

Artigos

Simulação geoestatística e numérica para previsão da eficiência da remediação por oxidação química *in situ*

Geostatistical and numerical simulation to predict the *in situ* chemical oxidation effectiveness

Elias Hideo Teramoto^{1,2}; Marco Aurélio Zequim Pedde¹; Hung Kiang Chang^{1,2,3}✉

¹ Laboratório de Estudos de Bacias (Lebac) - Unesp, Campus de Rio Claro, SP

² Centro de Estudos Ambientais (CEA), Unesp - Campus de Rio Claro, SP

³ Departamento de Geologia Aplicada (Unesp), Campus de Rio Claro, SP

✉ teramoto@rc.unesp.br, mpede@yahoo.com, chang@rc.unesp.br

Resumo

Palavras-chave:

Remediação.
Oxidação química *in situ*.
Modelos estocásticos.
Geoestatística.
Simulação numérica de fluxo e transporte.

A eficiência dos sistemas de remediação, como a oxidação química *in situ* (ISCO) é fortemente restringida pela presença de heterogeneidades nos valores de permeabilidade. As incertezas relacionadas à presença de heterogeneidades nos aquíferos em relação aos sucessos dos sistemas de remediação podem ser determinadas por intermédio de simulações estocásticas, embora tal metodologia não tenha sido empregada comumente para problemas envolvendo ISCO. Em decorrência deste cenário, foi objetivo deste trabalho desenvolver um procedimento metodológico para prever a eficiência da técnica de remediação por oxidação química *in situ* a partir do emprego de simulações estocásticas e simulações numéricas de fluxo e transporte. No caso hipotético simulado, foram gerados 30 campos randômicos tridimensionais equiprováveis de condutividade hidráulica e a eficiência da remediação foi testada em todos estes cenários. Os resultados indicam que o sistema de remediação proposto será ineficiente em 100% dos casos, invocando a necessidade de alterações no projeto inicial, tais como número de pontos e tempo de injeção. O elevado grau de incerteza identificado no cenário de contaminação admitido sugere ainda que novas investigações sejam realizadas para redução de incertezas e previsões mais realistas.

Abstract

Keywords:

Remediation.
In situ chemical oxidation.
Stochastic models.
Geostatistics.
Numerical simulation of flow and transport.

The efficiency of remediation systems such as chemical *in situ* oxidation (ISCO) is constrained by heterogeneities in the permeability. The uncertainties regarding to the presence of heterogeneities in aquifers in relation to successes of the remediation systems can be determined by means of stochastic simulations, although no such methodology has not been commonly employed for ISCO. Because this scenario, the goal of present work was to develop a methodological procedure to predict the efficiency of the *in situ* chemical oxidation remediation technique employing stochastic simulations and numerical simulations of flow and transport. In the simulated hypothetical cases, 30 equiprobable three-dimensional hydraulic conductivity random fields were generated and the remediation effectiveness was tested in all these scenarios. The results indicate that the proposed remediation system will be largely inefficient in 100% of cases, bring up the need for changes in the initial design, such as number of injection points and duration of injection. The high uncertainty degree in the assumed contamination scenario also suggests that further investigations are undertaken to reduce uncertainties and more realistic predictions.

Revisado por pares.

Recebido em: 02/01/2019.

Aprovado em: 08/03/2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i2.29282>

1. INTRODUÇÃO

O risco à saúde humana decorrente da presença de contaminantes orgânicos em subsuperfície suscitou o desenvolvimento de diferentes técnicas de remediação, que consistem em ações que promovam a remoção ou destruição do contaminante presente no meio poroso. De acordo com Kuo (2014), as técnicas de remediação podem ser classificadas em dois grupos distintos, a saber: *in situ* e *ex situ*. As técnicas de remediação *ex situ* são aquelas que promovem a extração do

contaminantes de subsuperfície, tais como bombeamento e tratamento, *air sparging*, extração multifásica, etc. Em oposição, as técnicas de remediação *in situ* são aquelas que promovem a destruição do contaminante em subsuperfície, tais como barreiras reativas, biorremediação e oxidação química *in situ*.

O forte caráter oxidante de alguns compostos, como o persulfato, peróxidos, ozônio e permanganatos, faz com que estes sejam termodinamicamente eficientes para a quebra de con-

taminantes orgânicos a partir de reações exotérmicas. Baseando-se na eficiência destas substâncias na destruição de contaminantes orgânicos, foi desenvolvido o método de remediação oxidação química *in situ* (ISCO), que consiste na injeção de agentes oxidantes em subsuperfície para que estes promovam a redução da massa de contaminantes na forma residual, adsorvida ou dissolvida (KREMBS et al., 2011). Em condições laboratoriais, onde os reagentes, contaminantes, solo e água subterrânea são homogêneos, propiciando o contato efetivo entre contaminante e o agente oxidante, existem condições ideais para a eficiência plena do ISCO (BROWN et al., 2006; FERREIRA et al., 2017). Em condições de campo, entretanto, a eficiência do ISCO é amplamente variável em decorrência da presença de heterogeneidades geológicas, que impedem o contato entre o oxidante e o contaminante, como pontuado por Seol et al. (2003), Tsitonaki et al. (2010), Krembs et al. (2011), Suthersan et al. (2017), dentre outros.

De acordo com estes autores, a presença de heterogeneidades restringe a capacidade do sistema de injeção de introduzir o oxidante no meio poroso contaminado nas quantidades e volumes apropriados para a efetividade deste método de remediação. De acordo com esses autores, a presença de heterogeneidades restringe a capacidade do sistema de injeção de introduzir o oxidante no meio poroso contaminado, nas quantidades e volumes apropriados para a efetividade deste método de remediação. Na porção da zona saturada com elevada permeabilidade a entrega do oxidante é eficiente, enquanto em lentes ou camadas com baixa permeabilidade o movimento advectivo do oxidante durante a injeção é severamente limitado.

Diante do efeito exercido pelas heterogeneidades geológicas, a distribuição tridimensional da condutividade hidráulica (K)

deve ser caracterizada suficientemente para evitar incertezas no desempenho do ISCO (SUTHERSAN et al., 2017). Em meios heterogêneos, a variação aparentemente errática do K e a incerteza de sua distribuição requer sua modelagem como função espacial aleatória, o que implica na necessidade do emprego de simulações estocásticas (FIORI et al., 2016). A avaliação das incertezas da eficiência de diferentes alternativas de remediação decorrentes de heterogeneidades geológicas por intermédio de simulações estocásticas já foi previamente abordada em diversos trabalhos, exemplificando os trabalhos de Mylopoulos et al. (1999), Lemke & Abriola (2003), Moreno & Paster (2017), Jiang et al. (2018) e Wu et al. (2018). Trabalhos abordando o emprego de simulações estocásticas para avaliar as incertezas relacionadas à remediação por ISCO em aquíferos heterogêneos, embora relevantes, são bastante escassos.

