

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE ENSAIOS
LABORATORIAIS DE CONTAMINAÇÃO EM REJEITOS EM
CONDIÇÃO NÃO SATURADA

ELIU JAMES CARBAJAL SALINAS

ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, PhD

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA
PUBLICAÇÃO: G.DM-285/17

BRASÍLIA/DF: MARÇO/2017

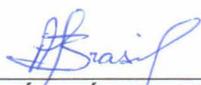
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE ENSAIOS
LABORATORIAIS DE CONTAMINAÇÃO EM REJEITOS EM
CONDIÇÃO NÃO SATURADA

ELIU JAMES CARBAJAL SALINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:



PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, PhD (UNB)
(ORIENTADOR)



PROF. LUÍS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, PhD (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)



PROF. MARIA EUGENIA GIMENEZ BOSCOV, PhD (USP)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 31 de MARÇO de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

CARBAJAL SALINAS, ELIU JAMES

Modelagem e Simulação de Ensaio Laboratoriais de Contaminação em Rejeitos em Condição não Saturada [Distrito Federal] 2017

xix, 109 p., 297mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2017)

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Rejeitos de mineração

2. Meio poroso não saturado

3. Fluxo não saturado

4. Transporte de contaminante

I. ENC/FT/UnB

II. Mestre

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CARBAJAL, S. E., (2017). Modelagem e Simulação de Ensaio Laboratoriais de Contaminação em Rejeitos em Condição não Saturada. Dissertação de Mestrado, Publicação **G.DM-285/17**, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 109 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Eliu James Carbajal Salinas

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Modelagem e Simulação de Ensaio Laboratoriais de Contaminação em Rejeitos em Condição Não Saturada.

GRAU / ANO: Mestre / 2017

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Eliu James Carbajal Salinas
eliucarbajal@gmail.com
SCRN 714/715 BL H EN 45 AP 101
ASA NORTE
CEP 70.761-680

DEDICATORIA

Dedico este trabalho com todo meu amor e carinho:

Aos meus pais, Rodolfo e Ana, pela dedicação e amor em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos Jhojan, Yohanna e Fernando pelo carinho proporcionado. Sem vocês eu não teria chegado tão longe. Especial dedicação a minha mãe porque ela sempre me aconselhou a que eu continuasse estudando.

A minha esposa Carolina com todo meu amor e carinho, por me ajudar a realizar meu sonho de fazer o mestrado no Brasil e porque ela sempre confiou em minha capacidade. Apesar de ter passado momentos difíceis sempre me deu a sua compreensão, carinho e amor.

A meu filho Rodrigo, por ser minha fonte de motivação e inspiração para poder superar-me cada dia mais e assim poder lutar para que a vida nos conceda um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, ao Senhor dos Milagros, a Santa Rosa de Quives e a Virgem de Guadalupe, pela oportunidade e bênçãos que me concede.

Meus mais sinceros agradecimentos, ao meu orientador, professor e principalmente amigo André Luís Brasil Cavalcante, pela confiança prestada, pelo incentivo e motivação constante, pelos ensinamentos, pelos conselhos, pela paciência e sabedoria na condução da orientação no desenvolvimento desta dissertação, pelo respeito e pela dedicação. Muito obrigado pela amizade, você é uma pessoa maravilhosa!

Ao doutor engenheiro, Roberto Lorenzo Rodríguez Pacheco e ao Instituto Geológico Minero de España (IGME), por fornecer os dados experimentais dos ensaios de curva característica, condutividade hidráulica saturada e ensaios de sorção e dessorção (ensaio em coluna e ensaio Batch). Sem esses dados não teria sido possível simular o transporte de contaminantes em condição não saturada. Muito obrigado pela ajuda e pelos seus sábios conselhos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UnB pelos ensinamentos transmitidos, pelas contribuições na minha pesquisa e pelo apoio nos momentos necessários.

