teste 3, para a análise comparativa dos modelos, foi calculada a REQM entre as concentrações calculadas pelos modelos SCBR e MT3DMS ou o modelo analítico de Bear (1972).

3.2.5 Teste 5: Geometria da pluma com transporte

Neste teste foi avaliada a pluma de contaminantes bidimensional gerada pelo SCBR, considerando os processos de transporte: advecção, dispersão longitudinal e dispersão transversal. Foi realizada a análise comparativa entre as concentrações simuladas pelos modelos SCBR, MT3DMS e o modelo analítico de Domenico (1987).

O modelo de Domenico (1987) considera os processos advectivo, dispersivo e de degradação do contaminante. Os seguintes critérios foram assumidos para a simulação: velocidade do fluxo subterrâneo constante e unidimensional ao longo do eixo de deslocamento da pluma, fonte de contaminação tipo “pulso estendido” (DOMENICO, 1987) com concentração constante ao longo do tempo de simulação e cinética de

decaimento da concentração aplicável a compostos orgânicos biodegradáveis ou radionuclídeos. Os processos de dispersividade longitudinal e transversal também foram considerados, possibilitando a avaliação do espalhamento de uma pluma de contaminação. A solução analítica de duas dimensões, aplicada é apresentada na Equação (31).

$$C(x, y, t) = \frac{C_0}{4} \exp \left\{ \frac{x[1 - (1 + 4\lambda\alpha_x/v)^{1/2}]}{2\alpha_x} \right\} \times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x - vt(1 + 4\lambda\alpha_x/v)^{1/2}}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right\} \times \left\{ \operatorname{erf} \frac{y + Y/2}{2(\alpha_y x)^{1/2}} - \operatorname{erf} \frac{y - Y/2}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right\} \quad (31)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial do contaminante na fonte;

λ é o coeficiente de decaimento da concentração do composto químico;

v é a velocidade no fluxo subterrâneo;

Y é a dimensão da fonte de contaminação;

α_x e α_y são, respectivamente os coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal.

De modo a possibilitar a análise comparativa nesse teste, foram atribuídos ao modelo de Domenico (1987) valores nulos para o coeficiente de biodegradação.

Em decorrência das condições iniciais e de contorno do modelo de Domenico, para esse teste a fonte de contaminação foi posicionada no volume de controle adjacente à fronteira oeste do domínio de simulação, em procedimento semelhante ao realizado nos testes unidimensionais, porém, considerando domínio de simulação bidimensional.

A análise comparativa foi realizada com base na avaliação dos contornos das plumas dos modelos e do cálculo das diferenças percentuais das concentrações relativas por volume de controle do domínio de simulação. Os contornos das plumas foram plotados em Python (HUNTER, 2007), a partir dos dados matriciais das concentrações, simulados pelos modelos, por volume de controle. O cálculo da diferença percentual entre os modelos foi realizado a partir da Equação (23) em cada volume de controle.

3.2.6 Teste 6: Geometria da pluma com transporte e transformação

Nesse teste, foi avaliada a pluma de contaminantes bidimensional gerada pelo SCBR, considerando os processos de transporte: advecção, dispersão longitudinal, dispersão transversal, adsorção (retardo) e biodegradação. Foi realizada a análise comparativa entre as concentrações simuladas pelos modelos numéricos SCBR e MT3DMS.

O modelo de sorção aplicado no SCBR e no MT3DMS foi o de isoterma linear (ZHENG; WANG, 1999). O modelo assume que a concentração de contaminante adsorvida nas partículas do meio poroso (\bar{C}) é diretamente proporcional à concentração de contaminante dissolvida em água subterrânea (C) multiplicado pelo coeficiente de distribuição (K_d), conforme apresentado na Equação (32).

$$\bar{C} = K_d \times C \quad (32)$$

Para esse teste, foi atribuído valor de retardo igual a 3. Tal valor é teórico e difere do retardo que estaria associado ao tipo de solo atribuído no modelo genérico (Tabela 2). O valor teórico foi atribuído de modo a destacar o efeito do retardo na dinâmica de transporte da pluma de contaminantes.

O modelo SCBR permite atribuir diretamente um valor de retardo para calcular a sorção do contaminante. Já o MT3DMS calcula o retardo do contaminante a partir da entrada do valor do coeficiente de distribuição K_d e é análogo à Equação (9). Portanto, considerando a densidade do solo e a porosidade efetiva (Tabela 2), foi estabelecido valor de K_d de $3,53E-04 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ no modelo MT3DMS, para permitir que o retardo seja igual a 3, semelhante ao modelo SCBR.

O processo de biodegradação foi calculado análogo ao Teste 4 (Tópico 3.2.4).

A análise comparativa dos resultados foi complementada a partir do cálculo da diferença percentual das concentrações dos modelos SCBR e MT3DMS, por volume de controle do domínio de simulação. O cálculo da diferença percentual foi realizado a partir da Equação (23). Foi calculada também a diferença percentual média (\bar{P}) (Equação (32)), que corresponde à média aritmética das diferenças percentuais (P), calculadas por volume de controle (n), entre os modelos SCBR e MT3DMS.

$$\bar{P} = \frac{\Sigma P}{N} \quad (33)$$

3.2.7 Teste 7: Balanços de massa de contaminante

A avaliação do balanço de massa foi realizada a partir do cálculo da massa de contaminante presente no domínio de simulação no tempo de simulação de 365 dias. A massa de contaminante no domínio de simulação (m) foi calculada a partir do somatório da massa de contaminante de cada volume de controle útil do domínio de simulação (Equação (34)), portanto, sem considerar os volumes de controle fictícios.

$$m = \int_{x=0}^{x=150} \int_{y=0}^{y=40} A \times \eta_e \times H(x, y) \times C(x, y) dx dy \quad (34)$$

Em que:

A é a área do volume de controle;

H é a espessura da zona de mistura do aquífero no volume de controle;

C é a concentração de contaminante no volume de controle;

η_e é a porosidade efetiva.

Para propiciar a análise comparativa entre os modelos, à espessura da zona de mistura foi atribuído o valor de potencial hidráulico calculado para cada volume de controle do domínio de simulação, conforme apresentado no Teste 1. Para o cálculo do balanço de massa, foram considerados os volumes de controle com concentração de, no mínimo, 10% do valor da concentração inicial na fonte de contaminação.

A análise comparativa entre os resultados dos balanços de massa foi realizada a partir do cálculo da diferença percentual, presente na Equação (23), entre os modelos analíticos e o modelo MT3DMS e os modelos analíticos e o SCBR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Do tópico 4.1 ao tópico 4.7 são apresentados os resultados obtidos, respectivamente, com os Testes de 1 a 7.

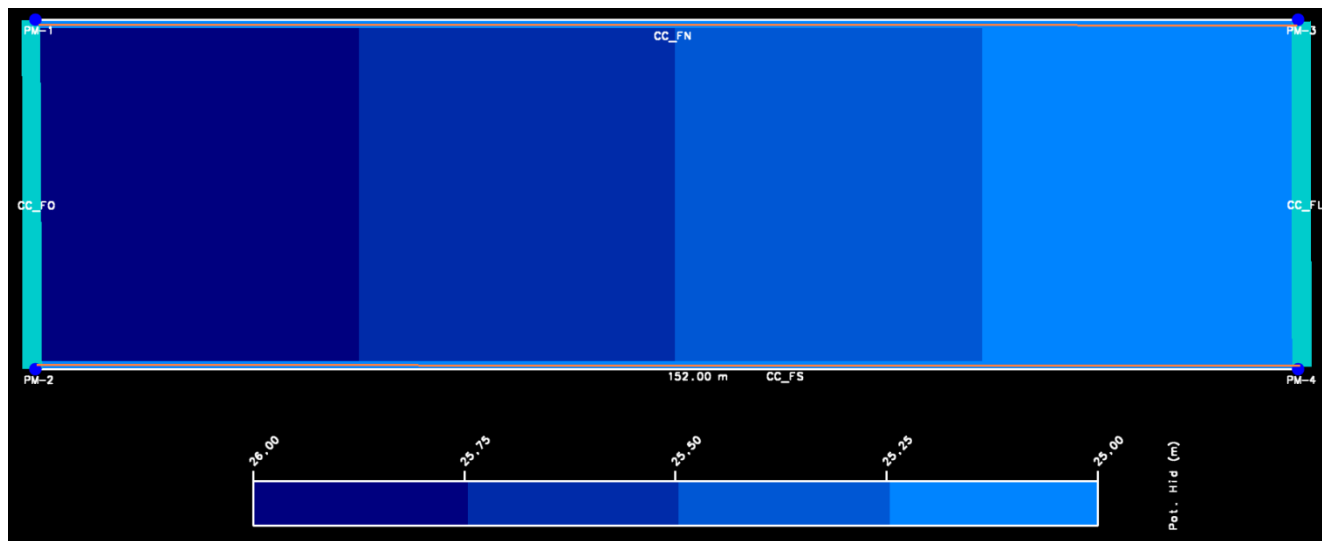
4.1 TESTE 1: FLUXO SUBTERRÂNEO

Consoante às condições estabelecidas no modelo genérico, o resultado gerado pelo modelo SCBR no teste de fluxo subterrâneo para fluxo unidimensional foi satisfatório (Figura 15). O potencial hidráulico variou de 26 m na fronteira oeste até 25 m na fronteira leste; apresentou gradiente de redução constante do potencial hidráulico ao longo do domínio de simulação, na direção oeste-leste de aproximadamente 0,0066 m/m.