A eficiência da remediação por oxidação química *in situ* não pode ser assegurada em decorrência da ampla variabilidade espacial de K, fazendo com que existam incertezas no grau de efetividade da intervenção planejada. Face ao cenário exposto, o objetivo do presente trabalho consiste em empregar uma metodologia que permita prever probabilisticamente, as chances de êxito por esta técnica de remediação, aplicando a combinação de simulações geoestatísticas e simulações numéricas de fluxo e transporte.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo e Geologia Regional

O município de Cubatão/SP, localizado a 58 km da capital do estado de São Paulo (Figura 1), representando o maior pólo químico e petroquímico da América Latina.

Figura 1 - Localização da área de estudo



A área de estudo se situa na interface entre as rochas do Embasamento Cristalino e depósitos sedimentares quaternários de origem predominantemente fluvial. As rochas do Embasamento Cristalino são representadas por duas unidades ambas de idade Pré-Cambriana, denominados de Complexo Piaçaguera e o Grupo Paraíbuna (IPT, 1993), que ocorrem nas áreas

das encostas da Serra do Mar e em morrotes dispersos pela planície costeira.

O Complexo Piaçaguera é constituído por rochas metamórficas de alto grau, representadas por gnaisses de tipos diversos, de composição tonalítica a granítica, com diferentes

graus de migmatização e predomínio de estruturas estomáticas. As rochas do Grupo Paraíba, constituído por metassedimentos, aparecem intercalados às rochas do Complexo Piaçaguera, em forma de faixas e lentes compostas por calcosilicatos, mármore, micaxistos e quartzitos, e alguns corpos anfibolíticos de pequena expressão. Ambas as unidades ocorrem em faixas alongadas de direção ENE, paralelas à direção da escarpa da Serra do Mar. Além de rochas gnáissicas do Proterozoico, são ainda observados corpos granitoides intrusivos de idade paleozoica.

De acordo com Alberto (2010), as extensas coberturas sedimentares quaternárias na área de estudo são, na maioria dos casos, representadas por depósitos fluviais arenosos a argilosos interdigitados com material proveniente de fluxo gravitacional. As informações apresentadas por Alberto (2010) sugere

rem que as espessuras dos sedimentos na área de estudo apresentam uma tendência de espessamento na direção SE, podendo superar 20 metros.

2.2. Dados de Condutividade Hidráulica

A análise de 39 perfis descritivos de sondagens a percussão disponíveis na área permitiu a identificação de 5 grupos litológicos distintos, a saber: sedimentos argilosos, sedimentos siltosos, sedimentos areno-argilosos cascalhosos, sedimentos areno-argilosos e sedimentos arenosos, que são compatíveis com aquelas descritas por Alberto (2010). Por intermédio de ensaios de *slug* realizados na área de estudo e apresentados no trabalho de Alberto (2010), foi possível estabelecer uma relação entre cada grupo litológico e seus respectivos valores médios de condutividade hidráulica (Tabela 1).

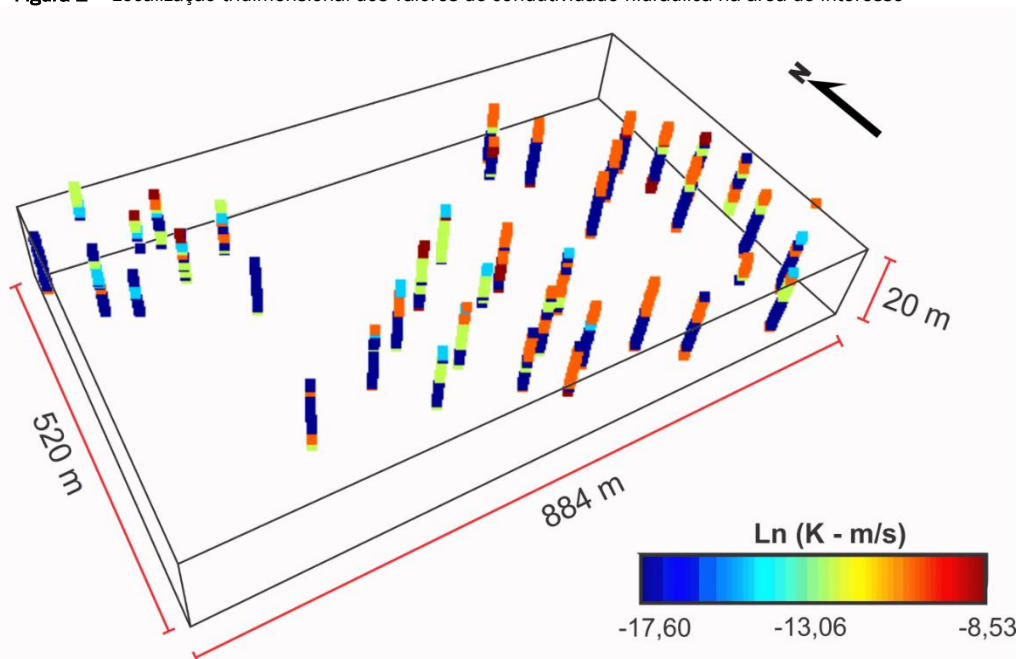
Tabela 1 – Associação entre litologias e valores médios de condutividade hidráulica a partir de informações retiradas de Alberto (2010)

Litologia	Condutividade hidráulica (m/s)
Sedimentos argilosos	$2,27 \times 10^{-8}$
Sedimentos siltosos	$3,72 \times 10^{-7}$
Sedimentos areno-argilosos cascalhosos	$3,60 \times 10^{-6}$
Sedimentos areno-argilosos	$2,80 \times 10^{-5}$
Sedimentos arenosos	$1,98 \times 10^{-4}$

As informações litológicas dos perfis de descrições das sondagens foram substituídas por seus respectivos valores de condutividade hidráulica média (Tabela 1) no arquivo de dados empregado pelo programa computacional SGEMS (citar). Em razão da ampla variação dos valores deste parâmetro, alcan-

çando quatro ordens de grandeza, foi realizado a linearização destes dados a partir do cálculo de seu logaritmo neperiano ($\ln(K)$). A distribuição tridimensional dos valores de K, gerados a partir de informações litológicas, é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Localização tridimensional dos valores de condutividade hidráulica na área de interesse



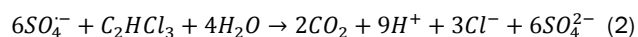
2.3. Cenário hipotético de contaminação e remediação proposta

O cenário de contaminação idealizada no presente trabalho compreende uma área-fonte hipotética com 200 metros de comprimento, 100 metros de largura e 4 metros de espessura, situado entre 6 e 10 metros de profundidade. A porosidade média do aquífero foi admitida torno de 0,10, valor que corresponde a uma média ponderada de todo o aquífero. A saturação média do NAPL, neste cenário idealizado de contaminação, foi de 10%, totalizando aproximadamente 667 moles de NAPL na região correspondente à área-fonte.