À Universidade de Brasília, ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos amigos da Geotecnia que contribuíram com amizade e ciência: Lucas Borges, Renato Paulinelli, Carolina Perez, Raimundo Pérez, Ledy Castaño, Janneth Llanque, André Nobrega, Carlos Cuartas, Carlos Moreno, Chan Kou, Mariela Ocampo, Michael Vargas, David Medina, Victor Franco, Ana Carolina Gonzaga, Leticia Cardoso, Laoana Gonçalves, Flavio Ornelas, Jessica Nunes, Tomas da Silva, Nairo Tarazona, Katherin Cano, Mateus Bezerra, John Burgos, Evelin Sosa, Nelson Padrón, Silvana Marchezini, Leandro Lima, Pedro Mascarenhas, Diana Cardenas e a todos meus amigos que esqueci de mencionar os nomes, desculpa-me se for o caso.

E finalmente, um agradecimento especial a minha mãe Ana, minha sogra Eulalia e minha cunhada Rocio, pela ajuda com meu filho, em nossa estadia no Brasil, e a todos meus familiares e amigos que torceram por mim.

RESUMO

A atividade mineradora constitui-se numa importante atividade econômica no Brasil e no mundo moderno. Apesar dos benefícios gerados, é inegável um efeito degradante no meio ambiente por gerar enormes volumes de rejeito. A forma mais comum de armazenamento do rejeito é a sua disposição em barragens de rejeito. Uma importante preocupação no processo de deposição é que o sistema de drenagem e filtração das barragens de rejeito garantam um sistema adequado, de forma a dificultar a movimentação do soluto, ao longo de toda vida útil da mina e após seu fechamento. O movimento de um soluto se dá principalmente devido a três mecanismos que ocorrem simultaneamente que são: fluxo de massa por advecção, fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica e fluxo de massa por interação do meio poroso e o soluto. Nesta pesquisa, todos esses mecanismos foram descritos em função do teor de umidade volumétrica, com a finalidade de analisar a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação, sob condições não saturadas. Portanto, apresenta-se, nesta dissertação, a modelagem e simulação do transporte de contaminantes em rejeito em condição não saturada. A modelagem foi conduzida mediante a utilização de formulações analíticas e implementações de códigos matemáticos que possibilitaram a análise conjunta do fluxo de solutos e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação. Para simular a variação do teor de umidade volumétrica, sob condições não saturadas utilizou-se a equação Richards. As variações do teor de umidade volumétrica foram empregadas na equação de advecção-dispersão, com a finalidade de obter uma pluma de contaminação transiente, no rejeito ACL. Os resultados desta pesquisa foram focados na calibração de dados experimentais de ensaios de caracterização hidráulica (condutividade hidráulica saturada e curva característica) e, ensaios de contaminação (isoterma de sorção e curva de chegada), por meio de formulações analíticas. A modelagem foi conduzida sob condições não saturadas transientes, com a finalidade de se obter a distribuição ou variação do teor de umidade volumétrica, θ_w , a sucção mátrica, ψ , a condutividade hidráulica não saturada k , o grau de saturação, S_r , a velocidade percolação, v_p , a tortuosidade, τ , a dispersão hidrodinâmica, D_h , o fator de retardo, R . Por fim, simulou-se a pluma de contaminação normalizada (c_w/c_0), variando com o tempo e com o espaço unidimensional.

Palavras-chave: rejeito de mineração, meio poroso não saturado, fluxo não saturado, transporte de contaminantes.

ABSTRACT

The mining activity is an important economic activity in Brazil and in the modern world. Despite the benefits generated, it is undeniable that this activity generates a degrading effect on the environment by generating huge tailing volumes. The most common form of tailing storage is its disposal in tailing dams. An important concern in the deposition process is that the drainage and filtration system of the tailings dams ensure an adequate system, in order to hinder the movement of the solute, throughout the lifespan of the mine and after its closure. The movement of a solute is mainly due to three mechanisms that occur simultaneously, namely: mass flow by advection, mass flow by hydrodynamic dispersion and mass flow by interaction of the porous medium and the solute. In this research, all these mechanisms were described as depending on the volumetric moisture content, in order to analyze the influence of the variation of the volumetric moisture content on the contamination plume, under unsaturated conditions. Therefore, it is presented, in this dissertation, the modeling and simulation of the transport of contaminants in tailings in unsaturated condition. The modeling was conducted through the use of analytical formulations and implementations of mathematical codes that allowed the joint analysis of the solutes flow and the influence of the variation of the volumetric moisture content in the contamination plume. To simulate the variation of the volumetric moisture content, under the unsaturated conditions the Richards equation was used. The variations of the volumetric moisture content were employed in the advection-dispersion equation, in order to obtain a plume of transient contamination in the ACL tailings. The results of this research were focused on the calibration of experimental data of hydraulic characterization tests (saturated hydraulic conductivity and characteristic curve), and contamination tests (sorption isotherm and arrival curve) by means of analytical formulations. The modeling was conducted under transient unsaturated conditions, in order to obtain the distribution or variation of the volumetric moisture content, θ_w , the matric suction, ψ , the unsaturated hydraulic conductivity, k , the degree of saturation, S_r , the velocity Percolation, v_p , tortuosity, τ , hydrodynamic dispersion, D_h , delay factor, R . Finally, the normalized contamination plume (c_w / c_0) was simulated, varying with time and one-dimensional space.