Os resultados do potencial hidráulico simulados pelo modelos numéricos SCBR e MODFLOW, e calculados a partir da equação de Dupuit (Figura 16), são os valores de potencial hidráulico dos volumes de controle ao longo do eixo longitudinal central do domínio de simulação. Os resultados de potencial hidráulico simulados pelo modelo SCBR foram semelhantes aos resultados do MODFLOW e da Equação de Dupuit. As diferenças percentuais (%) entre os valores de potencial hidráulico, simulados pelo SCBR e MODFLOW e SCBR e Dupuit, são inferiores a 1×10^{-5} .

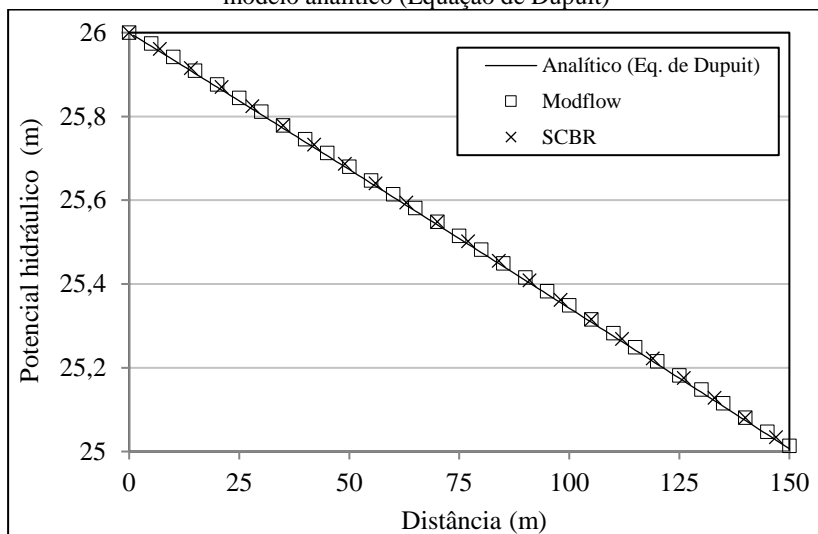
Após a simulação do fluxo subterrâneo, foi gerado no SCBR o mapa de velocidade da água subterrânea (Figura 17). Análogo ao resultado obtido com o potencial hidráulico, o mapa de velocidade gerado pelo modelo SCBR apresentou resultados consistentes com o modelo genérico proposto; apresentou, também, velocidades unidimensionais, somente variando ao longo dos volumes de controle no eixo x; ainda, apresentou gradiente constante de aumento da velocidade na direção oeste-leste, aproximadamente 0,0031 m/ano/m. Os resultados obtidos estão consoantes ao modelo conceitual proposto (Tópico 3.1), no qual a condutividade hidráulica (K) e a porosidade efetiva (η_e) são constantes para todo o domínio de simulação. Portanto, somente o gradiente hidráulico (dh/DL) varia espacialmente para cada volume de controle.

Figura 15 – Mapa de potencial hidráulico gerado pelo modelo SCBR



Fonte: O autor (2018)

Figura 16 – Potencial hidráulico simulado pelos modelos SCBR, MODFLOW e modelo analítico (Equação de Dupuit)



Fonte: O autor (2018)

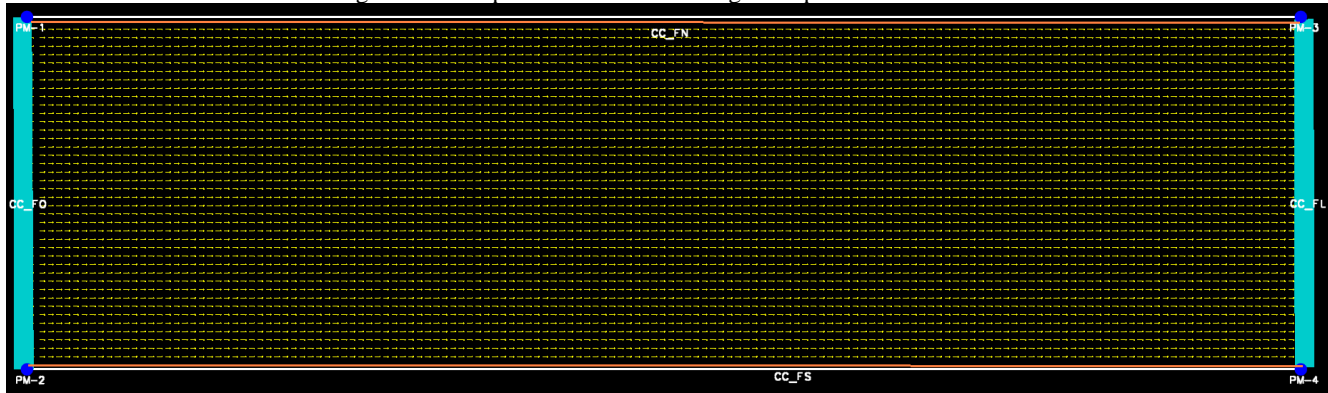
Os resultados da velocidade da água subterrânea no eixo x (v_x), simulados pelos modelos numéricos SCBR, MODFLOW/GWVista e calculados a partir da equação de Darcy (velocidade intersticial) (Figura 18), correspondem aos valores de v_x dos volumes de controle ao longo do eixo longitudinal central do domínio de simulação.

Os resultados de velocidade máxima, mínima e média gerados pelo modelo SCBR foram semelhantes aos resultados do MODFLOW e à Equação de Darcy (Tabela 6). As velocidades máxima, mínima e média simuladas pelo modelo SCBR foram, respectivamente, 12,324 m/ano, 11,856 m/ano e 12,083 m/ano. Para o MODFLOW foram: 12,325 m/ano, 11,854 m/ano e 12,084 m/ano e para a equação analítica: 12,323 m/ano, 11,854 m/ano e 12,084 m/ano. As diferenças percentuais (%) entre os valores de v_x simulados pelo SCBR e MODFLOW e SCBR e Dupuit são 0,02% e 0,03%, respectivamente.

Os resultados obtidos nesse teste estão consoantes ao modelo de fluxo subterrâneo, implementado nos modelos MODFLOW e SCBR (Equação (13)). Em ambos os modelos, a equação de fluxo subterrâneo implementada é semelhante. Portanto, os resultados observados nesse teste demonstram que a Equação (13) foi implementada, numericamente, de forma adequada no modelo SCBR, para as limitações e hipóteses

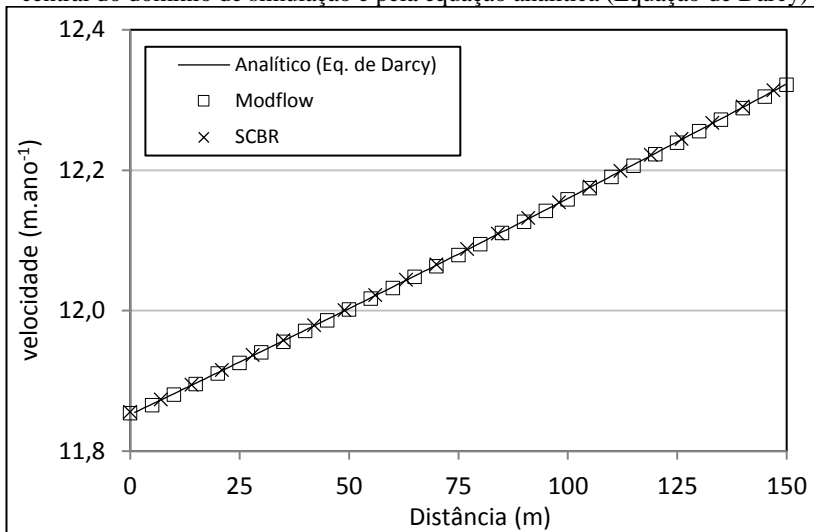
assumidas para o teste, de acordo como modelo genérico de fluxo subterrâneo proposto.

Figura 17 – Mapa do vetor velocidade gerado pelo modelo SCBR



Fonte: O autor (2018)

Figura 18 – Análise comparativa do módulo do vetor velocidade na direção x simulado pelos modelos SCBR e MODFLOW ao longo do eixo longitudinal central do domínio de simulação e pela equação analítica (Equação de Darcy)



Fonte: O autor (2018)

Tabela 6 – Velocidades máxima, mínima e média em x da água subterrânea calculadas pelos modelos SCBR, MODFLOW e equação analítica