Para promover a remediação do cenário de contaminação descrito no presente trabalho, foi planejado um sistema de remediação baseada na oxidação química *in situ*, empregando o persulfato de sódio como agente oxidante. De acordo com HULING & PIVETZ (2006), o persulfato de sódio representa o oxidante preferido na remediação por ISCO em razão de sua elevada solubilidade em água e por seus produtos residuais não oferecem riscos ambientais. De acordo com Huling & Pivetz (2006), a ativação termal do persulfato corre a temperaturas entre 40 e 99 °C, o ânion persulfato é transformado no radical livre ($2SO_4^{\cdot-}$), que possui um elétron desapareado (Equação 1).



Ferreira et al. (2017) demonstraram experimentalmente que a ativação do persulfato pode ocorrer naturalmente a temperaturas entre 22 e 24 °C, intervalo de temperaturas comumente observadas em aquíferos tropicais. Este fato demonstra a possibilidade de injetar o persulfato no aquífero sem a ativação termal prévia em superfície. Tendo em vista que a área de estudo se situa em uma região tropical, assume-se que o persulfato injetado no intervalo contaminado do aquífero é ativado naturalmente, podendo oxidar o NAPL. Para fins práticos, o tricloroetileno (TCE) é utilizado como o composto de referência para expressar estequiometricamente a reação de oxidação do NAPL (Equação 2).



De acordo com a relação estequiométrica apresentada na Equação 2, para remediar os 667 moles de NAPL são necessários de 2001 moles de persulfato. Para promover a oxidação do NAPL residual, foi planejado a injeção de persulfato a partir de uma malha regular de 36 pontos de injeção com equidistâncias de 20 m entre si (Figura 3). A injeção foi planejada para ser efetivada a partir da técnica *direct-push* (Figura 4) em cada ponto previamente estabelecido com uma pressão de injeção de 50 psi prolongado por um período de duas horas.

Figura 3 – Área-fonte no cenário de contaminação idealizado e localização de 36 pontos de injeção de persulfato planejados

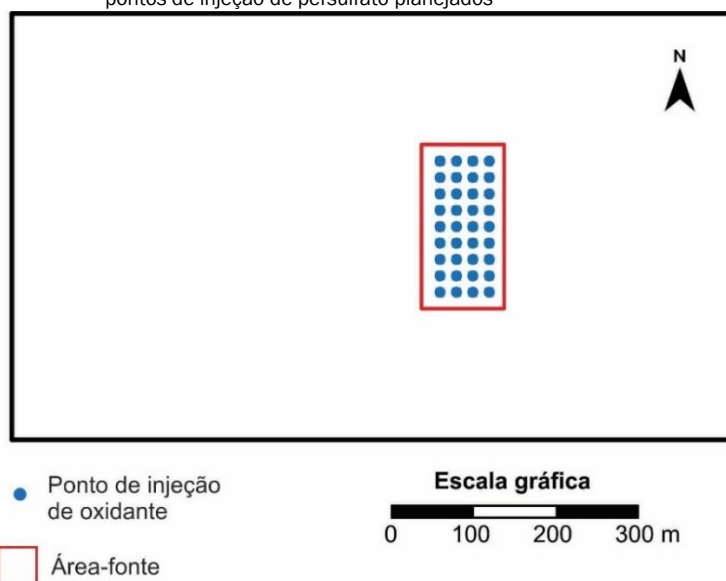
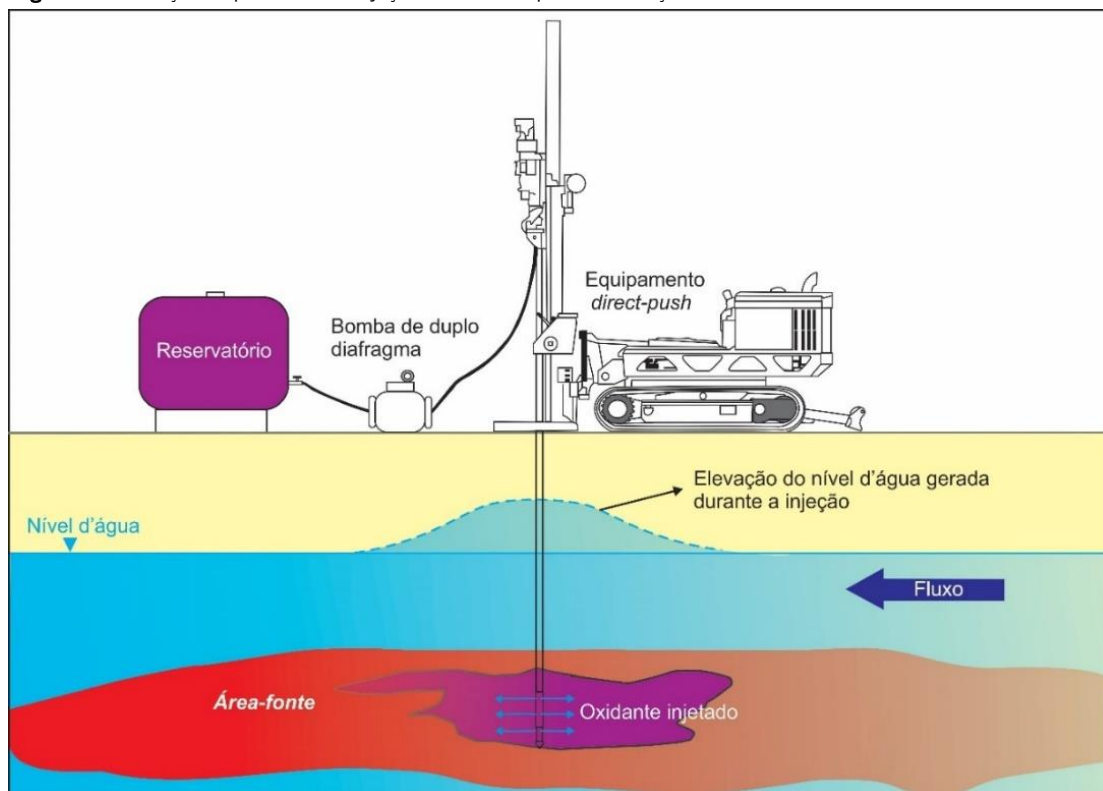


Figura 4 - Ilustração esquemática da injeção de oxidante para remediação de uma área-fonte



2.4. Simulações Geoestatísticas

De acordo com Goovaerts (1997), a simulação gaussiana sequencial é a aplicação do procedimento de simulação sequencial para funções aleatórias multigaussianas, sendo utilizada como uma alternativa para se eliminar o efeito de suavização, observada nas técnicas de krigagem. Segundo Goovaerts (1998), uma distribuição multivariada de N pontos pode ser dividida em um conjunto de N funções de distribuição acumulada (CDFs) (Equação 3).

$$F(x_1, x_2 \dots x_N; t_1, t_2 \dots t_N | n) = F(x_1; t_1 | n) F(x_2; t_2 | n + 1) \dots F(x_n; t_n | n + N - 1) \quad (3)$$

Considerando a simulação em N localidades x_j de um conjunto de dados $Z(x_j)$, uma simulação gaussiana sequencial é obtida adotando a sequência de passos sucintamente descrita abaixo (GOOVAERTS, 1997):

- A distribuição da variável $Z(x)$ é transformada para uma distribuição normal por intermédio da multiplicação desta por uma função de transformação normal (Equação 4).

$$Y(x) = \varphi(Z(x)) \quad (4)$$

Onde φ a função de transformação para a distribuição normal, com média nula ($\varepsilon[Y(x)] = 0$), e variância unitária ($Var[Y(x)] = 1$).

