

Determinação do volume específico de Light Non-Aqueous Phase Liquids a partir de espessuras aparentes de fase livre em poços de monitoramento: análise de sensibilidade dos parâmetros envolvidos

Specific volume determination based on the apparent thickness of Light Non-Aqueous Phase Liquids free phase in monitoring wells: Sensitivity analysis of the parameters

Michelle Matos de Souza¹, Jonathan Tenório de Lima²,
Maria Claudia Barbosa³, Gerson Cardoso da Silva Júnior³

RESUMO

No presente artigo apresenta-se e discute-se a implantação de um modelo (algoritmo) derivado de um modelo teórico que foi desenvolvido com o propósito de determinar o volume específico (isto é, o volume de produto presente em subsuperfície por unidade de área planimétrica do aquífero) de *Light Non-Aqueous Phase Liquids* (LNAPL), a partir de medidas de espessura de fase livre registradas em poços de monitoramento. Utilizando esse modelo, contabilizou-se o volume específico de óleo para um caso real de pluma de fase livre em um posto de abastecimento de combustíveis, localizado no estado do Paraná, Brasil. Por fim, foi realizada uma análise de sensibilidade dos principais parâmetros envolvidos, tomando-se como referência esse caso real. A estimativa de volume de óleo no meio poroso mostrou-se mais sensível aos parâmetros relacionados à massa específica aparente seca do solo, à distribuição do tamanho dos grãos e à porosidade do solo, seguindo essa ordem de relevância. Os parâmetros relacionados ao contaminante (massa específica do óleo e fatores de escala) foram os que menos impactaram nos resultados de volume específico de LNAPL no meio poroso, para as faixas de variação consideradas nesse trabalho. Os resultados obtidos apontam para a necessidade da medição de alguns parâmetros que não são usualmente medidos durante a etapa de investigação ambiental. Sugere-se, portanto, a inclusão da medição desses parâmetros na etapa de investigação ambiental de um sítio contaminado por LNAPL.

Palavras-chave: volume específico de óleo; LNAPL; análise de sensibilidade; poços de monitoramento.

ABSTRACT

In the present article it is presented and discussed a model (algorithm) derived from a theoretical model developed to determine the specific volume (i.e. the volume of the product in the soil by planimetric unit area of the aquifer) of *Light Non-Aqueous Phase Liquids* (LNAPL) in the subsurface from free phase thickness measurements recorded in monitoring wells. Using this model the specific volume of oil was accounted for in a real case of a free phase plume at a gas station, located in the state of Paraná, Brazil. Finally, a sensitivity analysis of key parameters involved was performed, using as reference this real case. The estimated volume of oil in the porous medium was more sensitive to the parameters related to dry bulk density, the grain size distribution and the porosity of the soil, in this order of relevance. Parameters related to the contaminant (oil density and scale factors) presented the least impact on the results of specific volume of LNAPL in porous media, for the variation ranges considered in this work. The results point to the need of measuring some parameters that are not usually measured during environmental field survey stage of a site contaminated by LNAPL.

Keywords: specific oil volume; LNAPL; sensitivity analysis; monitoring wells.

¹Doutoranda na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

²Pesquisador na UFRJ - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

³Professor(a) associado(a) na UFRJ - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Endereço para correspondência: Michelle Matos de Souza - Rua Álvaro Ramos, 105/210 - Botafogo - 22280-110 - Rio de Janeiro (RJ), Brasil - E-mail: mmsouza79@gmail.com

Recebido: 23/03/15 - **Aceito:** 07/07/15 - **Reg. ABES:** 147540

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e da água subterrânea por contaminantes orgânicos constitui um problema muito frequente no contexto brasileiro e mundial e tem sido alvo de inúmeras pesquisas, abrangendo tanto as etapas de investigação como de remediação ambiental.

Um dos recursos utilizados para fazer o levantamento da área impactada e, posteriormente, também utilizados na etapa de remediação dessas áreas, são os poços de monitoramento. Esses poços permitem mapear a distribuição da contaminação em suas diversas fases (livre, dissolvida e gasosa) em subsuperfície. Além da possibilidade de coleta de amostras de gases e de água subterrânea para a realização de análises físico-químicas, nesses poços também são realizadas medidas de espessuras de óleo sobrenadante à água subterrânea. Essas espessuras de *Light Nonaqueous Phase Liquids* (LNAPL) registradas em poços de monitoramento (espessuras aparentes) podem e são geralmente utilizadas para calcular o volume de óleo presente na área contaminada. A estimativa precisa do volume de óleo presente no subsolo pode constituir um dado fundamental no planejamento da remediação de uma área impactada, tornando mais segura e eficiente a tomada de decisão.

As espessuras aparentes de óleo em poços de monitoramento não correspondem exatamente às espessuras de óleo no meio poroso (espessura real), conforme verificado por Lenhard e Parker (1990) e Farr, Houghtalen e Mcwhorter (1990). Essas relações têm sido objeto de estudo desde a década de 1960, com os trabalhos realizados por Van Dam (1967), De Pastovich *et al.* (1979) e Hall, Blake e Champlin (1984). A distribuição do LNAPL em subsuperfície é função das propriedades do produto, das pressões de ar e da água, e da distribuição do tamanho dos vazios de um meio poroso.

Muitos trabalhos já foram conduzidos no sentido de se relacionar as espessuras aparentes de fase livre nos poços de monitoramento com a espessura real de LNAPL no solo, dentre eles pode-se citar: De Pastovich *et al.* (1979), Hall, Blake e Champlin (1984), Hampton e Miller (1988), Ballesterio, Fiedler e Kinner (1994). Outros estudos também foram realizados com o intuito de relacionar a espessura aparente de LNAPL nos poços de monitoramento com o volume específico (isto é, o volume de produto presente no solo por unidade de área planimétrica do aquífero) de óleo como, por exemplo, os modelos desenvolvidos por Lenhard e Parker (1990), Farr, Houghtalen e Mcwhorter (1990) e Vogler, Arslan e Katzenbach (2001). Todos esses trabalhos contribuíram no entendimento dos fenômenos que ocorrem no meio poroso, produzindo essas diferenças nas espessuras reais e aparentes de óleo.

Cota e Kirchheim (1998) aplicaram o modelo teórico de Lenhard e Parker (1990) para contabilizar o volume específico de óleo em um estudo de caso. No presente artigo, foi implementado um algoritmo baseado no mesmo modelo teórico para determinação do volume específico de LNAPL em subsuperfície, a partir de medidas de espessura de fase livre registradas em poços de monitoramento. O modelo foi utilizado para realizar

uma análise de sensibilidade dos parâmetros envolvidos, tomando-se como referência um caso real de pluma de fase livre em um posto de abastecimento de combustíveis localizado no estado do Paraná, Brasil.

METODOLOGIA

A abordagem do tema proposta nesse trabalho segue uma necessidade de relacionar a informação coletada em campo (medidas de fase livre em poços) com um dado primordial (volume de óleo no meio poroso) para o planejamento estratégico da ação de remediação que deve ser adotada para uma área contaminada em particular.

No atual estudo, construiu-se um algoritmo com o modelo descrito por Lenhard e Parker (1990) para determinar o volume específico de óleo. Após a construção e verificação desse modelo físico, contabilizou-se o volume de óleo específico para um caso real. O volume específico de óleo também foi contabilizado utilizando-se de uma metodologia empírica geralmente utilizada na prática, somente a título de comparação. Procurou-se, por fim, realizar uma análise de sensibilidade dos parâmetros envolvidos nas equações que determinam o volume específico, de modo a verificar quais parâmetros podem provocar uma maior variabilidade nos resultados. Como muitos desses parâmetros não são medidos ou monitorados em campo, o objetivo nesse trabalho é indicar os parâmetros mais sensíveis e questionar a viabilidade ou a necessidade de medição desses parâmetros.

Aspectos teóricos

O modelo elaborado por Lenhard e Parker (1990) para estimar o volume específico de óleo no solo é dado pela Equação 1:

$$V_o = \int_{z_{inf}}^{z_{sup}} \Phi S_o(z) dz \quad (1)$$

onde:

V_o = volume específico de óleo [L^3/L^2];

Φ = porosidade do solo [-];

S_o = saturação da fase oleosa [-];

z_{sup} , z_{inf} = Elevações do terreno delimitando a zona de ocorrência do óleo [L].