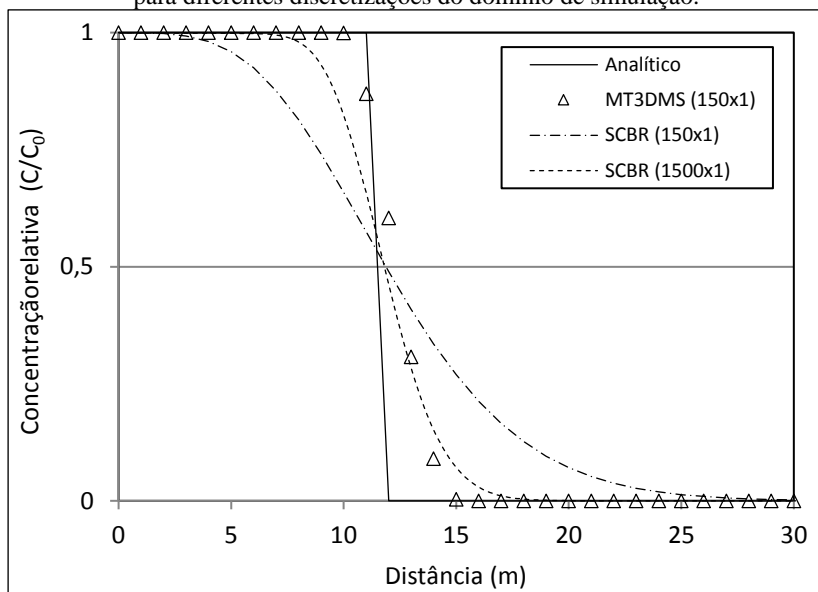
Modelo	v_x máxima (m.ano ⁻¹)	v_x mínima (m.ano ⁻¹)	v_x média (m.ano ⁻¹)
SCBR	12,324	11,856	12,083
MODFLOW	12,325	11,854	12,084
Analítico	12,323	11,854	12,084

Fonte: O autor (2018)

4.2 TESTE 2: DISCRETIZAÇÃO DO DOMÍNIO DE SIMULAÇÃO PARA O TRANSPORTE PURAMENTE ADVECTIVO UNIDIMENSIONAL

Os resultados de concentração calculados pelo modelo analítico e simulados pelos modelos MT3DMS e SCBR para o teste puramente advectivo ao longo dos 30 metros iniciais do domínio de simulação (distância em que ainda há concentrações significativas no domínio de simulação) (Figura 19) são apresentados na forma de concentração relativa (C/C_0), em que C_0 é a concentração inicial (no volume de controle da fonte de contaminação).

Figura 19 – Comparação entre as concentrações relativas de contaminante calculadas pelo modelo analítico e simuladas pelos modelos MT3DMS e SCBR para diferentes discretizações do domínio de simulação.



Fonte: O autor (2018)

O resultado calculado pelo modelo analítico indica que, ao final da simulação (tempo de simulação de 12 meses), o contaminante estará a uma distância de 11 metros da fonte de contaminação. O modelo analítico se comportou conforme esperado para um modelo puramente advectivo com fonte de concentração contínua. Segundo Wiedemeier *et al.* (1999), no transporte de soluto somente por advecção para uma fonte contínua, a pluma produzirá uma frente de concentração de soluto precisa e será propagada com concentração constante na mesma distância percorrida pelo fluxo subterrâneo (Figura 3).

A acuidade de um método computacional pode ser determinada a partir da análise de sua dispersão numérica. Segundo Zheng e Wang (1999), a dispersão numérica é inerentes à solução de equações de advecção-dispersão por métodos de diferenças finitas (MT3DMS/GWVista) e volumes finitos (SCBR), especialmente na resolução de problemas fortemente influenciados por processos advectivos, como é o caso desse teste realizado. Na simulação realizada com o MT3DMS, verifica-se que, a partir de 10 metros, ocorre a

descontinuidade da solução analítica puramente advectiva do modelo MT3DMS, sendo observada, então, a ocorrência de dispersão numérica, com redução da concentração de contaminante, até a distância de 15 metros da fonte de contaminação ($C/C_0 = 0$; $x = 15$ m). Já nas simulações realizadas com o SCBR, foi verificada redução da concentração de contaminante já na célula adjacente à fonte de contaminação, portanto, houve dispersão numérica superior ao MT3DMS.

A dispersão numérica do SCBR foi superior ao MT3DMS mesmo para uma malha mais refinada (1500 volumes de controle no eixo x). Porém, esse refinamento permitiu a redução da dispersão numérica do SCBR, quando comparada com a malha de 150 volumes. Consoante aos resultados obtidos por Frolkovic e Schepper (2000), Kolditz *et al.* (1998) e Woods *et al.* (2003), observa-se que, quanto maior o refinamento da malha de simulação, menor é a dispersão numérica dos resultados do modelo

Nos testes de ambos os modelos numéricos, SCBR e MT3DMS, foram estabelecidas as condições de Pelet e Courant para reduzir as instabilidades numéricas (DAUS; FRIND; SUDICK, 1985; FORTUNA, 2000). Associado a isso, no modelo SCBR foi reduzida a Tolerância do método iterativo Newton-Raphson para 1×10^{-15} (UFSC, 2015). Além disso, foi utilizado o método TVD para resolução da equação de transporte de solutos, o qual, segundo Zheng e Wang (1999), tem o potencial de reduzir a dispersão e a oscilação numérica. Sob essas condições, ainda foi observada a dispersão numérica.

A maior acurácia na simulação realizada com o MT3DMS pode estar relacionada ao método TVD utilizado pelo modelo. O MT3DMS utiliza TVD de terceira ordem, *Third-Order TVD Method*, (ZHENG; WANG, 1999), enquanto que o SCBR utiliza TVD de segunda ordem para resolução da equação de transporte de contaminantes. Segundo Chapra e Canale (2006), quanto maior a ordem do método utilizado na resolução da equação de transporte, melhor é o seu ajuste à equação de transporte (Figura 4), portanto, menor será o erro de truncamento associado e menor será a dispersão numérica.

4.3 TESTE 3: DISPERSÃO HIDRODINÂMICA NA SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE ADVECTIVO E DISPERSIVO LONGITUDINAL

Os resultados das concentrações relativas (C/C_0) e do REQM obtidas para o Teste 3 com os modelos de Ogata e Banks (1961), MT3DMS e SCBR, considerando dispersividade longitudinal de 0,5, 1,0

e 5,0 metros são apresentados para os 50 metros iniciais do domínio de simulação (Figura 20 e Tabela 7).

Observa-se que, à medida que se aumenta o valor da dispersividade longitudinal, melhor é o ajuste da curva de concentrações dos modelos numéricos ao modelo analítico de Ogata e Banks (1961) (Figura 20 e Tabela 7). Tais resultados estão coerentes com o estudo de Zheng e Wang (1999) e com os resultados apresentados por Holder, Bedient e Dawson (2000), nos quais foi verificado que, quanto menor o valor da dispersão física aplicada a um modelo, maior será a dispersão numérica associada a ele.

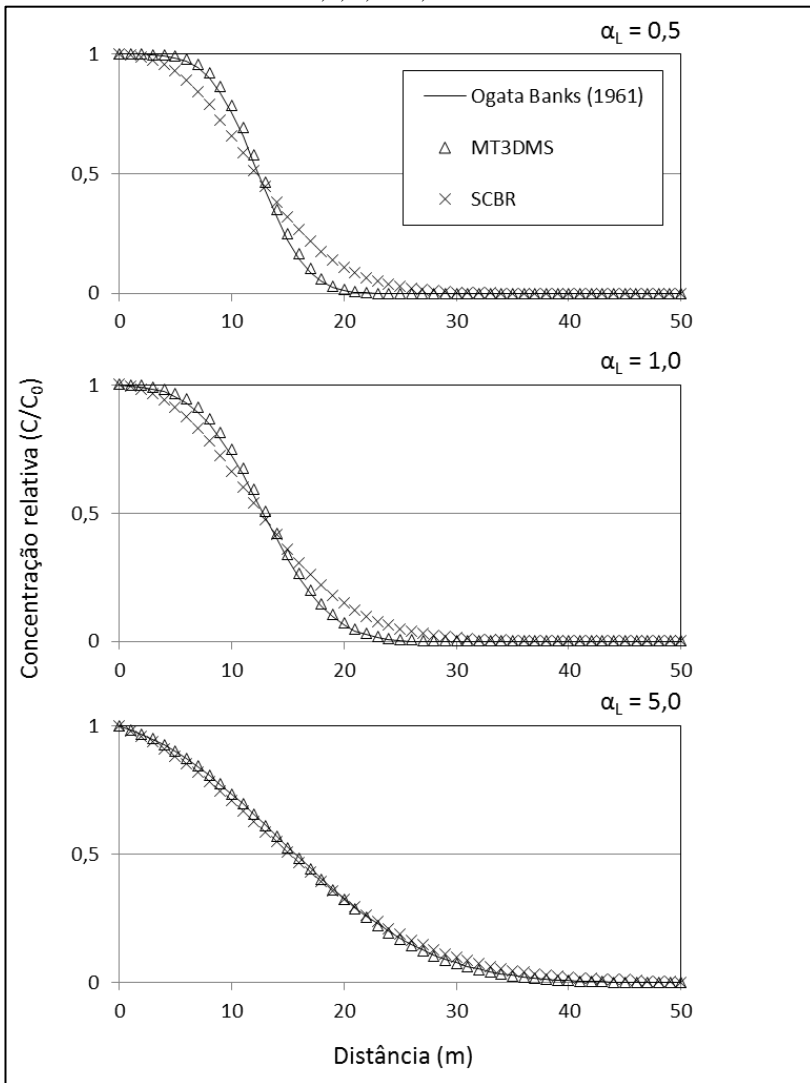
Os modelos SCBR e MT3DMS se configuram com o mesmo modelo de transporte advectivo e dispersivo, para as limitações e hipóteses assumidas para esse teste. Portanto, as diferenças observadas estão associadas à ocorrência de dispersão numérica.

Conforme indicado no Teste 2, a dispersão numérica é inerente à solução de equações de advecção-dispersão, especialmente na resolução de problemas fortemente influenciados por processos advectivos (ZHENG; WANG, 1999), como é o caso das simulações com $\alpha_L = 0,5$ e $\alpha_L = 1,0$. Já para valores de $\alpha_L = 5,0$, as diferenças nas concentrações entre SCBR e outros modelos são negligenciáveis.