- Construção do variograma da variável transformada $Y(x)$;
 - Adoção de um caminho aleatório onde o ponto da malha é avaliado uma única vez em cada simulação e o valor neste ponto é estimado a partir do

conjunto de dados condicionantes, representado por dados próximos, incluindo os dados estimados previamente e os dados originais;

- Emprego da krigagem com o modelo variográfico dos valores de $Y(x)$ para determinação da média e variância da função densidade acumulada $Y(x)$ no ponto x ;
- Seleção de um valor da densidade acumulada condicional e incorporar ao conjunto de dados da realização atual;
- Repetição o mesmo procedimento em todos os nós da malha, seguindo o caminho aleatório;
- Ao final da simulação gaussiana sequencial, os valores simulados, que possuem uma distribuição gaussiana, devem ser transformados para a escala original da variável em análise (Equação 5).

$$z_i(x) = \varphi^{-1}(y_i(x_i)), i = 1, N \quad (5)$$

As realizações geradas pelas simulações gaussianas sequenciais resultam em imagens equiprováveis, ilustrando a variabilidade espacial dos dados (DEUTSCH & JOURNAL, 1998). A construção de campos randômicos tridimensionais de condutividade hidráulica foi efetuada a partir de 30 realizações (REMY et al., 2009).

2.5. Simulações Numéricas de fluxo e transporte

2.5.1. Configuração do modelo

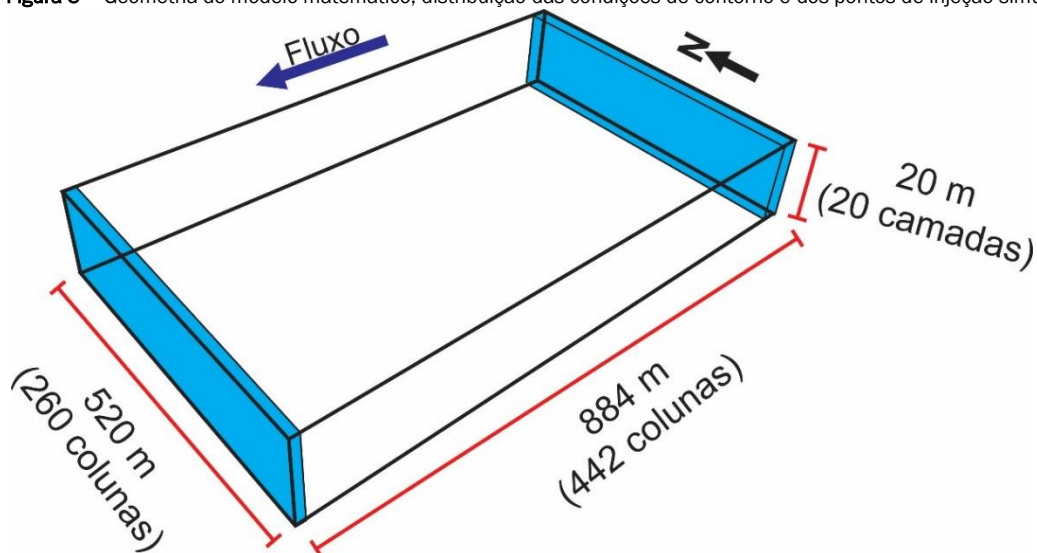
Para conduzir as simulações da eficiência da remediação por ISCO foi realizada simulações numéricas de fluxo em regime transiente empregando o aplicativo MODFLOW 2005 (HARBAUGH, 2005) e transporte de solutos MT3DMS (ZHENG et al.,

2012) por intermédio do programa ModelMuse (WINSTON, 2009).

O domínio do modelo possui 884 metros de comprimento, 520 metros de largura e 20 metros de espessura (Figura 5). A discretização do modelo foi equivalente à malha simulação estocástica, isto é, 442 colunas, 260 linhas e 20 camadas, com

espaçamento de 2 m na direção X e Y e 1 m na direção Z. Adotando tal procedimento é possível a inserção direta dos campos randômicos de K dentro dos modelos numéricos. Os valores de carga hidráulica de ambas as condições de contorno visaram assegurar um gradiente hidráulico médio de 0,0082 no domínio do modelo, compatível com as observações de campo.

Figura 5 – Geometria do modelo matemático, distribuição das condições de contorno e dos pontos de injeção simulados



Para reproduzir as condições operacionais reais, nos 36 pontos de remediação, a injeção de oxidante é procedida sequencialmente, isto é, a injeção em um determinado somente se inicia após a injeção findar no ponto anterior. A injeção planejada tem duração de 2 horas e pressão de injeção de 50 psi.

Para reproduzir a injeção nas condições operacionais planejadas nas simulações numéricas realizadas foi adotado o conjunto de procedimentos descritos abaixo.

- Simulações numéricas de fluxo em regime permanente para estabelecer as condições iniciais do aquífero, antecedendo a injeção;
- Atribuição de uma carga hidráulica 3,5 metros superior à carga hidráulica inicial, gerada pela simulação em regime permanente no primeiro ponto de injeção para reproduzir a imposição de um gradiente de pressão (ΔP) equivalente à 5 psi. Esta condição de contorno foi imposta dentro de um período de 2 horas, correspondendo período correspondente à injeção. Após o período de operação de injeção (3 horas), esta condição de contorno é desativada;
- concomitantemente à imposição da condição de contorno de carga especificada, foi atribuído uma condição de contorno de concentração especificada com concentração de 10 g/L de persulfato, compatível com a solução injetada. Similarmente à condição de contorno de carga especificada, uma vez findada a injeção, esta condição de contorno foi desativada.

- Após o encerramento do procedimento descrito acima no primeiro ponto de injeção, este mesmo procedido é replicado sucessivamente em todos os pontos de injeção.

A simulação da injeção foi realizada empregando cada um dos 30 campos randômicos tridimensionais de K geradas na simulação gaussiana sequencial, de modo que a eficiência da remediação a partir da injeção de oxidante possa ser avaliada nas diferentes realizações.

2.5.2. Quantificação da massa de oxidante injetada na área-fonte

Adotando uma razão estequiométrica apresentada na reação da Equação 2, estima-se a necessidade da injeção de 4002 moles de SO_4^- para destruir integralmente a massa de NAPL na área-fonte (667 moles). Para quantificar a eficiência da remediação por ISCO, é proposto no presente trabalho a adoção de um índice denominado Efetividade da remediação (IE), determinada a partir da massa injetada e aquela que é efetivamente injetada pelo sistema planejado, (Equação 6).

$$IE = \frac{M_{injetado}}{M_{eficiente}} \quad (6)$$

Onde $M_{injetado}$ representa a massa de SO_4^- efetivamente injetado na área-fonte (moles) e $M_{eficiente}$ a massa total de SO_4^- necessário para destruir toda a massa de NAPL na forma residual dentro da área-fonte (moles).