Os limites de integração da Equação 1 devem corresponder à espessura de solo na direção vertical ao longo da qual o óleo está presente de forma contínua (D_o). Como será utilizado o modelo VG (VAN GENUCHTEN, 1980) para representar a relação entre saturação e pressão das fases, a elevação inferior da espessura de hidrocarbonetos no solo corresponderá à elevação da interface água-óleo registrada no poço de monitoramento (z_{ow}^{poc}). Já o limite superior dessa camada corresponderá à elevação inferior somada à espessura de hidrocarbonetos no solo dada pela Equação 2 (LENHARD & PARKER, 1990). Essas medidas indicadas no poço de monitoramento e no meio poroso estão representadas na Figura 1.

$$D_o = \frac{\rho_{ro} \beta_{ao} H_o}{\beta_{ao} \rho_{ro} - \beta_{ow} (1 - \rho_{ro})} \quad (2)$$

onde:

ρ_{ro} = massa específica relativa do óleo à água [-];

β_{ao} = fator de escala ar-óleo, apresentado na Equação 3 [-];

β_{ow} = fator de escala óleo-água, apresentado na Equação 4 [-];

H_o = espessura de hidrocarbonetos no poço de monitoramento [L].

Os fatores de escala (β_{ao} e β_{ow}) apresentados na Equação 2 podem ser estimados a partir dos dados de tensões interfaciais ar-óleo e óleo-água (LENHARD & PARKER, 1987), respectivamente, conforme as Equações 3 e 4:

$$\beta_{ao} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \quad (3)$$

$$\beta_{ow} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ow}} \quad (4)$$

onde:

σ_{aw} = tensão de superfície de água não contaminada [$MLT^{-2}L^{-1}$];

σ_{ao} = tensão de superfície do hidrocarboneto [$MLT^{-2}L^{-1}$];

σ_{ow} = tensão interfacial água-óleo [$MLT^{-2}L^{-1}$].

A saturação à fase oleosa (S_o) varia ao longo da direção vertical e depende das pressões do LNAPL, da água e do ar, além da distribuição de tamanho dos poros do solo. Para $Z_{inf} \leq Z \leq Z_{sup}$, a saturação de

óleo (S_o) é calculada a partir das saturações líquida total (S_t) e aquosa (S_w), conforme Equação 5:

$$S_o = S_t - S_w \quad (5)$$

As saturações líquida total e aquosa são determinadas a partir das saturações efetivas com base nas Equações 6 e 7:

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{S_{ws} - S_{wr}} \quad (6)$$

$$\bar{S}_t = \frac{S_t - S_{wr}}{S_{ws} - S_{wr}} \quad (7)$$

onde:

\bar{S}_w = saturação efetiva de água [-];

\bar{S}_t = saturação líquida total efetiva [-];

S_{wr} = saturação de água residual [-];

S_{ws} = saturação máxima de água [-].

As relações entre as pressões dos fluidos e as saturações para sistema bifásico água-ar podem ser descritas pelo modelo de VG (Equações 8 e 9):

$$S_w = [1 + (\alpha h_{aw})^n]^{-m} \quad \text{para } h_{aw} > 0 \quad (8)$$

$$S_w = 1 \quad \text{para } h_{aw} \leq 0 \quad (9)$$

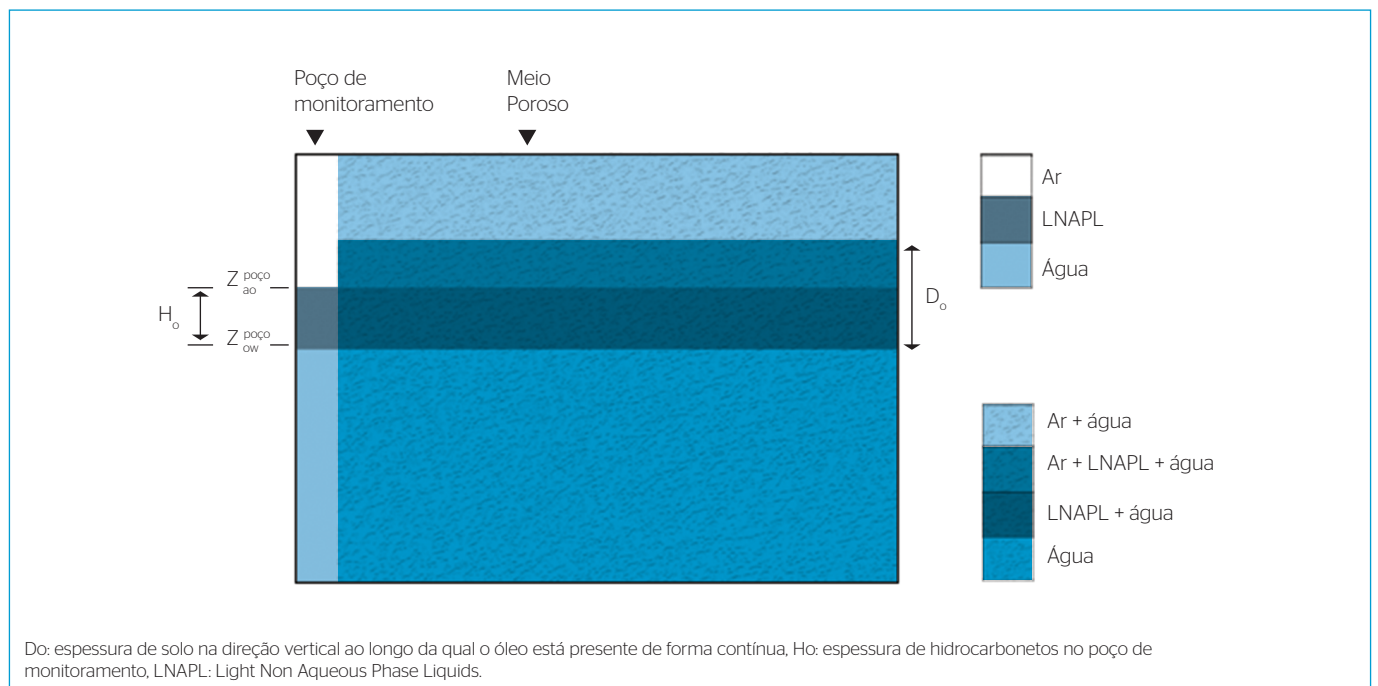


Figura 1 - Representação das elevações das interfaces dos fluidos no poço de monitoramento e da espessura de ocorrência de hidrocarbonetos no solo.

onde:

α = parâmetro da curva de VG para o meio poroso [L^{-1}];

m, n = parâmetros da curva de VG sendo $m = 1 - \frac{1}{n}$ [-];

h_{aw} = carga de pressão capilar relativa à interface ar-água [L];

Para sistemas trifásicos ar-óleo-água, as relações entre pressões e saturações são descritas por meio da extensão do modelo de VG, conforme premissas levantadas inicialmente por Leverett (1941) e estudos posteriores realizados por Parker, Lenhard e Kuppasamy (1987), Lenhard e Parker (1987), e Kaluarachchi e Parker (1992), onde as saturações aquosa e líquida total em um sistema ar-óleo-água (sendo a água o fluido molhante) serão funções independentes das cargas capilares óleo-água e ar-óleo, respectivamente, conforme mostram as Equações 10 a 13:

$$S_w = [1 + (\alpha\beta_{ow}h_{ow})^n]^{-m} \quad \text{para } h_{ow} > 0 \quad (10)$$

$$S_w = 1 \quad \text{para } h_{ow} \leq 0 \quad (11)$$

$$S_t = [1 + (\alpha\beta_{ao}h_{ao})^n]^{-m} \quad \text{para } h_{ao} > 0 \quad (12)$$

$$S_t = 1 \quad \text{para } h_{ao} \leq 0 \quad (13)$$

onde:

h_{ow} = carga de pressão capilar relativa à interface óleo-água [L];

h_{ao} = carga de pressão capilar relativa à interface ar-óleo [L].