Keywords: mining tailings, non-saturated porous media, unsaturated flow, transport of contaminants.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO.....	2
1.2	OBJETIVO.....	3
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	BARRAGEM DE REJEITO	5
2.1.1	DEPOSIÇÃO DOS REJEITOS.....	6
2.1.2	MÉTODOS CONSTRUTIVOS	8
2.2	MEIO POROSO NÃO SATURADO.....	10
2.2.1	SUCÇÃO.....	12
2.2.2	CURVA CARACTERÍSTICA.....	13
2.2.3	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA	17
2.2.4	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA NÃO SATURADA	18
2.2.5	FLUXO EM MEIO POROSO NÃO SATURADO	19
2.2.5.1	CARGA HIDRAULICA	20
2.2.5.2	EQUAÇÃO DE RICHARDS	21
2.3	TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	27
2.3.1	MECANISMOS FÍSICOS DE TRANSPORTE	27
2.3.1.1	MECANISMO DE TRANSPORTE POR ADVECCÃO	27
2.3.1.2	MECANISMO DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA	28
2.3.1.3	RELAÇÃO ENTRE OS MECANISMOS FÍSICOS DE TRANSPORTE	31
2.3.2	MECANISMOS DE INTERAÇÃO MEIO POROSO-CONTAMINANTE	33
2.3.2.1	SORÇÃO E DESSORÇÃO.....	33
2.3.2.2	SORÇÃO SOB CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO	37
2.3.2.3	CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO.....	38

2.3.3	MODELO DE FLUXO E TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	39
2.3.3.1	MODELO ADE.....	40
2.3.3.2	MODELO ADE-MIM	43
2.3.3.3	EQUAÇÃO ADIMENSIONAL DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTE	45
2.3.3.4	GRANDEZAS ADIMENSIONAIS	46
2.3.3.5	SOLUÇÃO ANALÍTICA DOS MODELOS DE TRANSPORTE.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	MATÉRIAS UTILIZADOS.....	50
3.1.1	NATUREZA DO REJEITO	50
3.1.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO REJEITO	52
3.1.3	CARACTERIZAÇÃO HIDRÁULICA DO REJEITO	54
3.1.3.1	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA	54
3.1.3.2	CURVA CARACTERÍSTICA.....	55
3.1.4	ENSAIO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	57
3.1.4.1	ENSAIO BATCH.....	58
3.1.4.2	ENSAIO EM COLUNA.....	59
3.2	METODOLOGIA DE ANÁLISE	62
3.2.1	REVISAO BIBLIOGRAFICA.....	62
3.2.2	CALIBRAÇÃO DO MODELO	62
3.2.2.1	CALIBRAÇÃO DAS PROPRIEDADES HIDRÁULICAS	63
3.2.2.2	CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE	64
3.2.3	MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NÃO SATURADO. 66	
4	CALIBRAÇÃO DO MODELO.....	71
4.1	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA	71
4.2	CURVA CARACTERÍSTICA	72
4.3	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA NÃO SATURADA	72