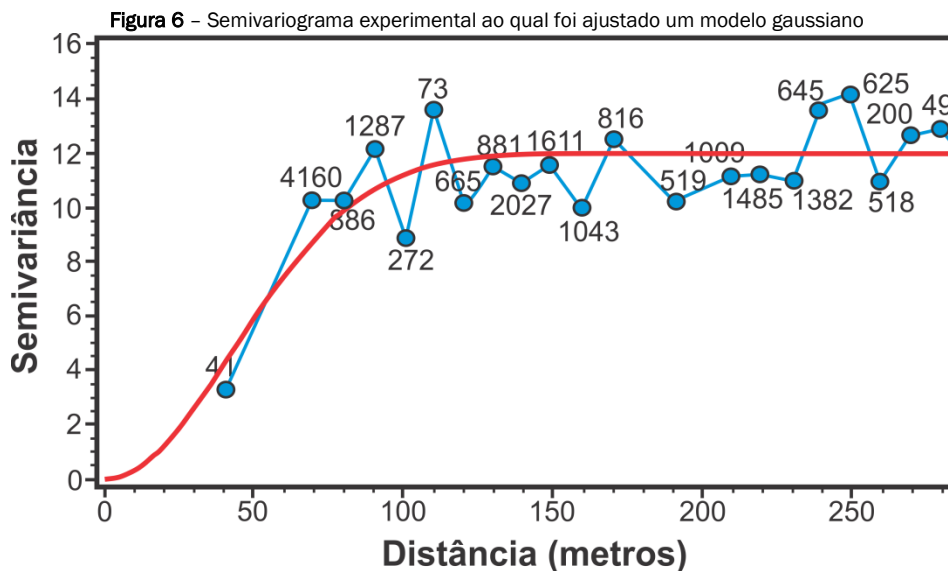
Na Equação 6, a remediação será bem-sucedida somente quando o valor de IE for igual ou superior a 3, baseando-se na relação na quantidade de persulfato necessário para a oxidação da totalidade do NAPL na área-fonte (Equação 2).

3. RESULTADOS

3.1. Cenários Geoestatísticos simulados

A partir dos valores de condutividade hidráulica foi construído

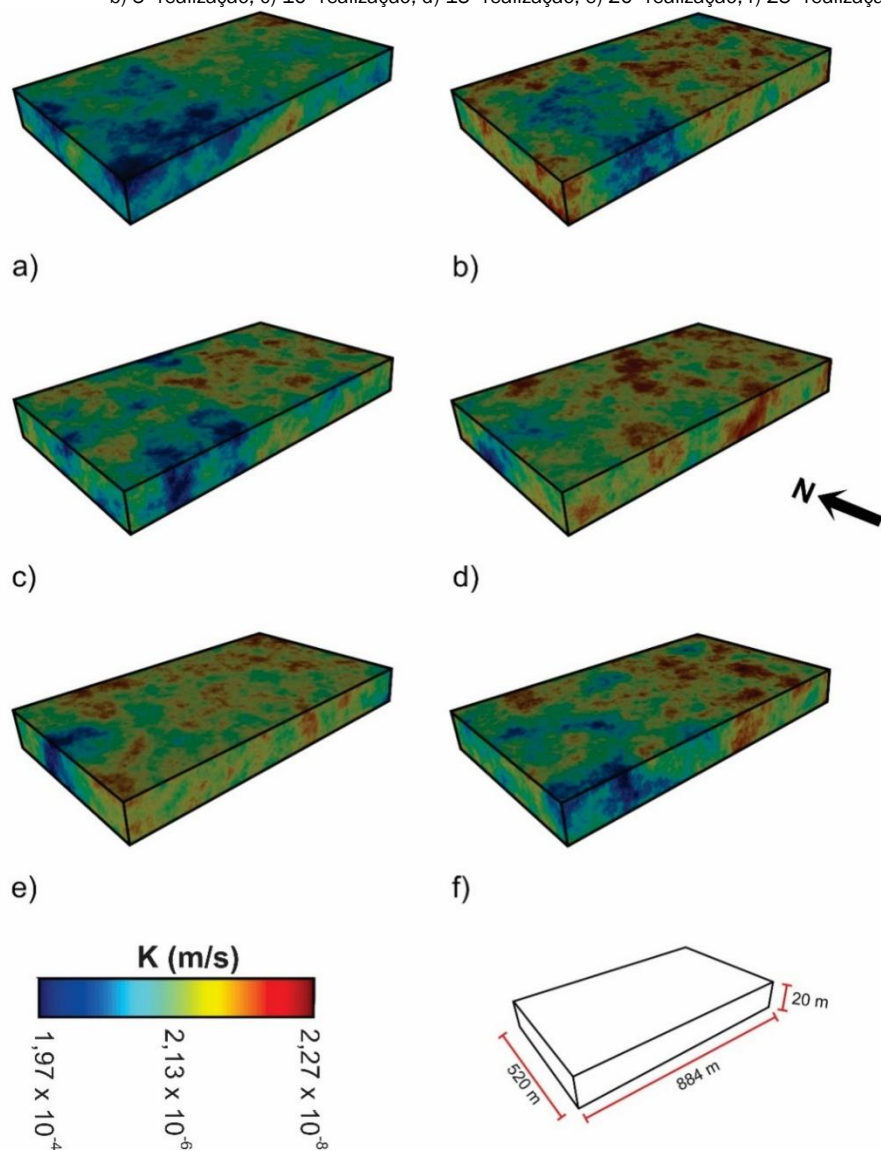
um semivariograma experimental ao qual foi ajustado um modelo semivariográfico para modelar a continuidade espacial deste parâmetro. O melhor ajuste foi obtido com um modelo gaussiano omnidirecional com alcances médio e máximo de 270 metros, alcance mínimo de 33 metros e soleira igual a 12 (Figura 6).



No aplicativo SGEMS foram geradas 30 realizações com distribuições distintas de condutividade hidráulica, empregando o modelo variográfico apresentado na Figura 5. Para exempli-

ficar a variabilidade dos resultados obtidos, na Figura 7 são apresentadas 6 realizações.