Por sua vez, as cargas de pressão capilares são definidas pelas Equações 14 e 15:

$$h_{ao} = \rho_{ro} (z - z_{ao}^{poço}) \quad (14)$$

$$h_{ow} = (1 - \rho_{ro}) (z - z_{ow}^{poço}) \quad (15)$$

onde:

$z_{ao}^{poço}, z_{ow}^{poço}$ = elevações das interfaces ar-óleo e óleo-água, respectivamente, no poço de monitoramento (ver representação dessas elevações na Figura 1) [L].

Essas equações indicam que as cargas capilares entre as fases aquosa, oleosa e gasosa somente dependem da densidade relativa do óleo e das elevações relativas dos níveis dessas fases no poço de monitoramento.

Descrição do Algoritmo

Foi desenvolvido um algoritmo numérico em linguagem FORTRAN 90 para calcular o volume específico de LNAPL em meios porosos que contenham as três fases, a partir de dados de leituras de campo em poços de monitoramento.

O modelo emprega as etapas de cálculo apresentadas anteriormente (Equações 1 a 15). Este é um modelo 1D com discretização vertical em diferenças finitas, considerando um incremento espacial de 0,1 mm. A integração numérica correspondente à Equação 1 é realizada através da aplicação sucessiva da regra do trapézio aos intervalos definidos pelos incrementos no espaço.

Após a finalização da construção do algoritmo, o código foi testado/verificado com os dados de espessura de óleo registrados em poço de monitoramento para os solos 1 e 2 reportados nos Quadros 1 e 2 de Lenhard e Parker (1990). Os volumes específicos de óleo obtidos com o algoritmo corresponderam exatamente aos volumes reportados, com exceção do volume de óleo para a espessura de 250 cm de fase livre no poço. A fim de verificar os resultados encontrados, o mesmo modelo também foi construído e rodado na ferramenta *Subsurface Transport Over Multiple Phases* (STOMP), desenvolvido pelo grupo de hidrologia do *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) (WHITE & OOSTROM, 2000; 2006). Os resultados encontrados utilizando-se o STOMP para a espessura de 250 cm de fase livre corresponderam exatamente ao volume de óleo calculado com o algoritmo desenvolvido nesse trabalho. Dessa forma, os testes realizados apontam para a adequação do algoritmo ao modelo proposto e utilizado.

Estudo de caso

Para aplicação do algoritmo a um caso real foram utilizados os dados de uma investigação ambiental realizada em um posto de abastecimento de combustíveis, localizado no estado do Paraná, no Terceiro Planalto Paranaense, a oeste do estado.

A área de estudo está situada em região de clima subtropical, com temperaturas amenas e precipitações abundantes o ano todo. O relevo é constituído por um planalto de feição plana a suave ondulada, com presença de solos predominantemente argilosos, pedologicamente classificados como Latossolos Brunos e Roxos e Terra Roxa. O substrato rochoso, geralmente não aflorante na região do estudo, é constituído por rochas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. São basaltos toleíticos, por vezes com intercalações de arenitos, e também por vulcânicas ácidas, sendo esses litotipos cortados ou intercalados por diques e *sills* de diabásio ou dolerito. (FERNANDES et al., 2010; NARDY et al., 2011).

A planta de situação do posto com a localização dos poços de monitoramento é apresentada na Figura 2. As características mais importantes relacionadas a esse caso consistem de: vazamento de óleo diesel novo, solo predominantemente argiloso e profundidade média do aquífero livre de 3,3 m. As espessuras de óleo registradas nos poços estão indicadas no Quadro 1 e os resultados dos principais parâmetros físicos do solo que foram investigados em campo estão reportados no Quadro 2.

Os parâmetros necessários para calcular o volume específico de óleo, segundo o modelo proposto nesse trabalho, referem-se às características

do contaminante: massa específica relativa do óleo (ρ_{ro}) e fatores de escala ar-óleo e óleo-água (β_{ao}, β_{ow}); às propriedades do meio poroso: porosidade (ϕ) e parâmetros da curva característica (α, n, m, S_{wr}); e às medidas registradas no poço de monitoramento ($z_{ao}^{poço}, z_{ow}^{poço}$).

No que diz respeito aos parâmetros da curva característica, os dados do solo local indicam a presença de solo argiloso. Como não foi obtida a granulometria nem a curva de saturação-pressão capilar, utilizou-se os parâmetros para solo argiloso apresentados em Carsel e Parrish (1988).

Quanto às características do contaminante, a investigação ambiental realizada na área apontou a presença de óleo diesel proveniente de um vazamento no posto de abastecimento, ocorrido uma semana antes do início da investigação. Contudo, não foram realizadas análises para determinação da massa específica do LNAPL e das tensões

interfaciais entre os fluidos. A pesquisa bibliográfica possibilitou encontrar alguns trabalhos onde essas análises foram realizadas para determinação de propriedades do óleo diesel como, por exemplo, os trabalhos de Mercer e Cohen (1990), Marinelli e Durnford (1996)

Quadro 2 - Resumo dos principais parâmetros hidrogeológicos e geotécnicos do meio poroso local obtidos na investigação ambiental.

Parâmetros analisados	Resultados
Condutividade hidráulica (m.s ⁻¹)	1,12E-6
Direção do fluxo de água subterrânea	Norte-Sul
Massa específica aparente seca do solo (g.cm ⁻³)	1,15
Porosidade total (%)	56,50
Porosidade efetiva (%)	11,70
Umidade (%)	27,10

Quadro 1 - Dados das medidas realizadas nos poços de monitoramento durante investigação ambiental.

Poço de monitoramento	Cota relativa da boca do poço (m)	Profundidade do nível d'água (m)	Espessura de fase livre - H _o (cm)	$z_{ao}^{poço}$ (m)	$z_{ow}^{poço}$ (m)
PM 1	100,150	2,05	69	98,79	98,10
PM 2	99,800	4,00	170	97,50	95,80
PM 3	100,010	3,89	73	96,85	96,12
PM 4	98,000	2,91	30	95,39	95,09
PM 5	98,300	3,30	0	95,00	95,00
PM 6	100,135	3,39	30	97,04	96,74