Portanto, os resultados obtidos nesse teste refletem que a seleção de um valor de dispersividade longitudinal terá resultados significativos no impacto da dispersão numérica no resultado de um modelo. A seleção de valores de dispersividade atribuídos ao modelo é um processo complexo, considerando a dificuldade e, por muitas vezes, a impossibilidade da medição da dispersão em campo (UFSC, 2015). Nesses casos, a dispersividade longitudinal é um parâmetro que pode ser utilizado na calibração dos modelos. .

As análises comparativas entre o modelo SCBR e MT3DMS apresentaram valor de REQM na ordem de 10^{-2} e 10^{-3} (Tabela 7), análogo aos resultados obtidos por Beljin e Van Der Heijde (1989) na validação e verificação do modelo SEFTRAN. Portanto, devido à acurácia nos resultados, considera-se que o modelo SCBR apresentou resultados adequados ao modelo analítico e ao MT3DMS, ainda que o SCBR tenha apresentado dispersão numérica superior ao MT3DMS.

Figura 20 – Concentrações relativas calculadas a partir dos resultados do SCBR, Ogata e Banks (1961) e MT3DMS, considerando dispersividade longitudinal de 0,5, 1,0 e 5,0 metros



Fonte: o autor (2018)

Tabela 7 – Análise comparativa da REQM calculada entre os modelos SCBR, Ogata e Banks (1961) e MT3DMS, considerando dispersividade longitudinal de 0,5, 1,0 e 5,0 metros

Análise comparativa	REQM		
	$\alpha L=0,5$ m	$\alpha L=1,0$ m	$\alpha L =$ 5,0 m
SCBR e Ogata e Banks (1961)	7,33E-02	5,15E-02	2,17E-02
MT3DMS e Ogata e Banks (1961)	1,71E-02	1,04E-02	3,31E-03
SCBR e MT3DMS	7,64E-02	5,54E-02	2,28E-02

Fonte: O autor (2018)

4.4 TESTE 4: CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SIMULAÇÃO E DISTÂNCIA DA FONTE

Os resultados obtidos para o Teste 4 com os modelos de Bear (1972), MT3DMS e SCBR são apresentados para os 30 metros iniciais do domínio de simulação e para três tempos de simulação: 60 dias, 180 dias e 365 dias (Figura 21 e a Tabela 8).

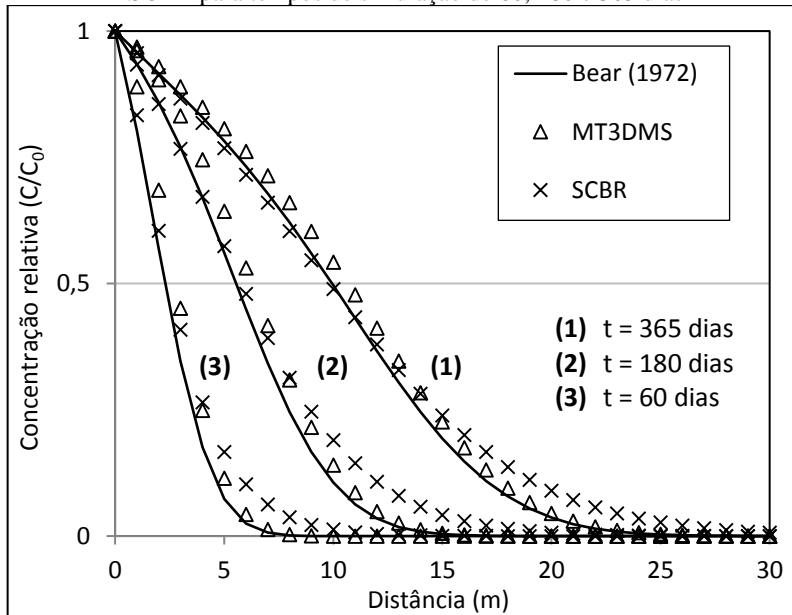
Os resultados (Figura 21 e Tabela 8) indicam que não há aumento da dispersão numérica à medida que se aumenta o tempo de simulação. As REQM calculadas estão na ordem de 10^{-2} , a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no Teste 2 e, portanto, análogo aos resultados obtidos por Beljin e Van Der Heijde (1989) e considerados adequados segundo Anderson, Woessner e Hunt (2015). Logo, considera-se que o modelo SCBR apresentou resultados adequados ao modelo analítico e ao MT3DMS nesse teste.

Verificou-se, também, que há um aumento da dispersão numérica do modelo SCBR à medida que se aumenta a distância em relação ao volume de controle em que está alocada a fonte de contaminação. Para os tempos de simulação de 60, 180 e 365 dias (Figura 21), observa-se que o modelo SCBR apresenta concentrações mais afastadas da curva do modelo analítico do quando comparadas às concentrações do modelo MT3DMS para as distâncias mais afastadas da fonte de contaminação.

O referido aumento da dispersão numérica, à medida que ocorre o afastamento da fonte, pode estar associado à propagação da dispersão numérica. A cada passo temporal, o processo de iteração do modelo calcula a quantidade de contaminante presente no volume de controle. À proporção que transcorre o tempo de simulação, o contaminante é transportado para volumes de controle adjacentes, e a dispersão numérica

da concentração, já existente no volume de controle do passo anterior, acumula-se e é transportada também para os volumes de controle adjacentes, caracterizando, portanto, a propagação da dispersão numérica.

Figura 21 – Concentrações relativas dos modelos Bear (1972), MT3DMS e SCBR para tempos de simulação de 60, 180 e 365 dias



Fonte: O autor (2018)

Tabela 8 – Análise comparativa da REQM calculada entre os modelos SCBR, Bear (1972) e MT3DMS no Teste 3 para os tempos de simulação de 60, 180 e 365 dias

Análise comparativa	REQM		
	t = 60 dias	t = 180 dias	t = 365 dias
SCBR e Bear (1972)	3,36E-02	3,78E-02	3,10E-02
MT3DMS e Bear (1972)	3,61E-02	3,63E-02	2,57E-02
SCBR e MT3DMS	2,73E-02	3,60E-02	3,40E-02

Fonte: O autor (2018)

A transformação do contaminante, representada pelo processo de biodegradação, é relevante nas simulações de compostos orgânicos com modelos matemáticos justificando a inclusão desse processo na relação de processos avaliados (advecção e dispersão longitudinal). Comparando os resultados da REQM entre o SCBR e o MT3DMS nesse teste (Tabela 8, t = 365 dias) com os resultados do teste anterior (Tabela 7, $\alpha_L = 1$), observa-se que a introdução do processo de biodegradação reduziu sensivelmente o REQM entre os modelos. Tais resultados estão condizentes com o estudo de Yoshinari, Teramoto e Chang (2015), que verificaram diferenças percentuais, com uma ordem de grandeza, entre um teste com biodegradação ($k = 0,08 \text{ dia}^{-1}$) e outro com valor desprezível de taxa de biodegradação de primeira ordem ($k = 0,0001 \text{ dia}^{-1}$). Com o acréscimo da taxa de biodegradação nas simulações de transporte, ocorre a redução na quantidade de contaminante dissolvido no domínio de simulação, portanto, menores serão as diferenças de concentração entre os modelos e, por conseguinte, menor será a dispersão numérica entre eles.

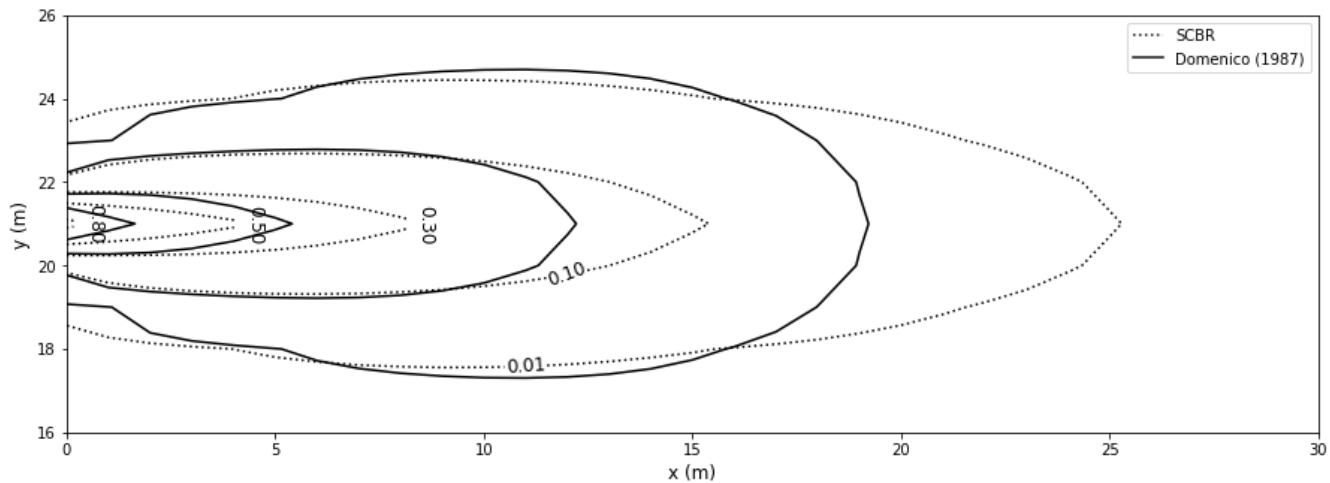
4.5 TESTE 5: GEOMETRIA DA PLUMA COM TRANSPORTE

A análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR e pelos modelos MT3DMS e SCBR (Figura 22 e a Figura 23) são apresentados na forma de concentração relativa (C/C_0). As plumas de contaminante foram plotadas para os intervalos de concentração de 0,8; 0,5; 0,1; e 0,01 mg.L⁻¹.