Figura 7 – Exemplos das simulações geradas pela simulação sequencial gaussiana: a) 1ª realização; b) 5ª realização; c) 10ª realização; d) 15ª realização; e) 20ª realização; f) 25ª realização

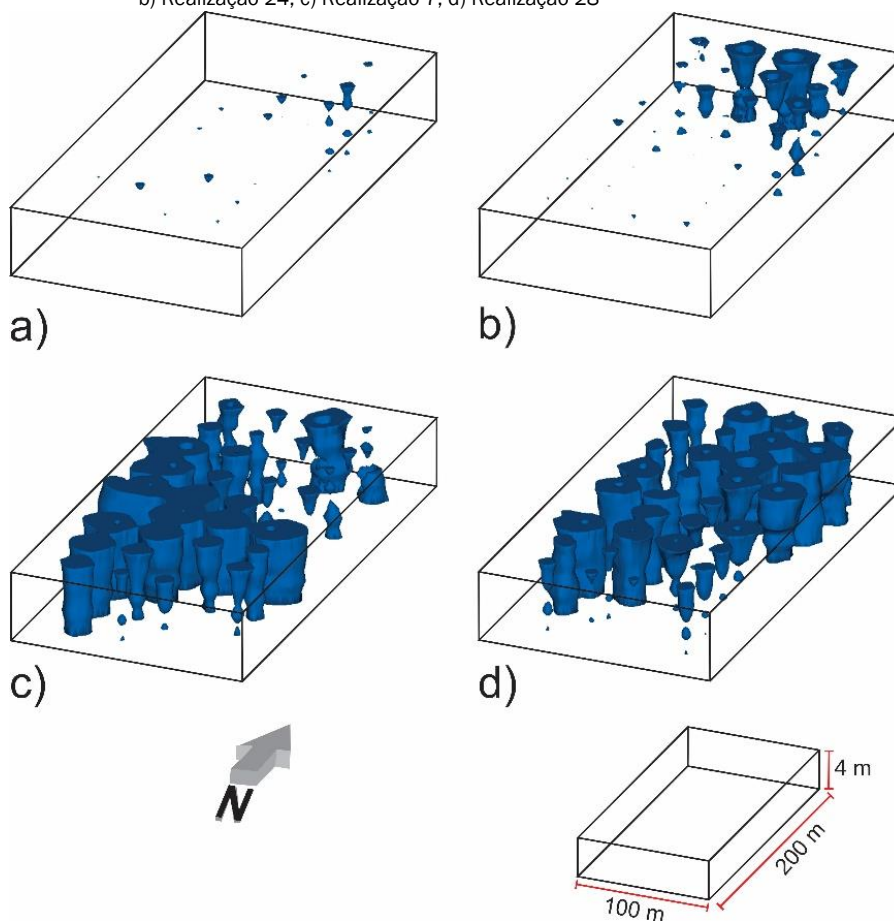


3.2. Resultados das simulações numéricas

A partir do arquivo de saída da simulação de transporte foram avaliadas as células da região correspondente à área-fonte

para determinação da distribuição e quantidade de massa de persulfato. Os resultados apresentados pelas 30 simulações apresentaram resultados amplamente dissimilares, como apresentados na Figura 8.

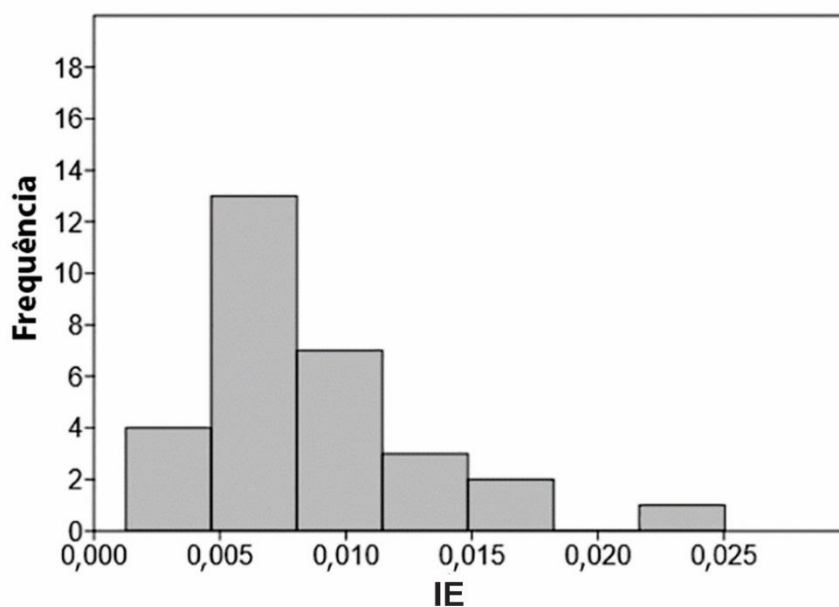
Figura 8 – Valores simulados de persulfato acima de 0,10 g/L dentro da área-fonte para: a) Realização 12; b) Realização 24; c) Realização 7; d) Realização 28



A massa do radical livre SO_4^- efetivamente injetado na área-fonte foi determinada a partir da somatória da massa deste composto em cada uma destas células do modelo que representavam a área-fonte. Dividindo a massa de SO_4^- efetivamente injetado pela quantidade de oxidante necessário para

destruir a totalidade de NAPL contido na área-fonte, foram calculados os valores de IE, de acordo com a Equação 6, para todos os cenários randômicos de K. O histograma dos valores de IE é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Histograma dos valores de IE nos 30 campos aleatórios tridimensionais de condutividade hidráulica geradas pelas simulações estocásticas



Os valores de IE variam entre $9,45 \times 10^{-5}$ e 0,019, valores substancialmente distantes daquele necessário para a eficiência plena do sistema de remediação, isto é, 6. Em 50% das simulações, o IE varia entre 0,00045 e 0,0008, indicando o intervalo mais provável de eficiência da remediação, enquanto o valor médio e o desvio-padrão são respectivamente 0,00065 e 0,00036, o que implica em um coeficiente de variação de 56,36%.

4. DISCUSSÕES

Como demonstrado por incontáveis trabalhos, o sucesso da remediação é fortemente impactado pela presença de heterogeneidades do aquífero contaminado. A distribuição de tridimensional de condutividade hidráulica em aquíferos heterogêneos é normalmente modelado como um fenômeno randômico e, por esta razão, a previsão do sucesso da remediação em tais condições deve ser conduzida a partir do emprego de premissas probabilísticas, embora esta abordagem seja pouco usual na prática. A remediação baseada no ISCO pode não ser bem-sucedida em aquíferos fortemente heterogêneos e, deste modo, a proposição de técnicas para prever o sucesso da remediação torna-se bastante relevante no gerenciamento de áreas contaminadas e gestão de recursos financeiros a serem dispendidos. A abordagem proposta no presente trabalho permite testar diferentes procedimentos operacionais a serem adotadas no processo de remediação, tais como tempo de duração da injeção, espaçamento entre os pontos de injeção e pressão de injeção, para avaliar em quais condições a probabilidade de sucesso será maior. Adicionalmente, as simulações permitem avaliar a ocorrência de efeitos adversos, tais como a migração do oxidante em corpos d'água superficiais ou em superfície em razão das condições operacionais planejadas.

Embora o presente trabalho tenha se restringido à análise das implicações da presença de heterogeneidades geológicas na eficiência da injeção, a existência destas implica, de maneira similar, em um cenário complexo de distribuição do NAPL no meio poroso. Por esta razão, os cenários reais de contaminação são mais complexos do que aqueles admitidos no presente trabalho e, em problemas práticos, esforços devem também ser destinados à determinação da distribuição tridimensional do NAPL residual para planejamento da remediação a ser implantada. Embora esta prática seja ineficiente, o ISCO é normalmente empregado sem que conduza investigações suficientemente detalhadas para determinação acurada da massa de NAPL residual e dos limites da área-fonte (SUTHERSAN *et al.*, 2017).