PM: Poço de monitoramento

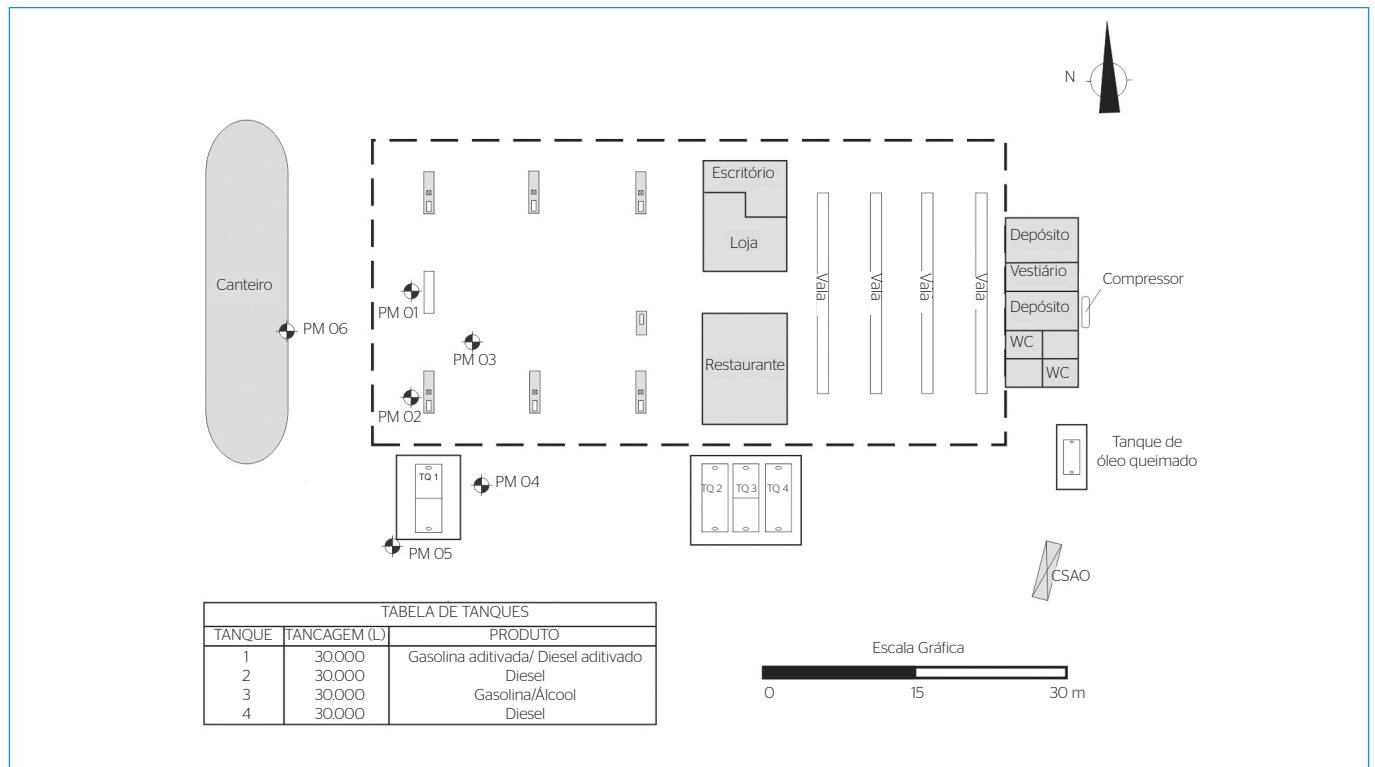


Figura 2 - Planta de situação do posto de abastecimento com localização dos poços de monitoramento.

e Johnson *et al.* (2002). Para esse caso particular, foram considerados os valores de massa específica de óleo e fatores de escala ar-óleo e óleo-água apresentados por Marinelli e Durnford (1996). Souza e Castro (2014) também adotaram valores dessa ordem de magnitude para a massa específica de óleo diesel nas simulações realizadas para verificar a vulnerabilidade de bacias de contenção de tanques de armazenamento de combustíveis. A análise de sensibilidade que é apresentada posteriormente nesse artigo emprega as faixas de variação desses parâmetros encontradas nessas referências.

O Quadro 3 apresenta os parâmetros e os respectivos valores que foram utilizados no algoritmo para o cálculo do volume específico de óleo presente na área do posto de abastecimento.

Metodologia empírica

Na prática, o volume total de óleo livre presente no solo pode ser estimado a partir da Equação 16.

$$V_o^{total} = H_o \cdot A_{pluma} \cdot \Phi_e \quad (16)$$

onde:

V_o^{total} = volume total de óleo [L³];

H_o = espessura de hidrocarbonetos no poço de monitoramento [L];

A_{pluma} = área superficial da pluma de fase livre [L²];

Φ_e = porosidade efetiva do solo [-].

E, portanto, o volume específico de óleo que poderia ser calculado utilizando-se dessa metodologia empírica seria (Equação 17):

$$V_o = H_o \cdot \Phi_e \quad (17)$$

Foram também contabilizados os volumes específicos de óleo a partir dos dados de espessura aparente de fase livre apresentados no estudo de caso, a título de comparação dos resultados encontrados.

Análise de Sensibilidade

De maneira geral, a realização de análise de sensibilidade visa verificar as respostas de um modelo a partir de alterações realizadas nos seus parâmetros de entrada e qual o peso dessas alterações nos resultados do modelo. Como reportado por Loosvelt *et al.* (2013), em estudos ambientais, a aplicação de métodos estatísticos padrão para processar dados composicionais é muito difícil, e muitos dos resultados são inválidos porque os métodos são inapropriados para analisar esse tipo de dados. Dados composicionais referem-se a dados multivariados que carregam somente informação relativa de componentes que representam parte de um todo, como, por exemplo, a distribuição do tamanho das partículas do solo e as tensões interfaciais em um sistema trifásico. Os componentes desses dados não estão livres para variar independentemente, de tal modo que, se um dos seus componentes diminui (por exemplo, o percentual de argila do solo ou a tensão interfacial óleo-água) pelo menos um dos outros componentes deve aumentar (por exemplo, o percentual de areia ou silte; e, no caso das tensões, a tensão interfacial óleo-ar). A análise de dados composicionais tem sido discutida desde o fim do século passado por vários pesquisadores a exemplo de Aitchison (1982) e Aitchison e Egozcue (2005).

Saltelli, Tarantola e Campolongo (2000) ressaltam que a realização da análise de sensibilidade permite a identificação/atribuição da incerteza na saída de um modelo para diferentes fontes de incerteza da entrada do modelo. Frey e Patil (2002) complementam mencionando que a análise de sensibilidade permite a priorização de coleta de dados

Quadro 3 - Valores utilizados para o cálculo do volume específico de óleo para o caso de estudo em cada poço de monitoramento.

Parâmetros de entrada do algoritmo	Valores					
Massa específica do óleo (g.cm ⁻³)	0,846 ^(a)					
Fator de escala ar-óleo (-)	2,080 ^(a)					
Fator de escala óleo-água (-)	2,040 ^(a)					
Porosidade total (%)	56,500 ^(b)					
Parâmetro α da curva de VG (l.cm ⁻¹)	0,008 ^(c)					
Parâmetro n da curva de VG (-)	1,090 ^(c)					
S_{wr} (-)	0,068 ^(c)					
S_{ws} (-)	1					
	PM1 ^(b)	PM2 ^(b)	PM3 ^(b)	PM4 ^(b)	PM5 ^(b)	PM6 ^(b)
Z_{do}^{poco} (m)	98,79	97,50	96,85	95,39	95,00	97,04
Z_{dw}^{poco} (m)	98,10	95,80	96,12	95,09	95,00	96,74
H_o (cm)	69	170	73	30	0	30

^(a)dados provenientes de Marinelli & Durnford (1996), ^(b)dados provenientes da investigação ambiental, ^(c)dados provenientes de Carsel & Parrish (1988).

adicionais ou de pesquisa sobre incertezas identificadas como mais relevantes/importantes. Fraedrich e Goldberg (2000), entre outros, mencionam que a realização da análise de sensibilidade possibilita verificar ou validar um modelo.

Considerando que o cálculo do volume específico de óleo em um meio poroso é realizado por meio do uso de parâmetros relacionados às propriedades do solo e do contaminante, e que muitos desses parâmetros não são usualmente medidos em campo (sendo atribuídos valores para esses parâmetros a partir de dados constantes na literatura para classes de solos e tipologia do contaminante), conclui-se que a análise de sensibilidade pode ser útil, principalmente na obtenção de parâmetros, através da priorização de coleta de dados adicionais ou de identificação de incertezas relevantes.

Segundo apresentado por Loosvelt *et al.* (2013), as técnicas para análise de sensibilidade podem ser classificadas em varredura (*screening*), global e métodos locais. Métodos de varredura visam identificar as entradas do modelo para as quais a saída é mais sensível. Os métodos globais calculam o efeito total dos dados de entrada na saída do modelo, ao longo de todo o domínio da entrada. Já os métodos locais investigam a sensibilidade dos resultados do modelo para um cenário de entrada específica, ou seja, um conjunto fixo de pontos de entrada a partir do domínio de entrada do modelo, sendo especialmente importantes para modelos complexos não-lineares. No presente trabalho realizou-se uma análise de sensibilidade do tipo 'local', dos parâmetros e suas respectivas faixas de variação, conforme apresentado no Quadro 4.

No que diz respeito aos parâmetros relacionados às propriedades/características do contaminante, foram utilizados dados disponibilizados por Mercer e Cohen (1990) para a massa específica do óleo diesel e, para os fatores de escala óleo-água e ar-óleo, por se tratar de dados composicionais, foram utilizados dois pares de valores apresentados nos trabalhos de Mercer e Cohen (1990) e Marinelli e Durnford (1996). É sabido que os fatores de escala estão intimamente associados à massa específica do óleo. Contudo, em função da ausência de dados disponíveis

que relacionem esses parâmetros do óleo diesel, essas entradas serão analisadas independentemente. A faixa de variação desses parâmetros está relacionada às características do óleo, tais como, composição química do óleo diesel, idade do derrame, temperatura do LNAPL em subsuperfície, etc.