As diferenças percentuais entre as concentrações relativas calculadas, respectivamente, pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR

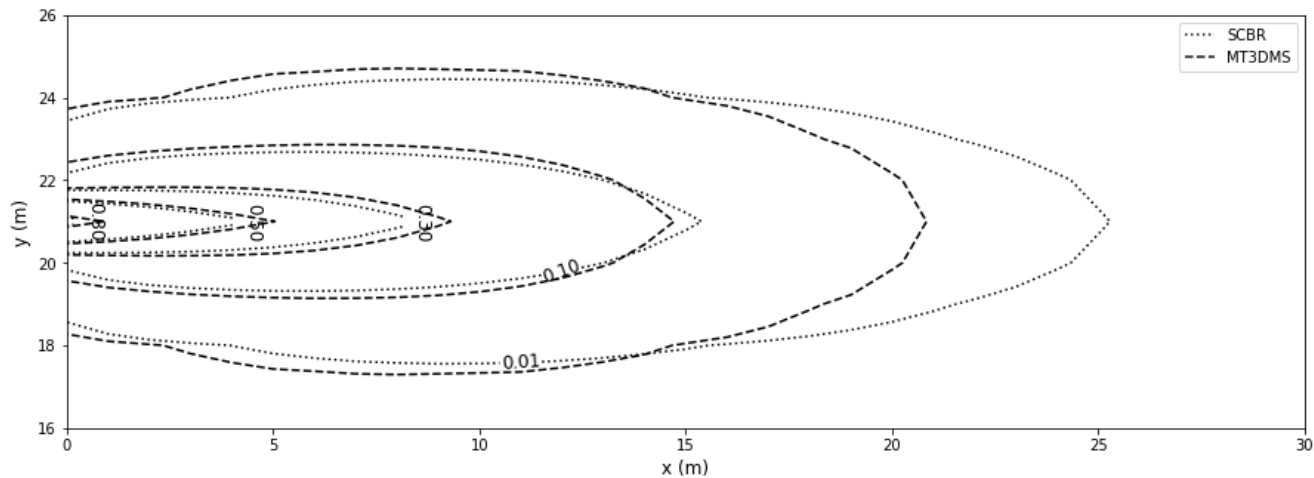
e MT3DMS e SCBR são apresentadas por volume de controle (Figura 22 e Figura 23).

Figura 22 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR



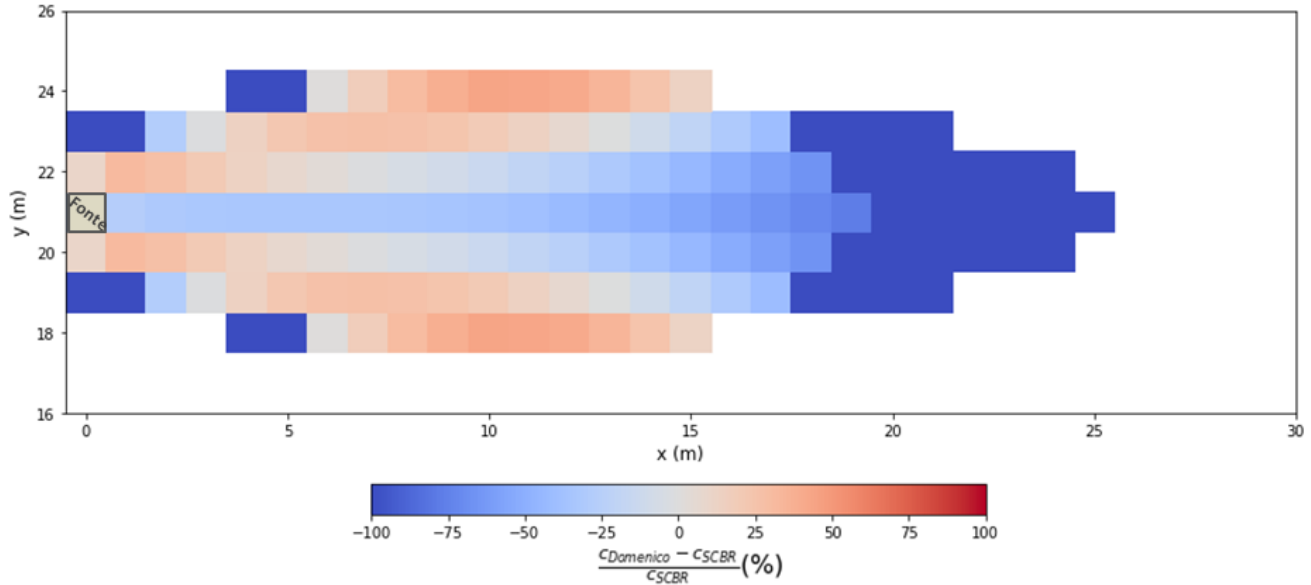
Fonte: O autor (2018)

Figura 23 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR



Fonte: O autor (2018)

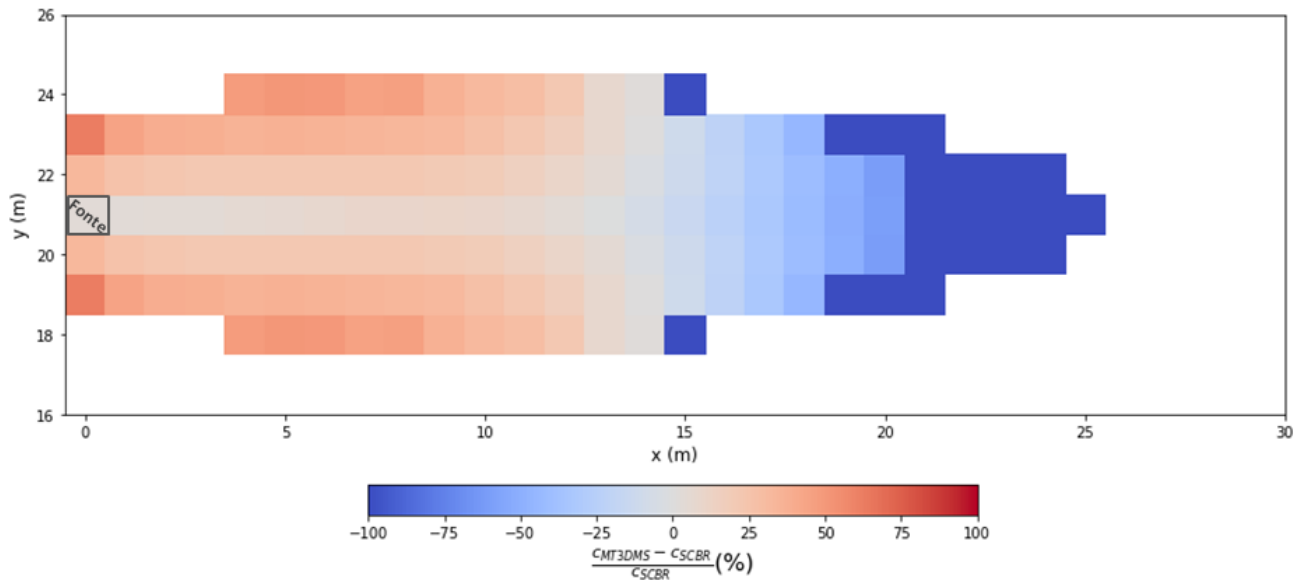
Figura 24 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos de Domenico (1987) e SCBR por volume de controle do domínio de simulação



Obs.: Valor negativo de diferença percentual significa que a concentração relativa do SCBR é superior à concentração relativa do MT3DMS.

Fonte: O autor (2018)

Figura 25 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos MT3DMS e SCBR por volume de controle do domínio de simulação



Obs.: Valor negativo de diferença percentual significa que a concentração relativa do SCBR é superior a concentração relativa do MT3DMS.

Fonte: O autor (2018)

Em relação ao comprimento, observa-se que a pluma gerada pelo modelo SCBR, um ano após o início da contaminação (Figura 22 e Figura 23), estaria a uma distância de aproximadamente 25 metros da fonte. Já as plumas geradas pelos modelos de Domenico (1987) e MT3DMS estariam a aproximadamente 19 metros e 21 metros, respectivamente, da fonte. Portanto, a pluma gerada pelo modelo SCBR apresentou maior espalhamento ao longo do eixo do fluxo subterrâneo (eixo x), ou seja, maior dispersão longitudinal quando comparada com as plumas geradas pelos modelos de Domenico (1987) e MT3DMS, que apresentaram maior dispersão transversal.

Observa-se, também, que as maiores diferenças percentuais observadas entre a pluma gerada pelo modelo SCBR e as plumas geradas pelos modelos de Domenico (1987) e MT3DMS estão no menor intervalo de concentrações relativas ($0,01 \leq C \leq 0,1$), portanto, o intervalo de concentrações relativas mais afastado da origem da contaminação (fonte de contaminação) e representadas pelos tons mais escuros de azul e vermelho (Figura 24 e Figura 25). Esse resultado está consoante ao resultado obtido no Teste 4, no qual se verificou que há aumento da dispersão numérica à medida que se aumenta a distância em relação ao volume de controle em que está alocada a fonte de contaminação.