Uma das principais premissas implícitas na metodologia aqui proposta é a necessidade de existir a compatibilidade o número de amostras deve ser compatível com o grau de heterogeneidade geológica da área investigada para sua satisfatória caracterização. *A priori* não se conhece a quantidade ou a distribuição do conjunto amostral que produzam uma caracterização satisfatória. No entanto, as simulações estocásticas são capazes de oferecer esta resposta, uma vez que quantidade insuficiente de informações faz com que os cenários gerados pelo SGS sejam fortemente variáveis, implicando em um grau de incerteza elevado. Em situações onde as realizações geradas pelas simulações estocásticas são amplamente

dissimilares, verifica-se a necessidade da inclusão de informações geológicas adicionais, a partir de a realização de investigações mais detalhadas, para a redução de incertezas nas simulações numéricas. Dentro do contexto exposto, à medida que informações geológicas adicionais são obtidas, novas simulações devem ser realizadas e a variância das previsões dos modelos simulando a de injeção oxidantes devem ser quantificados. Neste caso, as simulações só serão consideradas representativas quando a variância dos resultados ser reduzidas para patamares considerados aceitáveis. A Figura 6 expõe a ampla variabilidade dos resultados gerados pelo método SGS na área estudada. Esta variabilidade é diretamente associada à quantidade limitada de informações geológicas disponíveis (Figura 2) que são incapazes de caracterizar satisfatoriamente as fortes heterogeneidades geológicas que caracterizam a área de estudo, registrando-se a necessidade de investigações adicionais para redução das incertezas associadas aos modelos de injeção de oxidantes na área-fonte.

A despeito das fortes variações nas respostas obtidas nas simulações estocásticas, a remediação testada no presente trabalho se mostrou estritamente ineficiente em todos as realizações geradas no SSG, como apresentado na Figura 8. O insucesso do ISCO decorre da forte heterogeneidade geológica local, característica comum aos depósitos fluviais meandranes, que compõe o aquífero local. Na área pertencente a este estudo é registrado o franco domínio de fácies de planícies de inundação, representados por litotipos siltsosos e argilosos. As lentes arenosas, pertencentes às fácies de preenchimento de canal ou barras marginais e dotadas de valores expressivos de permeáveis, possuem conectividade lateral limitada, impedindo que o oxidante seja injetado com eficiência. É notório que, embora a injeção tenha sido empreendida apenas no intervalo correspondente à área-fonte, parcela significativa do SO_4^{2-} migrou para região externa à esta, condicionada pela geometria dos corpos arenosos, o que em contribui para a ineficiência da remediação. Cabe destacar, entretanto, que as heterogeneidades geológicas não são as únicas responsáveis pelo insucesso da remediação aqui testada, uma vez que existem sérias dificuldades técnicas de se remediar o NAPL em sua fase residual. A quantidade de oxidante necessário para destruir a totalidade do NAPL nestes casos é bastante elevada e o êxito da remediação por ISCO é improvável.

Outro resultado que vale ser destacado é o elevado valor de coeficiente de variação entre as simulações geradas (56,36%), o que implica em elevado grau de incerteza. O ingresso progressivo de informações proveniente de investigações adicionais irá promover um decremento no coeficiente de variação dos resultados da simulação, implicando em redução de incertezas. Tendo em vista que a técnica SSG honra os dados originais, os resultados apresentam menor variabilidade quando existem informações em quantidades suficientes.

Em muitos casos, a aplicação do ISCO é acompanhada de uma forte redução das concentrações dos compostos de interesse e sucedida por incremento das concentrações. Este crescimento de concentrações é conhecido por "efeito rebote" e representa um fenômeno bastante recorrente em diversos estudos de casos (KREMBS *et al.*, 2011). De acordo com Seol *et al.* (2003) e Suthersan *et al.* (2017), o efeito rebote pode

ser atribuída à presença de heterogeneidades observadas na maioria dos aquíferos, que impedem que a injeção do oxidante se proceda de maneira eficiente. É provável que as simulações aqui apresentadas ostentem condições similares aos observados nos diferentes estudos de casos onde o efeito rebote foi reportado. Em tais condições, a destruição de massa em torno dos pontos de injeção sugere equivocadamente que a remediação foi eficiente. Entretanto, tendo em vista que o oxidante não atingiu regiões distantes do ponto de injeção, a maior parte do contaminante permaneça inalterado, fazendo com que as concentrações apresentem tendências de crescimento posteriormente ao emprego do ISCO.

Suthersan *et al.* (2017) pontua que o advento do ISCO antecede os recentes avanços nas técnicas de investigação com alta resolução e as percepções atuais são fundamentadas em um histórico de intervenções marcado por fracassos, uma vez que estas se basearam em conceitos equivocados e projetos inadequados. De acordo com Suthersan *et al.* (2017), o emprego de técnicas de alta resolução incrementa significativamente as chances de sucesso pela remedição por ISCO por possibilitar uma avaliação detalhada e precisa das propriedades hidráulicas do aquífero e da distribuição de contaminantes nos poros. O emprego da técnica de alta resolução MIP (*Membrane interface Probe*) permite identificar detalhadamente a distribuição tridimensional de elevadas concentrações de contaminantes orgânicos voláteis, enquanto o HPT (*Hydraulic Profiling Toos*) permite mapear com elevada resolução espacial os valores de condutividade hidráulica do aquífero. No entanto, embora a caracterização de alta resolução seja considerada a técnica de investigação ideal para o projeto bem-sucedido de tratamento químico, nem sempre está disponível ou tem custos proibitivos para casos onde os orçamentos existentes são limitados.

É importante salientar que a despeito de seu potencial para estudo de aquíferos heterogêneos, a SSG pode promover uma suavização excessiva dos valores de K, como demonstrado por Lee *et al.* (2007). Os resultados obtidos por estes autores indicam que a simulação gaussiana sequencial gera campos de condutividade hidráulica com transições graduais, que se opõe às condições geológicas reais, na qual os contatos são normalmente abruptos e truncados. O truncamento lateral de litologias permeáveis por litologias pouco permeáveis gera contrastes laterais de K mais acentuadas, dificultando ainda mais o movimento do oxidante químico durante o processo de injeção. A abordagem proposta no presente trabalho pode ser igualmente conduzida empregando outros métodos de simulação estocástica que fazem uso de premissas e aproximações distintas, incluindo as Cadeias de Markov, Simulação Sequencial Indicativa ou Geoestatística multipontos.