Quanto às propriedades do meio poroso, para a porosidade do solo sabe-se que, a depender da composição granulométrica, da mineralogia e da consistência do material argiloso, essa propriedade varia consideravelmente. Para a definição da faixa de variação considerada no presente trabalho, foram consideradas as referências de índice de vazios apresentadas em Braja (2011) e foram calculadas as devidas correlações, resultando na faixa de variação apresentada no Quadro 4.

Para a definição da faixa de variação dos parâmetros de entrada da curva característica foram considerados alguns dados: a condutividade hidráulica, porosidade total, porosidade efetiva, massa específica aparente seca e a descrição da geologia local apontam para a presença de um solo argiloso na zona de ocorrência de Latossolos Brunos e Roxos e Terra Roxa. Como reportado por Marques, Libardi e Van Lier (2002), os latossolos podem ser considerados solos com grande homogeneidade morfológica. Tomazoni (2003) coletou diversas amostras nessa região e obteve um percentual de finos (soma dos percentuais de argila e silte) da ordem de 70%.

Os dados de distribuição granulométrica do solo podem ser utilizados para definir funções equivalentes de retenção de água no solo que podem ser ajustadas pelo modelo VG (VAN GENUCHTEN, 1980). Seguindo essa linha, foram construídas três curvas hipotéticas objetivando-se representar três possíveis distribuições de tamanho dos grãos mantendo-se o percentual de finos fixo em 70%. A Figura 3 mostra as três curvas hipotéticas, sendo que a curva-1 representa um material mais bem graduado e a curva-3 representa um material mais uniforme. A curva-2, intermediária das curvas anteriores, pode representar um ensaio de granulometria por peneiramento e sedimentação sem a adição de defloculante na preparação da amostra (comparando-se com a

Quadro 4 - Faixa de variação dos parâmetros de interesse.

Parâmetros de entrada do algoritmo	Faixa de variação					
Massa específica do óleo (g.cm ⁻³)	0,80-0,85 ^(a)					
β_{ao} - Fator de escala ar-óleo (-)	2,08 ^(b)			2,88 ^(a)		
β_{ow} - Fator de escala óleo-água (-)	2,04 ^(b)			1,44 ^(a)		
Porosidade total (%)	35-75 ^(c)					
Parâmetro α da curva de VG (1.cm ⁻¹) ^(d)	0,0268	0,0066	0,0060	0,0257	0,0062	0,0051
Parâmetro n da curva de VG (-) ^(d)	1,1696	1,5640	1,6918	12,604	16,151	16,890
S_{wr} (-) ^(d)	0,0951	0,0684	0,0316	0,1095	0,0736	0,0392
S_{ws} (-) ^(d)	0,4622	0,4209	0,4867	0,5518	0,4685	0,4126

^(a)Mercer e Cohen (1990); ^(b)Marinelli e Durnford (1996); ^(c)Braja (2011); ^(d)conjuntos de valores de curvas características obtidas a partir de curvas de granulometria hipotéticas apresentadas na Figura 3.

curva-1, que pode representar o ensaio com a adição de defloculante, para a faixa da curva compreendida no percentual que passa da peneira #200), e pode representar de forma mais realista a estrutura física do arranjo dos grãos em campo. Como reportado por Dourado, Silva e Marinho (2012), o uso de defloculante é muito indicado para a medição e estimativa de propriedades físicas mais complexas do solo, garantindo a completa dispersão dos agregados em partículas individuais. Contudo, para a contabilização do volume de óleo no solo, é importante que as partículas mantenham-se agrupadas, como se encontram na natureza.

A partir das curvas granulométricas (Figura 3), foram definidas as três composições granulométricas hipotéticas para obtenção dos parâmetros do modelo VG, conforme apresentado no Quadro 5. Para a obtenção dos parâmetros do modelo VG utilizando-se essas composições granulométricas foi empregado o software RETC versão 6.02, distribuído por PC-Progress, com as funções de pedotransferência de Rosetta, que são baseadas no conceito de redes neurais (SCHAAP; LEIJ; VAN GENUCHTEN, 2001). Os resultados encontrados para os parâmetros do modelo VG podem ser visualizados no Quadro 5.

A determinação dos parâmetros do modelo VG pode também ser realizada utilizando-se esse mesmo modelo de previsão, mas combinando-se as frações granulométricas com a massa específica aparente

seca do solo. Os resultados encontrados estão reportados no Quadro 6, utilizando-se a massa específica aparente seca determinada na investigação ambiental cujo valor foi apresentado no Quadro 2.

Comparando-se os valores dos parâmetros nos Quadros 5 e 6, é perceptível que a inserção da massa específica aparente seca do solo promove uma alteração nas curvas características e, portanto, optou-se por incluir esse parâmetro na análise de sensibilidade.

Para a realização da análise de sensibilidade, considerando-se as faixas de variação dos parâmetros apresentadas no Quadro 4, foi escolhida a medição de espessura aparente de fase livre registrada no poço PM2 (170 cm), correspondente à maior espessura de fase livre monitorada do caso real de referência (Quadro 1). Portanto, todas essas combinações de entrada no algoritmo foram realizadas utilizando-se essa espessura aparente de LNAPL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo de Caso

A partir dos parâmetros de entrada apresentados no Quadro 3, foram calculados os volumes específicos de óleo presente na área investigada. Os resultados obtidos estão apresentados no Quadro 7.