Comparando as plumas, observa-se, ainda, que a pluma simulada pelo modelo SCBR apresenta melhor ajuste de concentrações relativas com a pluma simulada pelo modelo MT3DMS que com a pluma do modelo de Domenico (1987). Conforme estudos realizados por Guyonnet e Neville (2004), Srinivasan, Chement e Lee (2007) e Yoshinari, Teramoto e Chang (2015), há uma série de erros inerentes à solução analítica de Domenico (1987), de modo que esses erros poderiam justificar a menor compatibilidade da pluma do modelo de Domenico (1987) com o modelo SCBR. Segundo Srinivasan, Chement e Lee (2007), os erros inerentes à solução de Domenico (1987) são decorrentes da falta de rigor matemático no processo de integração de sua equação. No modelo proposto por Domenico (1987) não são necessários cálculos numéricos para aproximar a integração de massa em função de tempo. Para a minimização desses erros, de acordo com Guyonnet e Neville (2004) e Srinivasan, Chement e Lee (2007), recomenda-se que a utilização do modelo de Domenico (1987) seja restrita a estudos que apresentem elevado número de Peclet, o que representa um aquífero relativamente permeável e um transporte dominado pelo processo advectivo (baixo valor de dispersividade longitudinal).

4.6 TESTE 6: GEOMETRIA DA PLUMA COM TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO

São apresentados os resultados da análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR, considerando os processos de advecção, dispersão longitudinal, dispersão transversal, sorção, biodegradação (Figura 26) e também as diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas (C/C_0) dos modelos SCBR e MT3DMS por volume de controle do domínio de simulação (Figura 27). As plumas de contaminante foram plotadas para os intervalos de concentração de 0,8; 0,5; 0,1; e 0,01 mg.L⁻¹.

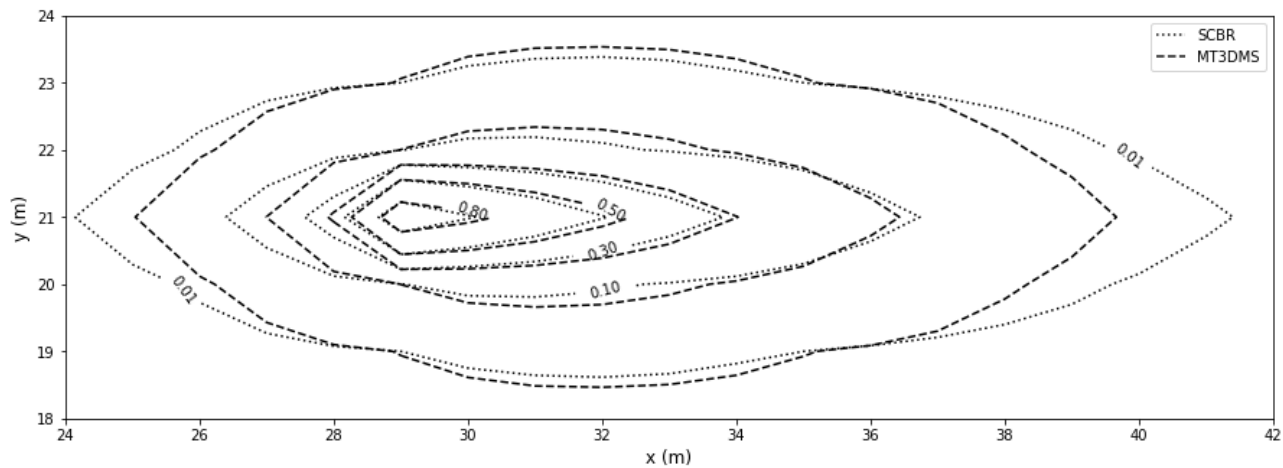
Quanto aos processos de advecção, dispersão longitudinal, dispersão transversal, sorção e biodegradação, observa-se que há espalhamento da pluma de soluto no mesmo sentido do fluxo subterrâneo, mas também no sentido contrário (Figura 26). O espalhamento da pluma no sentido contrário ao fluxo não havia sido observado no Teste 5 devido ao posicionamento da pluma de contaminação no volume de controle vizinho à fronteira oeste do domínio de simulação. Em situações em que o fluxo subterrâneo apresenta baixa velocidade, pode ocorrer o fenômeno de difusão molecular. Segundo Fetter (2000) e Wiedemeier *et al.* (1999), na difusão molecular, o soluto se move de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. Entretanto, em ambos os modelos, o processo de difusão molecular está embutido no cálculo da dispersão hidrodinâmica (Equação (7)), não sendo possível a sua quantificação de forma segregada. Assim, estima-se que o espalhamento da pluma no sentido contrário ao fluxo observado nas simulações pode também ser decorrente do processo de dispersão transversal.

Consoante aos resultados obtidos nos Testes 4 e 5, observa-se que à medida que se distancia da fonte de contaminação, maiores são as diferenças entre as plumas gerada pelo modelo SCBR e MT3DMS (Figura 26).

As diferenças percentuais (C/C_0) verificadas entre as concentrações relativas dos modelos SCBR e MT3DMS por volume de controle do domínio de simulação (Figura 21) estão consoantes aos resultados obtidos por Yoshinari Teramoto e Chang (2015). Na análise comparativa entre os modelos de Domenico (1987) e Wexler (1992), Yoshinari Teramoto e Chang (2015) encontraram diferenças percentuais médias (erros relativos médios) entre 1,23% e 93,9%. Entretanto, destaca-se que as maiores diferenças percentuais são verificadas nos volumes de controle mais afastados da fonte de contaminação, os quais são representados pelos tons mais escuros de azul e vermelho (Figura 26).

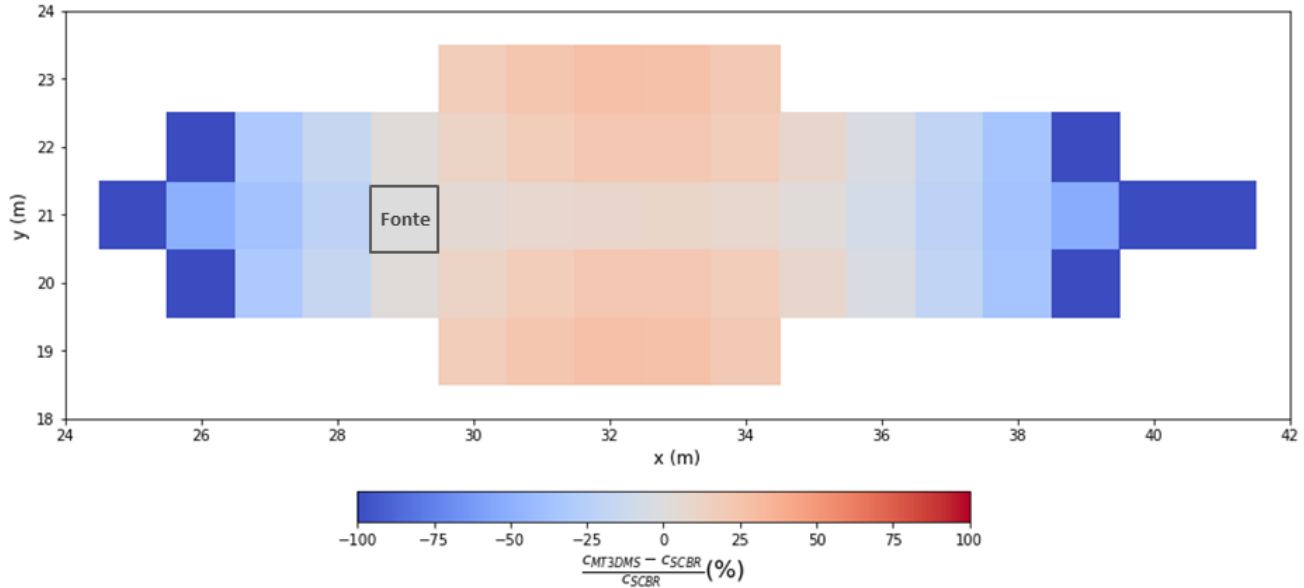
Comparando os resultados desse teste com os resultados obtidos no Teste 5, observa-se que houve redução significativa nas dimensões das plumas de contaminação geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR. Conforme o esperado, as reduções nas dimensões das plumas são decorrentes do acréscimo, nesse teste, dos processos de biodegradação e sorção. O acréscimo desses processos faz com que, ao longo do tempo, ocorra a redução da quantidade de contaminante dissolvida em água subterrânea, parte do contaminante é transformada devido ao processo de biodegradação, e outra parte fica retida no solo por meio da sorção (FETTER, 2000; WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

Figura 26 – Análise comparativa das plumas de contaminante geradas pelos modelos MT3DMS e SCBR no Teste 6



Fonte: O autor (2018)

Figura 27 – Diferenças percentuais (%) entre as concentrações relativas calculadas pelos modelos SCBR e MT3DMS no Teste 6 por volume de controle do domínio de simulação



Obs.: Valor negativo de diferença percentual significa que a concentração relativa do SCBR é superior a concentração relativa do MT3DMS.