A presença do oxidante no meio poroso é responsável por forte diminuição da resistividade elétrica da zona saturada. Em razão do contraste de resistividade nos períodos pré e pós-injeção do oxidante, a técnica da tomografia elétrica 4D representa uma viável alternativa para o monitoramento da zona de influência do ISCO, como demonstrado em experimentos laboratoriais (MAO *et al.*, 2015) e em campo (TILDY *et al.*, 2017). Por esta razão, a tomografia elétrica 4D pode representar uma promissora técnica para monitorar o movimento do oxidante injetado dentro da zona, podendo ser empregado

como critério para quantificar a eficiência do ISCO. Cabe acrescentar que os resultados da tomografia elétrica podem servir como critério para se selecionar os conjuntos de simulações mais realistas e planejar novas intervenções, quando necessárias.

Os resultados da simulação geoestatística e numérica podem se prestar como critérios para otimização dos custos, uma vez que fornece a probabilidade de êxito. A incerteza pode ser mensurada adotando-se como critério o coeficiente de variação dos resultados da simulação. Em casos com elevado grau de incertezas, isto é, com elevados valores de coeficiente variação entre os resultados da simulação, sugerem a necessidade de investigações adicionais devem ser conduzidas para previsões mais realistas do ISCO.

5. CONCLUSÕES

A aplicação da metodologia proposta combinando a simulação gaussiana sequencial e simulações numéricas de fluxo e transporte se mostra uma promissora metodologia para prever probabilisticamente as chances de sucesso da técnica de remediação baseada na oxidação química *in situ*. Por intermédio da metodologia aqui descrita é possível testar o sistema de injeção mais eficiente, além de determinar o grau de incertezas existentes. Como vantagem adicional, menciona-se a possibilidade de se avaliar a necessidade da aquisição de informações provenientes de investigações adicionais para redução destas incertezas.

REFERÊNCIAS

- ALBERTO, M.C. *Heterogeneidades Geológicas e o Gerenciamento de Áreas Contaminadas em Local Situado na Interface da Serra do Mar com a Planície Aluvionar do Rio Cubatão (Cubatão/SP)*. 2010. 218 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, 2010.
- BROWN, C. L. et al. Demonstration of surfactante flooding on an aluvial aquifer contaminated with dense nonaqueous phase liquid. In: *Innovative Subsurface Remediation: Field Testing of Physical, Chemical, and Characterization Technologies*. ACS Symposium Series N. 725. Washington, DC: American Chemical Society, 1999, p. 65-85.
- DEUTSCH, Clayton V. et al. *Geostatistical software library and user's guide*. Oxford University Press, New York, 1998.
- FERREIRA, Ieda D. et al. Natural persulfate activation for anthracene remediation in tropical environments. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 228, n. 4, p. 146, 2017.
- FIORI, A. et al. Debates—Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: The relevance of stochastic subsurface hydrology to practical problems of contaminant transport and remediation. What is characterization and stochastic theory good for?. *Water Resources Research*, v. 52, n. 12, p. 9228-9234, 2016.
- GOOVAERTS, P. *Geostatistics for natural resources evaluation*. Oxford Univ. Press, New York. 1997.

- HARBAUGH, Arlen W. *MODFLOW-2005, the US Geological Survey modular ground-water model: the ground-water flow process*. Reston, VA: US Department of the Interior, US Geological Survey, 2005.
- HULING, S. G. AND B. Pivetz. *In-situ chemical oxidation—engineering issue*. EPA/600/R-06/072, 2007.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT. *Mapa geológico do Pré-ambriano de São Paulo, 1:500.000*. UNESP/Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais do Estado de São Paulo, São Paulo, 1993.
- JIANG, Xue et al. A stochastic optimization model based on adaptive feedback correction process and surrogate model uncertainty for DNAPL-contaminated groundwater remediation design. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, v. 32, n. 11, p. 3195-3206, 2018.
- KREMBS, Friedrich; CLAYTON, Wilson S.; MARLEY, Michael C. Evaluation of ISCO Field Applications and Performance. In: SIEGRIST, Robert L.; CRIMI, Michelle; SIMPKIN, Thomas J. (Ed.). *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. Springer Science & Business Media, 2011.
- KUO, Jeff. *Practical design calculations for groundwater and soil remediation*. CRC Press, 2014.
- LEE, Si-Yong; CARLE, Steven F.; FOGG, Graham E. Geologic heterogeneity and a comparison of two geostatistical models: Sequential Gaussian and transition probability-based geostatistical simulation. *Advances in water resources*, v. 30, n. 9, p. 1914-1932, 2007.
- LEMKE, L. D.; ABRIOLA, L. M. Predicting DNAPL entrapment and recovery: the influence of hydraulic property correlation. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, v. 17, n. 6, p. 408-418, 2003.
- MAO, Deqiang et al. Resistivity and self-potential tomography applied to groundwater remediation and contaminant plumes: Sandbox and field experiments. *Journal of Hydrology*, v. 530, p. 1-14, 2015.
- MORENO, Ziv; PASTER, Amir. Prediction of Remediation of a Heterogeneous Aquifer: A Case Study. *Groundwater*, v. 55, n. 3, p. 428-439, 2017.
- MYLOPOULOS, Y. A.; THEODOSIOU, N.; MYLOPOULOS, N. A. A stochastic optimization approach in the design of an aquifer remediation under hydrogeologic uncertainty. *Water Resources Management*, v. 13, n. 5, p. 335-351, 1999.
- RICCOMINI, C. Tectônica e sedimentação no sistema de rifts continentais da Serra do mar (bacias de Volta Redonda, Resende, Taubaté e São Paulo). In: Simpósio de Geologia, 1. *Anais...* Rio de Janeiro, SBG, p. 253-298, 1987.
- REMY, Nicolas; BOUCHER, Alexandre; WU, Jianbing. *Applied geostatistics with SGeMS: a user's guide*. Cambridge University Press, 2009.
- SEOL, Yongkoo; ZHANG, Hubao; SCHWARTZ, Frank W. A review of in situ chemical oxidation and heterogeneity. *Environmental & Engineering Geoscience*, v. 9, n. 1, p. 37-49, 2003.
- SIEGRIST, Robert L.; CRIMI, Michelle; SIMPKIN, Thomas J. (Ed.). *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. Springer Science & Business Media, 2011.
- SUTHERSAN, Suthan S. et al. *Remediation engineering: design concepts*. CRC Press, 2016.
- SUTHERSAN, Suthan et al. In Situ Chemical Treatment: A Love-Hate Relationship. *Groundwater Monitoring & Remediation*, v. 37, n. 1, p. 17-26, 2017.
- TILDY, Péter et al. Time lapse 3D geoelectric measurements for monitoring of in-situ remediation. *Journal of Applied Geophysics*, v. 136, p. 99-113, 2017.
- TSITONAKI, Aikaterini et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 1, p. 55-91, 2010.
- WINSTON, Richard B. *ModelMuse: a graphical user interface for MODFLOW-2005 and PHAST*. Reston, VA: US Geological Survey, 2009.
- WU, Ming et al. Effects of microarrangement of solid particles on PCE migration and its remediation in porous media. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 22, n. 2, p. 1001-1015, 2018.
- ZHENG, Chunmiao; WANG, P. Patrick. *MT3DMS: a modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide*. Alabama Univ University, 1999.