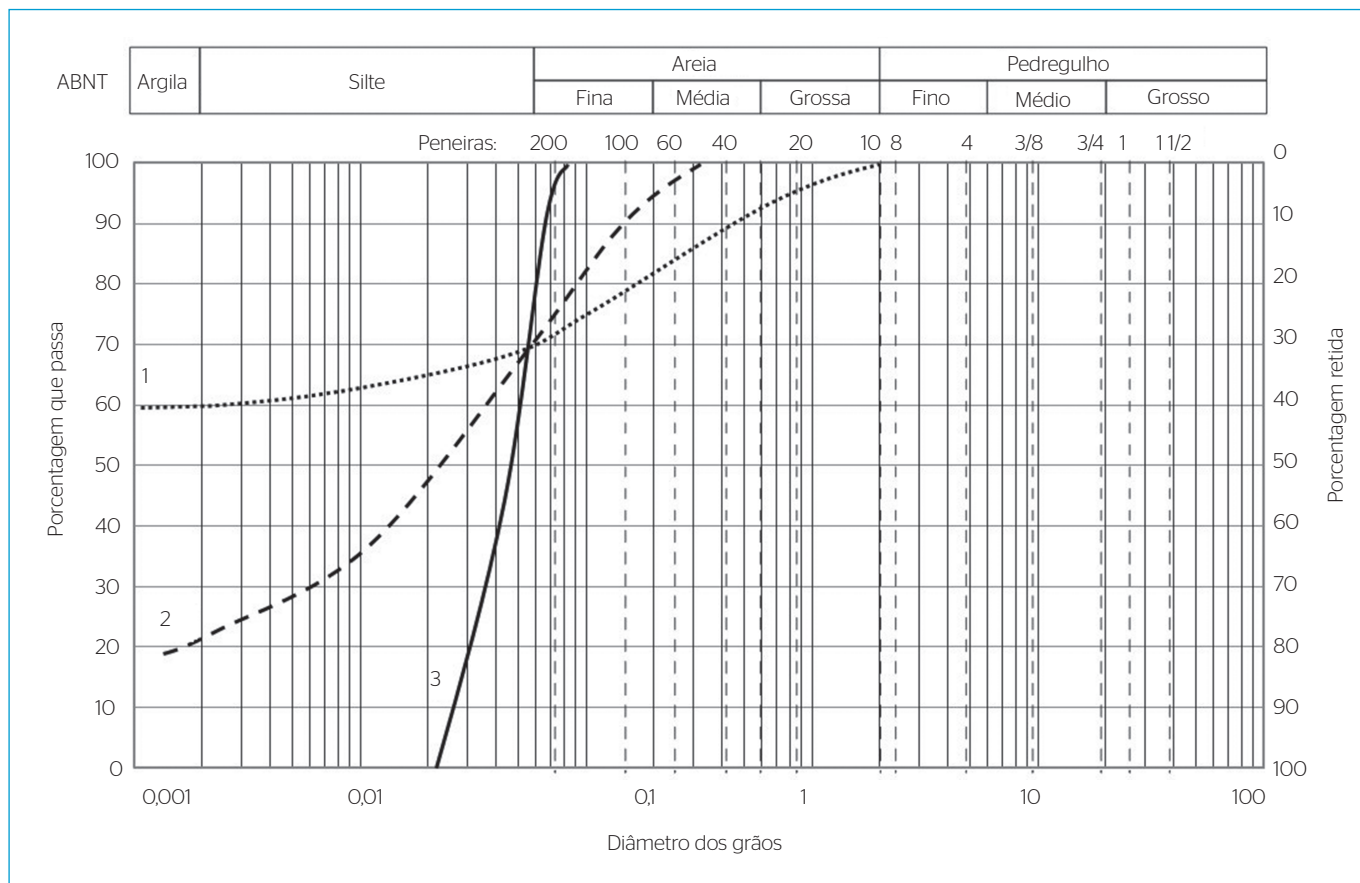


Figura 3 - Curvas granulométricas hipotéticas do solo com um percentual de finos de 70%.

É perceptível que a espessura de hidrocarbonetos no solo (D_o) é expressivamente maior do que as espessuras de óleo observadas nos poços (H_o), previamente apresentadas no Quadro 1. Isso se deve basicamente às propriedades do contaminante consideradas nessa simulação, não possuindo relação direta com as propriedades do meio poroso, conforme indica a Equação 2.

Conforme pode ser observado no Quadro 7, o volume específico de óleo variou entre zero e $1,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$. Essa faixa de variação equivale a faixa de 0 a 14,9 litros de diesel por m^2 de área superficial do posto. O cálculo do volume total de óleo presente no subsolo da área de estudo pode ser realizado utilizando-se esses volumes específicos e adotando-se um método para decompor as áreas de contribuição de cada poço de monitoramento. Como exemplo, os diagramas de *Voronoi* (ou polígonos de *Thiessen*) ou mapa de isoespessuras de óleo.

No Quadro 7, também constam os volumes específicos de LNAPL calculados por meio da metodologia empírica apresentada na Equação 17, utilizando-se o valor de porosidade efetiva de 11,7 % medida durante a etapa de investigação ambiental (Quadro 2).

Os volumes específicos de óleo obtidos a partir do modelo teórico foram relativamente baixos quando comparados com os resultados obtidos com a metodologia empírica para estimar a quantidade de óleo presente em uma área impactada. Utilizando-se o método empírico, foram encontrados volumes específicos de óleo da ordem de 10 a 75 vezes maiores que os valores obtidos empregando o modelo teórico. Utilizando da mesma metodologia teórica, Cota e Kirchheim (1998) verificaram variações de ordem semelhante ao contabilizar gasolina no meio poroso.

Logo, a metodologia utilizada na prática é questionável. Primeiro, por considerar que o volume de vazios interconectado drenável do solo está preenchido exclusivamente com LNAPL. As curvas características para modelos trifásicos atestam que essa premissa não pode ser considerada válida, independentemente do tipo de solo encontrado no local. Além disso, a experiência prática indica que os volumes de óleo recuperados por meio de sistemas de remediação são geralmente muito inferiores aos volumes de óleo contabilizados na etapa prévia à remediação por meio dessa metodologia empírica apresentada na

Quadro 5 - Distribuições granulométricas de três solos hipotéticos e parâmetros do modelo Van Genuchten obtidos por meio dessas composições granulométricas.

	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	α - VG (cm^{-1})	n - VG (-)	S_{wr} (-)	S_{ws} (-)	Ks ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Curva 1	60	10	30	0,0268	1,1696	0,0951	0,4622	1,33E-6
Curva 2	22	48	30	0,0066	1,5640	0,0684	0,4209	1,69E-6
Curva 3	0	70	30	0,0060	1,6918	0,0316	0,4867	1,47E-5

VG: Van Genuchten (1980).

Quadro 6 - Distribuições granulométricas de três solos hipotéticos e parâmetros do modelo Van Genuchten obtidos por meio dessas composições granulométricas e da massa específica aparente seca do solo.

	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	ρ_d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	α -VG (cm^{-1})	n -VG (-)	S_{wr} (-)	S_{ws} (-)	Ks ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Curva 1	60	10	30	1,15	0,0257	1,2604	0,1095	0,5518	3,9E-6
Curva 2	22	48	30	1,15	0,0062	1,6151	0,0736	0,4685	5,5E-6
Curva 3	0	70	30	1,15	0,0051	1,6890	0,0392	0,4126	2,2E-5

VG: Van Genuchten (1980).

Quadro 7 - Espessuras aparentes e resultados da espessura de ocorrência de óleo no solo e do volume específico de óleo para cada poço de monitoramento do estudo de caso, utilizando-se a metodologia teórica e a empírica.

		PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6
H_o (cm)		69	170	73	30	0	30
D_o (cm)		83,996	206,947	88,865	36,520	0,000	36,520
Volume específico de óleo ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$)	(a)	0,248	1,491	0,278	0,045	0,000	0,045
	(b)	7,797	19,21	8,249	3,39	0	3,39

(a) calculados por meio do modelo numérico desenvolvido nesse trabalho utilizando o modelo teórico desenvolvido por Lenhard & Parker (1990); (b) calculados utilizando metodologia geralmente empregada em casos práticos; PM: Poço de monitoramento.

Equação 17. Isso sugere que o modelo teórico empregado nesse trabalho pode ser mais representativo na contabilização do volume específico de óleo no meio poroso.

Os resultados encontrados estão intimamente associados aos valores de entrada do modelo. As principais variáveis estão relacionadas às propriedades do meio poroso (principalmente quanto à curva característica e porosidade do solo) e às propriedades do contaminante. Os fatores de escala, por exemplo, estão associados às tensões interfaciais entre os fluidos.

Resultados da Análise de Sensibilidade

Os resultados da análise de sensibilidade dos principais parâmetros que interferem no cálculo do volume específico de óleo no meio poroso podem ser observados no Quadro 8. No gráfico apresentado na Figura 4, foram agrupadas as faixas de variações obtidas para os volumes de óleo por tipo de parâmetro alterado, considerando que as demais entradas do algoritmo permaneceram constantes (referência no Quadro 3).

As faixas de variação dos parâmetros de entrada do modelo numérico levaram a uma variabilidade dos resultados de volume específico de óleo, que passou de um resultado inicial de $1,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ para uma faixa de valores entre $0,79$ e $4,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ (Quadro 8). Conforme se pode observar nos resultados apresentados no Quadro 7, o resultado de volume específico de óleo calculado para o poço PM 2 por meio da metodologia empírica correspondeu ao valor de $19,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$. Portanto, mesmo utilizando faixas de variação

para as propriedades do solo e do contaminante do estudo de caso, foi observada uma variação dos resultados do modelo numérico de cerca de 50 a 300% e da metodologia empírica de aproximadamente 1.300% do resultado inicial.

Os resultados apontam que a maior variabilidade no volume específico de óleo foi observada quando alteraram-se os parâmetros da curva característica do modelo VG. Essa variabilidade foi ainda mais expressiva quando foram consideradas as frações granulométricas em conjunto com a massa específica aparente seca do solo para obter os parâmetros do modelo VG, considerando as três possibilidades hipotéticas de distribuição da granulometria (Figura 3). Dessa forma, esses resultados indicam que a determinação da massa específica aparente do solo e a realização de ensaios de granulometria (sem a adição de defloculantes) podem ser de fundamental importância para a correta estimativa do volume de óleo no meio poroso.

A porosidade do solo está intimamente relacionada à quantidade de óleo que pode estar contida no meio poroso. Dos cinco parâmetros (ou pacote de parâmetros) analisados, essa variável teve a terceira maior faixa de variação nos resultados (Figura 4). Assim, a determinação desse parâmetro contribui para reduzir o espectro de valores de V_o .