Fonte: O autor (2018)

4.7 TESTE 7: BALANÇOS DE MASSA DE CONTAMINANTE

Os resultados dos balanços de massa calculados a partir das simulações realizadas nos Testes 2 a 6 (Tabela 9) se referem à quantidade de contaminante, em gramas, presente no domínio de simulação e também nas diferenças percentuais entre as concentrações dos modelos analíticos e MT3DMS e analítico e SCBR. Os resultados se referem ao tempo de simulação de 365 dias.

De modo geral, o modelo numérico SCBR apresentou resultados semelhantes ao modelo numérico MT3DMS (Tabela 9). Ainda, ambos os modelos apresentaram diferenças percentuais de massa semelhantes em relação aos modelos analíticos utilizados em cada teste.

Foram verificadas diferenças nos valores de massa de contaminante simulados pelos modelos SCBR e MT3DMS nos Testes 4, 5 e 6. As diferenças entre as massas calculadas nos Testes 4 e 6 são de apenas 1 grama. Porém, no Teste 5, a diferença de massa entre o SCBR e o MT3DMS foi significativa. A maior diferença percentual, observada entre os modelos no Teste 5, pode estar relacionada ao posicionamento da fonte de contaminação estabelecido nesse teste. O posicionamento da fonte de contaminação no volume de controle adjacente à fronteira do domínio de simulação faz com que ocorra perda de massa de ambos os modelos pelos limites da fronteira. Porém, a partir das diferenças observadas na distribuição espacial das plumas simuladas pelos modelos, conforme observado no Teste 5 e no Teste 6, há indícios para se supor que as perdas de massas de soluto pelas fronteiras do domínio sejam também diferentes entre os modelos.

Comparando agora os resultados do balanço de massa dos modelos numéricos SCBR e MT3DMS com o balanço de massa dos modelos analíticos utilizados em cada teste, observa-se que a menor diferença percentual observada foi no Teste 3 (2%), enquanto que a maior foi no Teste 5 (19%). A elevada diferença percentual entre os modelos numéricos e o modelo analítico de Domenico (1987) pode estar relacionada aos erros e limitações inerentes à solução analítica de Domenico (1987), conforme apresentado nos resultados do Teste 5 (Tópico 4.5).

Tabela 9 – Balanços de massa calculados a partir das simulações realizadas nos testes 2 a 6

Teste	Processos avaliados	Balanço de massa (g)			Diferença percentual ¹ (%)	
		Analítico	MT3DMS	SCBR	Analítico x MT3DMS	Analítico x SCBR
2	Advecção	94	100	100 ²	7	7
3	Advecção e dispersão longitudinal	104	106	106	2	2
4	Advecção, dispersão longitudinal e biodegradação	81	85	86	5	6
5	Advecção, dispersão longitudinal e dispersão transversal	96	128	118	25	19
6	Advecção, dispersão longitudinal, dispersão transversal, sorção e biodegradação	-	53	52	-	-

Obs.: ¹Valores da diferença percentual são absolutos (módulo); ²Refere-se à simulação realizada no SCBR com a malha de simulação com dimensões de 150 x 1; “-” não avaliado.

Fonte: O autor (2018)

Comparando os resultados dos balanços de massa entre os testes, observa-se que, ao acrescentarem-se nas simulações os processos de biodegradação e sorção, ocorre uma redução na quantidade de massa de contaminante dissolvido no domínio de simulação. Esse resultado é análogo ao observado no Teste 6 (Tópico 4.6), no qual se verificou que, a partir do acréscimo desses processos, ocorreu uma redução nas dimensões da pluma de contaminante.

Apesar dos resultados satisfatórios de balanço de massa, cabe destacar que, segundo Neville (2006), resultados adequados de balanço de massa não exigem a existência de dispersão numérica.

5. CONCLUSÕES

O modelo matemático SCBR foi avaliado na simulação do fluxo subterrâneo e no transporte e transformação de contaminantes na zona saturada do subsolo. Os resultados foram comparados com modelos analíticos e os modelos numéricos MODFLOW e MT3DMS em seis testes (fluxo subterrâneo, dispersão hidrodinâmica na simulação do transporte advectivo e dispersivo longitudinal, concentração em função do tempo de simulação e distância da fonte, geometria da pluma com transporte, geometria da pluma com transporte e transformação e balanços de massa de contaminante).

A grande vantagem do SCBR, em relação ao MODFLOW e ao MT3DMS, é a pluralidade de implementação nas etapas do gerenciamento de áreas contaminadas. O SCBR permite que, com uma única ferramenta, sejam atendidas as demandas dos órgãos fiscalizadores desde a simulação do risco à saúde humana, amostragem de solo e água subterrânea, cubagem, até a simulação de distintas tecnologias de remediação, funcionalidades não existentes nos modelos supracitados. Ademais, o SCBR possui modelo de fonte que considera a variação de massa de contaminante (transporte de massa da fonte para ZS).

As equações de fluxo subterrâneo e transporte e transformação de contaminantes foram implementadas de maneira semelhante nos modelos, em cada um dos testes realizados, considerando as limitações e hipóteses assumidas e consoante ao modelo genérico proposto.

Em relação à avaliação do fluxo subterrâneo (Teste 1), os resultados do potencial hidráulico e da velocidade intersticial simulados pelo modelo SCBR foram semelhantes aos resultados do MODFLOW, da equação de Dupuit e a equação de velocidade intersticial, visto que as diferenças percentuais (%) entre os valores de potencial hidráulico e de fluxo subterrâneo simulados pelo SCBR e MODFLOW e SCBR e as equações analíticas foram inferiores a 1×10^{-2} .

Nos testes de simulação do transporte e transformação de contaminantes realizados (Teste 2 a Teste 6), o SCBR também apresentou acurácia em relação ao MT3DMS devido ao REQM na ordem de 10^{-2} , porém, apresentou dispersão numérica superior ao MT3DMS. A maior dispersão numérica do modelo SCBR pode estar relacionada à diferença no método TVD de resolução de equações de transporte implementado no SCBR. Recomenda-se a comparação com outros modelos numéricos para o melhor entendimento das diferenças observadas.

Avaliando os resultados do balanço de massa (Teste 6), observa-se que o modelo numérico SCBR apresentou resultados semelhantes ao

modelo numérico MT3DMS. Além disso, ambos os modelos apresentaram diferenças percentuais de massa semelhantes em relação aos modelos analíticos utilizados em cada teste. A menor diferença percentual na massa (em gramas) foi observada no Teste 3 (2%), enquanto que a maior foi no Teste 5 (19%).

Considerando as limitações e hipóteses assumidas nos testes – e.g. aquífero homogêneo e desconsiderado o processo de recarga – e com base no exposto, conclui-se que o modelo SCBR apresentou, de modo geral, resultados adequados e equivalentes aos demais modelos avaliados e à exceção da sua dispersão numérica, que foi superior à dispersão do modelo MT3DMS.

6. RECOMENDAÇÕES

- Avaliar o método de resolução numérica do transporte advectivo-dispersivo implementado no SCBR com vistas a reduzir a dispersão numérica do modelo;
- Testar e, se possível, comparar com outros modelos as funcionalidades do SCBR de avaliação de risco à saúde humana e as tecnologias de remediação (bombeamento e injeção, barreiras, áreas reativas e cubagem).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. **Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport**. San Diego: Elsevier & Academic Press, 2015. 533p.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2001.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for benzene**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications, 1972. 756 p.

BEAR, J.; CHENG, A. H. D. **Modeling groundwater flow and contaminant transport**. New York: Springer-Verlag, 2010. 860 p. Theory and Applications of Transport in Porous Media: 23 v.

BEDEKAR, V.; MORWAY, E. D.; LANGEVIN, C. D.; TONKIN, M. **MT3D-USGS version 1: A U.S. geological survey release of MT3DMS updated with new and expanded transport capabilities for use with MODFLOW**: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A53, p. 69. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3133/tm6A53>. Acesso em: 12 set. 2018

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. **Ground water contamination: transport and remediation**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999. 604p.

BELJIN, M. S.; VAN DER HEIJDE, P. K. M.. Testing, verification, and validation of two-dimensional solute transport models. *In: International Conference on Groundwater Contamination: use of models in decision-making*, 1987, Amsterdam. Proceedings. Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 1989. p. 121-137.

BORDEN, R. C. ; HUNT, M. J. ; SCHAFER, M. B. ; BARLAZ, M. A. **Anaerobic biodegradation of BTEX in aquifer material**. EPA/600/S-97/003, U.S. EPA, 1997.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2001, 612 p.

CHA, K. Y.; SIMPKIN, T.; BORDEN, R.C. Spreadsheet-based modeling of ISCO with permanganate. **Remediation Journal**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.43-58, dez. 2011. Wiley-Blackwell. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/rem.21298>. Acesso em: 14 nov. 2018.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Numerical methods for engineers**. 5. ed. New York: Mcgraw-hill, 2006. 926 p.

CLEMENT, T. P. **RT3D: A modular computer code for simulation of reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater systems**. Prepared for U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO 1830, Pacific Northwest National Laboratory: Richland, Washington 99352. 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente. Governo do Brasil, 2009. 16p.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, 2006, Curitiba. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2006.

DAUS, A.D.; FRIND, E.O.; SUDICKY, E.A. Comparative error analysis in finite element formulations of the advection-dispersion equation. **Advances In Water Resources**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.86-95, jun.

1985. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0309-1708\(85\)90005-3](http://dx.doi.org/10.1016/0309-1708(85)90005-3). Acesso em: 13 ago. 2018.

DELLEUR, J. W. **The handbook of groundwater engineering**. 2. ed. New York: CRC Press, 2007.