4.4	ISOTERMA DE SORÇÃO ENSAIO BATCH.....	73
4.5	CURVA DE CHEGADA DO ENSAIO EM COLUNA	79
5	MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	83
6	CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS	98
6.1	CONCLUSÕES.....	98
6.2	SUGESTÕES	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Migração de contaminante numa barragem de rejeito.	2
Figura 2.1. Métodos de descarga de rejeito: (a) pontos múltiplos (spingotting); (b) descarga pontual (Modificado de Vick, 1983)	8
Figura 2.2. Métodos de construção de barragens de rejeito (Modificado de Vick, 1983)	10
Figura 2.3. (a) Distribuição da poropressão num perfil de solo (b) Elemento de um meio poroso não saturado (Modificado de Fredlund <i>et al.</i> , 2012).	11
Figura 2.4. Representação esquemática de um meio poroso não saturado em função das massas e volumes de cada fase: (a) Sistema rigoroso com quatro fases; (b) Sistema simplificado com três fases (Modificado de Fredlund e Rahardjo, 1993).....	12
Figura 2.5. Curva característica de um meio poroso (Modificado de Vanapalli <i>et al.</i> , 1999).	16
Figura 2.6. Função de condutividade hidráulica não saturada de um material siltoso.....	18
Figura 2.7. Volume de controle infinitesimal de fluxo de água.	22
Figura 2.8. Razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet (Modificado de Perkins & Johnson, 1963).....	32
Figura 2.9. Isoterma Linear de Sorção (Rowe <i>et al.</i> , 1995)	35
Figura 2.10. Isoterma de Freundlich: (a) sorção como função da concentração, (b) representação da sorção em escala logarítmica (Rowe <i>et al.</i> , 1995).....	36
Figura 2.11. Volume de controle infinitesimal da taxa de fluxo de contaminante.	41
Figura 3.1. Localização das barragens de rejeitos em Moa e Nicaro - Cuba (Modificado de Rodríguez, 2002)	51
Figura 3.2. Fluxograma dos processos de obtenção do níquel e cobalto pelas tecnologias ACL e SAL em Cuba (Modificado de Sosa, 2016).....	52
Figura 3.3. Curva granulométrica do rejeito ACL (Modificado de Rodriguez, 2002)	53
Figura 3.4. Dados experimentais da condutividade hidráulica saturada (Rodriguez, 2002)....	54
Figura 3.5. Curva característica para trajetórias de secagem e molhagem (Rodriguez, 2002).....	56
Figura 3.6. Curva característica, para diferentes índices de vazios (Rodriguez, 2002).	56
Figura 3.7. Dados experimentais da isoterma de sorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} (Rodriguez, 2002).....	59

Figura 3.8. Dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} (Rodríguez, 2002).....	61
Figura 3.9. Fluxograma com metodologia de análise para o transporte de contaminantes em meios porosos não saturados	70
Figura 4.1. Função de condutividade hidráulica saturada do rejeito ACL.....	71
Figura 4.2. Curva característica, para trajetória de secagem e molhagem - Van Genuchten (1980).	74
Figura 4.3. Curva característica, para trajetórias de secagem e molhagem - Cavalcante & Zornberg (2017).	74
Figura 4.4. Curva característica, para diferente índice de vazios - Van Genuchten (1980).....	75
Figura 4.5. Curva característica, para diferente índice de vazios - Cavalcante & Zornberg (2017).	75
Figura 4.6. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo Van Genuchten (1980), trajetórias de secagem e umedecimento.	76
Figura 4.7. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), trajetórias de secagem e umedecimento.....	76
Figura 4.8. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Van Genuchten (1980), trajetória de secagem.	77
Figura 4.9. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), trajetória de secagem.....	77
Figura 4.10. Isoterma de sorção do Cr^{6+} , calibrado pelo modelo de Freundlich.....	78
Figura 4.11. Isoterma de sorção do Ni^{2+} , calibrado pelo modelo de Freundlich.....	78
Figura 4.12. Isoterma de sorção do Mn^{2+} , calibrado pelo modelo de Freundlich.....	79
Figura 4.13. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , pelo modelo de Brenner (1962) e Toride <i>et al.</i> (1995).....	81
Figura 4.14. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Ni^{2+} , pelo modelo de Brenner (1962) e Toride <i>et al.</i> (1995).....	82
Figura 4.15. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Mn^{2+} , pelo modelo de Brenner (1962) e Toride <i>et al.</i> (1995).....	82
Figura 5.1. Caso representado pela simulação 1D (a) antes do início do fenômeno e (b) no momento inicial do fenômeno.....	84
Figura 5.2. Teor de umidade volumétrica por tempo, para várias profundidades.....	86
Figura 5.3. Sucção mátrica por tempo, para várias profundidades.	87