A menor faixa de variabilidade nos resultados foi observada quando foram considerados os limites para os fatores de escala ar-óleo e óleo-água. Como reportado por USEPA (1996), existe uma dificuldade de se obter valores exatos das tensões interfaciais devido

Quadro 8 – Combinações de entrada de dados no algoritmo e resultados de volume específico de óleo para o poço PM2 ($H_o=170 \text{ cm}$) para cada combinação.

Parâmetros de entrada do algoritmo/ Variações	Massa específica do óleo ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Fator de escala ar-óleo (-)	Fator de escala óleo-água (-)	Porosidade total (%)	Parâmetro alfa	Parâmetro n	S_{wr} (-)	S_{ws} (-)	Volume específico de óleo $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$	
Referência: Resultado inicial	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,0680 ^(c)	1,0000	1,49105	
Variação dos parâmetros de entrada: Do modelo VG:	massa específica do óleo	0,80000	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,06800 ^(c)	1,00000	2,05250
		0,85000	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,06800 ^(c)	1,00000	1,44520
	fator de escala	0,84600 ^(a)	2,88000	1,44000	56,50000 ^(b)	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,06800 ^(c)	1,00000	0,96380
	porosidade	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	35,00000	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,06800 ^(c)	1,00000	0,92370
		0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	75,00000	0,00800 ^(c)	1,09000 ^(c)	0,06800 ^(c)	1,00000	1,97920
	Curva1 s/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,02680	11,69600	0,09510	0,46220	2,83390
	Curva1 c/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,02570	12,60400	0,10950	0,55180	4,58290
	Curva2 s/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00660	15,64000	0,06840	0,42090	1,14370
	Curva2 c/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00620	16,15100	0,07360	0,46850	1,16240
	Curva3 s/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00600	16,91800	0,03160	0,48670	1,24410
	Curva3 c/p_d	0,84600 ^(a)	2,08000 ^(a)	2,04000 ^(a)	56,50000 ^(b)	0,00510	16,89000	0,03920	0,41260	0,79130

^(a)Mercer & Cohen (1990); ^(b)Marinelli & Durnford (1996); ^(c)Braja (2011); valores em negrito correspondem aos valores dos parâmetros que sofreram alterações.

basicamente a duas razões: Primeiro, porque a medição da tensão interfacial em campo não é geralmente prática. Segundo, apesar dos valores para alguns hidrocarbonetos do petróleo poderem ser obtidos na literatura, esses valores geralmente são obtidos para compostos puros sob condições ideais e podem não ser representativos de plumas de óleo livre no ambiente subsuperficial. Considerando a dificuldade de obtenção desses parâmetros e dado que sua variação apresentou a menor amplitude na análise de sensibilidade é sensato admitir o uso de dados da literatura. Todavia, futuras pesquisas podem comparar as diferenças entre dados experimentais e tabelados na estimativa do volume específico de LNAPL.

Quando o parâmetro modificado foi a massa específica do óleo, os resultados indicaram uma variabilidade na mesma ordem de grandeza dos fatores de escala. Contudo, sugere-se que esse parâmetro também possa ser medido em campo na etapa de investigação ambiental, eliminando assim uma das fontes de incerteza. Essa medição pode ajudar na determinação do volume específico de óleo trazendo um resultado mais acurado e, além disso, pode também fornecer informações importantes quanto à natureza do óleo, deixando o modelo conceitual de contaminação da área mais rico de

informações e facilitando a escolha da(s) melhor(es) técnica(s) de remediação para o sítio em particular.

CONCLUSÕES

O modelo teórico empregado neste trabalho mostrou-se uma ferramenta valiosa na determinação do volume de contaminante presente na forma de fase livre nos meios porosos e, deve, portanto, ter seu uso incentivado, em contraposição ao empirismo proposto pela formulação usada na prática. Este trabalho aponta a necessidade de coleta de amostras para determinação da massa específica aparente seca do solo e para a realização de ensaio de granulometria (sem adição de defloculante) durante a etapa de investigação ambiental para a correta estimativa do volume específico de óleo no meio poroso.

A porosidade do solo é uma propriedade importante e está diretamente relacionada ao acúmulo de óleo no meio poroso. Os resultados indicaram que o volume específico de óleo é sensível a esse parâmetro. Na escala de variabilidade encontrada, essa propriedade é intermediária dentre os parâmetros analisados, recomendando-se,

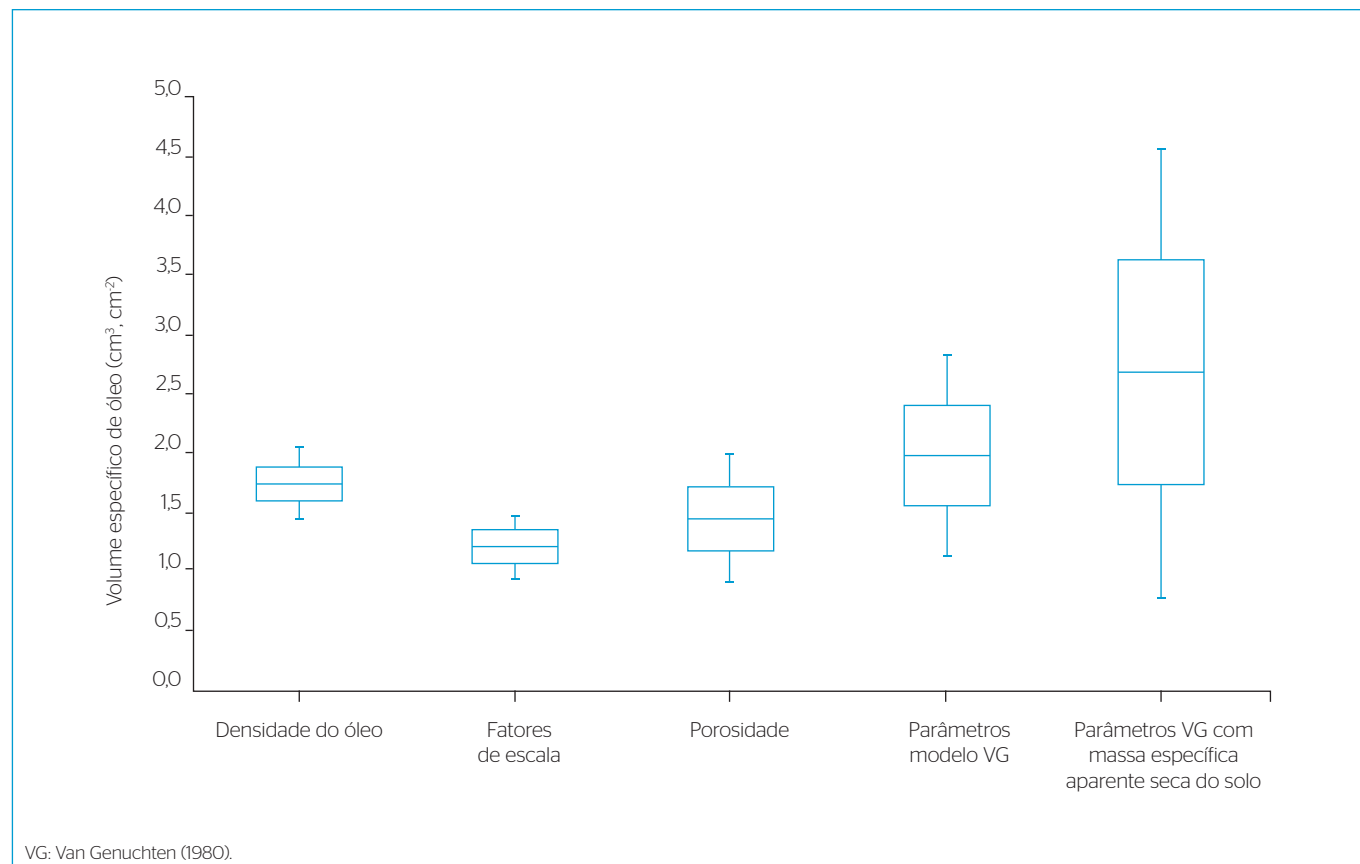


Figura 4 - Limites de variabilidade no volume específico de óleo para cada tipo de parâmetro que foi alterado.

portanto, a sua determinação na etapa de investigação ambiental. Os fatores de escala e a massa específica de óleo apresentaram variações muito próximas nesta análise de sensibilidade, contudo, foram as menores amplitudes calculadas. A massa específica pode ser estimada facilmente e, portanto, elimina uma das fontes de incerteza, enquanto os fatores de escala representam um desafio prático-experimental, podendo ainda não ser representativos do problema real. Neste caso, verificou-se que o uso de dados da literatura é uma alternativa viável

na prática, entretanto, futuras investigações experimentais devem ser incentivadas.