DIERSCH, H. J. G. **FEFLOW**: finite element modeling of flow, mass and heat transport in porous and fractured media. Berlin: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2014. 996 p.

DOMENICO, P.A. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. **Journal Of Hydrology**, [s.l.], v. 91, n. 1-2, p.49-58, maio 1987. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90127-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(87)90127-2). Acesso em: 16 set. 2019.

ENVIRONMENTAL SIMULATIONS INC – ESI. **Groundwater vistas**: guide to using. 6. ed. Reinholds: [n.i.], 2011. 213 p.

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. 4. ed. Prentice-Hall: New York, 2000. 598 p.

FORTUNA, A. O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos**: conceitos básicos e aplicações. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2000. 436 p.

FROLKOVIC, P.; SCHEPPER, H. Numerical modelling of convection dominated transport coupled with density driven flow in porous media. **Advances In Water Resources**, [s.l.], v. 24, n. 1, pp. 63-72, out. 2000. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0309-1708\(00\)00025-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0309-1708(00)00025-7). Acesso em: 22 out. 2018.

GELHAR, L. W.; COLLINS, M. A. General analysis of longitudinal dispersion in nonuniform flow. **Water Resources Research**, v. 7, n. 5 p. 1511–1521. 1971.

GELHAR, L. W.; WELTY, C.; REHFELDT, K. R. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. **Water Resources Research**, [s.l.], v. 28, n. 7, p.1955-1974, jul. 1992. American Geophysical Union (AGU). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1029/92wr00607>. Acesso em 14 jul. 2018.

GEO-SLOPE. **Contaminant modeling with CTRAN/W: an engineering methodology.** geo-slope international. GEO-SLOPE International Ltd: Calgary, 2012.

GOLTZ, M.; HUANG, J. **Analytical modeling of solute transport in groundwater: using models to understand the effect of natural processes on contaminant fate and transport.** JohnWiley & Sons. Hoboken: New Jersey. 2017. 244 p.

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

HARBAUGH, A.W.; BANTA, E.R.; HILL, M.C.; MCDONALD, M.G. **MODFLOW-2000 the U.S. geological survey modular ground-water model: User guide to modularization concepts and the Ground-Water Flow Process: U.S. Geological Survey Open-File Report, 00-92, 2000.** 121 p.

HOLDER, A. W.; BEDIENT, P. B.; DAWSON, C. N. FLOTRAN, a three-dimensional ground water model, with comparisons to analytical solutions and other models. **Advances In Water Resources**, Houston, n. 23, p.517-530, 2000. Elsevier Science Ltd.

HUNT, B. W. Dispersive sources in uniform groundwater flow. **ASCE Journal of the Hydraulics Division 104 (HY1)**, v. 104, n. 1, p. 75-85. 1978.

HUNTER, J.D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. **Computing In Science & Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.90-95, 2007. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/mcse.2007.55>. Acesso em: 10 jun. 2018.

HARBAUGH, A. W. THE UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. Modflow-2005, **The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model – The Ground-Water Flow Process. 2005.** 253 p. Disponível em: <<https://water.usgs.gov/ogw/modflow/MODFLOW.html>>. Acesso em: 30 nov. 2018.

HUYAKORN, P.S. *et al.* **SEFTRAN**: A Simple and Efficient Flow and Transport Code. Reston, Virginia: GeoTrans, Inc. 1984.

HUYSMANS, M.; DASSARGUES, A. Review of the use of Péclet numbers to determine the relative importance of advection and diffusion in low permeability environments. **Hydrogeology Journal**, [s.l.], v. 13, n. 5-6, p.895-904, 20 out. 2004. Springer Nature. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10040-004-0387-4>. Acesso em: 25 mai. 2018.

KARANOVIC, M.; NEVILLE, C. J.; ANDREWS, C. B. BIOSCREEN-AT: BIOSCREEN with an exact analytical solution. **Ground Water**, [s.l.], v. 45, n. 2, p. 242-245, mar. 2007. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00296.x>. Acesso em: 14 abr. 2018.

KOLDITZ, O.; RATKE, R.; DIERSCH, H.J.G.; ZIELKE, W. Coupled groundwater flow and transport: Verification of variable density flow and transport models. **Advances In Water Resources**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.27-46, fev. 1998. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0309-1708\(96\)00034-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0309-1708(96)00034-6). Acesso em: 12. jun. 2018.

KONIKOW, L.F; J.D. BREDEHOEFT. **Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water**. TWRI, Book 7, Chapter C2, U.S. Geological Survey: Reston, Virginia, 1978.

KRESIC, N. **Quantitative solutions in hydrogeology and groundwater modeling**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997

LANGEVIN, C.D.; HUGHES, J.D.; BANTA, E.R.; PROVOST, A.M.; NISWONGER, R.G.; PANDAY, S. **MODFLOW 6 modular hydrologic model version 6.0.2**: U.S. Geological Survey Software Release, 23 February 2018, <https://doi.org/10.5066/F76Q1VQV>. Disponível em: 22. jun. 2018.

LABORATÓRIO NACIONAL DE COMPUTAÇÃO CIENTÍFICA – LNCC. **Avaliação SCBR 2.0.52**: relatório final de avaliação do SCBR 2.0.52. Petrópolis, 2008. 466 p.

- MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. Transport of Organic Contaminants in Groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 384-392, 1985
- MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. 2. ed. São Paulo: Grupo Gen - Ltc, 2004. 460 p.
- MARCHI, C. H. Esquema de Alta Ordem para a Solução de Escoamentos de Fluidos sem Dispersão Numérica. **Journal Of The Brazilian Society Of Mechanical Sciences**, N.I., v. 15, n. 3, p. 231-249, set. 1993.
- NEVILLE, C. J. **Interpreting the MT3D mass budget**. San Francisco: S.S. Papadopulos & Associates, Inc., 2006. 10 p.
- NEWELL, C. J.; MCLEOD, R. K.; GONZALES, J. R. BIOSCREEN: **Natural attenuation decision support system user's manual**. Cincinnati: Office Of Research And Development, 1996. 100 p.
- OGATA, A.; BANKS, R. B. **A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media**. Washington D.C: United States Government Printing Office, 1961. (Geological Survey Professional Paper 411-A).
- PRICKETT, T. A.; NAYMIK, T. G.; LONNQUIST, C. G. **A “random-walk” solute transport model for selected groundwater quality evaluations**. Illinois State Water Survey, Bulletin 65. Champaign: Illinois, 1981
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 2003. 1313p.
- SHARIF, M. A. R.; BUSNAINA, A. A. evaluation and comparison of bounding techniques for convection-diffusion problems. **Journal Of Fluids Engineering**, [s.l.], v. 115, n. 1, p.33-36, 1993. ASME International. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1115/1.2910109>. Acesso em: 14 jul. 2018.

SRINIVASAN, V.; CLEMENT, T. P.; LEE, K. K. Domenico Solution? Is It Valid? **Ground Water**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.136-146, mar. 2007. Wiley. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00281.x>. Acesso em: 22 ago. 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC.
SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco: manual de referências técnicas. Versão 3.1. Florianópolis: 2015. 125p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Toxicological review of benzene (noncancer effects)**: in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC: EPA/635/R-02/001F, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. (Comp.). **Regional Screening Levels (RSLs)**: Generic Tables. 2018. Tables as of: May 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Acesso em: 2 ago. 2018.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. Hydrologic Analysis Software Support Program. **Water resources of the United States**: Software. 2016. Disponível em: <https://water.usgs.gov/software/ANALGWST/>. Acesso em: 5 jun. 2018.

VAN GENUCHTEN, M T; ALVES, W J. **Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation**. United States Department Of Agriculture: Agricultural Research Service. Beltsville. 1982. 149 p.

VASCONCELOS, A. **Transporte de contaminantes em meios porosos saturados e não saturados**. Estudo de caso: Vazamento de gasolina. 2008. 166 f. Dissertação (mestrado). Curso de Mestrado Profissional Em Engenharia Geotécnica Da UFOP, Escola De Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

WALLIS, I.; PROMMER, H.; POST, V.; VANDENBOHEDE, A.; SIMMONS, C.T. Simulating MODFLOW-based reactive transport under radially symmetric flow conditions. **GroundWater**, [s.l.], p.398-413, ago. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-6584.2012.00978.x>.

WEXLER, E. J. **Techniques of water-resources investigations of the United States geological survey**: analytical solutions for one-, two-, and three-dimensional solute transport in ground-water systems with uniform flow. Denver: United States Government Printing Office, 1992. 196 p.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J., WILSON, J.T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1999. 617p.

WOODS, J. A.; TEUBNER, M.D.; SIMMONS, C.T. NARAYAN, K.A. *et al.* Numerical error in groundwater flow and solute transport simulation. **Water Resources Research**, [s.l.], v. 39, n. 6, p.1-12, jun. 2003. American Geophysical Union (AGU). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1029/2001wr000586>. Acesso em: 22 ago. 2018.

YOSHINARI, A.; TERAMOTO, E. H.; CHANG, H. K. Erro associado à solução aproximada de Domenico em casos reais de contaminação e suas implicações para a quantificação de risco. **Águas Subterrâneas**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.1-12, 6 fev. 2015. Lepidus Tecnologia. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i1.27966>. Acesso em: 2 jul. 2018.

ZHENG, C.; WANG, P. P. **MT3DMS: Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's Guide**. Tuscaloosa, Al: U.s. Army Engineer Research And Development Center, 1999. 221 p.