As amplitudes observadas na análise de sensibilidade variaram até cerca de 600% (utilizando-se o limite inferior como referência). A determinação do maior número possível de variáveis representativas reduz as fontes de incerteza e o espectro de variação nos resultados, tornando o projeto de remoção e/ou tratamento de sítios contaminados com LNAPLs mais realista.

REFERÊNCIAS

- AITCHISON, J. (1982) The statistical analysis of compositional data. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, v. 44, n. 2, p. 139-177.
- AITCHISON, J. & EGOZCUE, J.J. (2005) Compositional data analysis: Where are we and where should we be heading? *Mathematical Geology*, v. 37, n. 7, p. 829-850.
- BALLESTERO, T.P.; FIEDLER, F.R.; KINNER, N.E. (1994) An Investigation of the relationship between actual and apparent gasoline thickness in a uniform sand aquifer. *Ground Water*, v. 32, n. 5, p. 708-718.
- BRAJA, M.D. (2011) Fundamentos de engenharia geotécnica. Tradução da 7ª edição norte americana, *Cengage Learning*, 610 p.
- CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; SALTELLI, A. (2007) An effective screening design for sensitivity analysis of large models. *Environmental Modelling & Software*, v. 22, p. 1509-1518.
- CARSEL, R.F. & PARRISH, R.S. (1988) Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resources Research*, v. 24, n. 5, p. 755-769.
- COTA, S.S. & KIRCHHEIM, R. (1998) Volume específico de LNAPLs em aquíferos: algoritmo e estimativa dos parâmetros. In: *Suplemento da Revista Águas Subterrâneas: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*.
- DE PASTROVICH, T.L.; BARADAT, Y.; BARTHEL, R.; CHIARELLI, A.; FUSSELL, D.R. (1979) Protection of groundwater from oil pollution. *Concawe Report 3/79*, Den Haag, Netherlands, 61 p.
- DOURADO, T.A.; SILVA, L.F.S.; MARINHO, M.A. (2012) Performance of a reciprocal shaker in mechanical dispersion of soil samples for particle-size analysis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, p. 1131-1148.
- FARR, A.M.; HOUGHTALEN, R.J.; MCWHORTER, D.B. (1990) Volume estimation of light Nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water*, v. 28, n. 1, p. 48-56.
- FERNANDES, A.J.; MALDANER, C.H.; SOBRINHO, J.M.A.; PRESSINOTTI, M.N.N.; WAHNFRIED, I. (2010) Estratigrafia dos derrames de basaltos da formação Serra Geral (Ribeirão Preto - SP) baseada na geologia física, petrografia e geoquímica. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v. 10, n. 2, p. 73-99.
- FRAEDRICH, D. & GOLDBERG, A. (2000) A methodological framework for the validation of predictive simulations. *European Journal of Operational Research*, v. 124, p. 55-62.
- FREY, H.C. & PATIL, S.R. (2002) Identification and review of sensitivity analysis methods. *Risk Analysis*, v. 22, n. 3, p. 553-578.
- HALL, R.A.; BLAKE, S.B.; CHAMPLIN S.C.J. (1984) Determination of hydrocarbon thicknesses in sediments using borehole data. In: *Proceedings of the Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring*, National Water Well Association, Worthington, OH, p. 300-304.
- HAMPTON, D.R. & MILLER, P.D.G. (1988) Laboratory investigation of the relationship between actual and apparent product thickness in sands. In: *Proceedings petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: preventions, detection and restoration*. National Water Well Assoc., Dublin, OH, p. 157-181.
- KALUARACHCHI, J.J.; PARKER, J.C. (1992) Multiphase flow with a simplified model for oil entrapment. *Transport in Porous Media*, v. 7, p. 1-14.
- JOHNSON, J.A.; MALANDER, M.W.; PARCHER, M.A. (2002) *Defining NAPL Recoverability*, In: *proceedings of the petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: prevention, detection, and remediation conference*, Atlanta, Georgia, November 6-8, National Ground Water Association, p. 323-331.
- LENHARD, R.J. & PARKER, J.C. (1987) Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 1, n. 1, p. 407-424.
- LENHARD, R.J. & PARKER, J.C. (1990) Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, v. 28, n. 1, p. 57-67.

- LEVERETT, M.C. (1941) Capillary behavior in porous solids. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, v. 142, p. 152-169.
- LOOSVELT, L.; VERNIEUWE, H.; PAUWELS, V.R.N.; DE BAETS, B.; VERHOEST, N.E.C. (2013) Local sensitivity analysis for compositional data with application to soil texture in hydrologic modeling. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 17, p. 461-478.
- MARINELLI, F. & DURNFORD, D.S. (1996) LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. *Ground Water*, v. 34, n. 3, p. 405-414.
- MARQUES, J.D.; LIBARDI, P.L.; VAN LIER, Q.J. (2002) Relação entre horizontes pedológicos e propriedades hidráulicas em dois latossolos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, p. 567-577.
- MERCER, J.W. & COHEN, R.M. (1990) A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization, and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 6, n. 2, p. 107-163.
- NARDY, A.J.R.; ROSA, M.C.; LUCHETTI, A.C.F.; FERREIRA, M.L.C.; MACHADO, F.B.; OLIVEIRA, M.A.F. (2011) Parâmetros físicos pré-eruptivos do magmatismo ácido da província magmática do Paraná: Resultados preliminares. *Geociências*, v. 30, n. 4, p. 575-588.
- PARKER, J.C.; LENHARD, R.J.; KUPPUSAMY, T. (1987) A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, v. 23, n. 4, p. 618-624.
- SALTELLI, A.; TARANTOLA, S.; CAMPOLONGO, F. (2000) Sensitivity analysis as an ingredient of modeling. *Statistical Science*, v. 15, n. 4, p. 377-395.
- SCHAAP, M.G.; LEIJ, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.T. (2001) Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology*, v. 251, p. 163-176.
- SOUZA, V.A.D.S. & CASTRO, M.A.H. (2014) Análise de fluxo multifásico em solo não saturado para verificação da vulnerabilidade ambiental de bacias de contenção de tanques de armazenamento de combustível. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 1, p. 11-22.
- TOMAZONI, J.C. (2003) Morfodinâmica e transporte fluvial no sudoeste do estado do Paraná por método de levantamento de microbacias hidrográficas através de geoprocessamento. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA (1996) *How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites - A guide for state regulators*. Washington, DC: EPA.
- VAN DAM, J. (1967) The migration of hydrocarbons in a water-bearing stratum. In: HEPPLER, P. (Ed.) *The joint problems of the oil and water industries*. London: Ed. Inst. Petrol. p. 55-96.
- VAN GENUCHTEN, M.T. (1980) A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 44, p. 892-898.
- VOGLER, M.; ARSLAN, P.; KATZENBACH, R. (2001) The influence of capillarity on multiphase flow within porous media: a new model for interpreting fluid levels in groundwater monitoring wells in dynamic aquifers. *Engineering geology*, v. 60, p. 149-158.
- WHITE, M.D. & OOSTROM, M. (2000) *STOMP-Subsurface transport over multiple phases - Version 2.0 - Theory Guide*, Pacific Northwest National Laboratory, Washington, EUA.
- WHITE, M.D. & OOSTROM, M. (2006) *STOMP-Subsurface transport over multiple phases - Version 4.0 - User's Guide*, Pacific Northwest National Laboratory, Washington, EUA.