Figura 5.4. Condutividade hidráulica não saturada por tempo, para várias profundidades.	87
Figura 5.5. Grau de saturação por tempo, para várias profundidades.	88
Figura 5.6. Velocidade de percolação contaminado por tempo, para várias profundidades. ...	89
Figura 5.7. Tortuosidade dos caminhos de fluxo por tempo, para várias profundidades.	89
Figura 5.8. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades.	90
Figura 5.9. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.	90
Figura 5.10. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.	91
Figura 5.11. Fator de retardo do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades.	92
Figura 5.12. Fator de retardo do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.	92
Figura 5.13. Fator de retardo do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.	93
Figura 5.14. Concentração normalizada do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades.	94
Figura 5.15. Concentração normalizada do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.	94
Figura 5.16. Concentração normalizada do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.	95
Figura 5.17. Concentração normalizada do Cr^{6+} por profundidade, para vários tempos.	96
Figura 5.18. Concentração normalizada do Ni^{2+} por profundidade, para vários tempos.	96
Figura 5.19. Concentração normalizada do Mn^{2+} por profundidade, para vários tempos.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Caracterização do rejeito ACL (Rodriguez, 2002).....	52
Tabela 3.2. Valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito ACL (Rodriguez, 2002).....	57
Tabela 3.3. Características dos metais usados no ensaio Batch e coluna (Rodriguez, 2002).	58
Tabela 3.4. Características e propriedades físicas da coluna utilizada nos ensaios de transporte de contaminantes (Rodriguez, 2002).....	60
Tabela 3.5. Características e concentrações no ensaio de coluna (Rodriguez, 2002)	60
Tabela 4.1. Parâmetros da função de condutividade hidráulica saturada do rejeito ACL.	71
Tabela 4.2. Parâmetros da curva característica, calibrado pelo método de Van Genuchten (1980) e Cavalcante & Zornberg (2017).	72
Tabela 4.3. Permeabilidade saturada em função do índice de vazios.	72
Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich e parâmetros de distribuição (K_L) e fator de retardo (R_L), linearizados pela metodologia de Rao (1974).	79
Tabela 4.5 Parâmetros calibrados do modelo ADE – Brenner (1962).....	80
Tabela 4.6. Parâmetros calibrados do modelo ADE-MIM – Toride <i>et al.</i> (1995).	81
Tabela 5.1. Parâmetros utilizados na simulação do transporte de contaminante.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ACL	rejeito gerado pelo processo de lixiviação com carbonato amoniacal
ADE	modelo de equilíbrio físico de advecção-dispersão
ADE-MIM	modelo de não equilíbrio de advecção-dispersão a duas frações de água
BET	Batch equilibrium test
CTCs	ensaio em coluna
FADE	fractional advection-dispersion equation
IP	índice de plasticidade
LL	limite de liquidez
LP	limite de plasticidade
MIM	água móvel e imóvel
ML	siltes de baixa plasticidade
pH	acidez ou basicidade de uma solução aquosa
PVC	policloreto de polivinila
SAL	rejeito gerado pelo processo de lixiviação com ácido sulfúrico
SUCS	classificação unificada dos solos

LETRAS ARÁBICAS

a_s	fluxo advectivo não saturado	LT^{-1}
\bar{a}_s	fluxo advectivo não saturado constante	LT^{-1}
b	parâmetro de ajuste de Samarasinghe <i>et al.</i> (1982)	
C	parâmetro do solo (Samarasinghe <i>et al.</i> , 1982)	LT^{-1}
C_1	concentração normalizada da fase móvel	
C_2	concentração normalizada da fase imóvel	
c_a	concentração do contaminante no ar	ML^{-3}
c_{im}	concentração de solutos na fase líquida imóvel	ML^{-3}

c_m	concentração de solutos na fase líquida móvel	ML^{-3}
c_s	massa de contaminante adsorvida	MM^{-1}
c_t	concentração total de contaminante	ML^{-3}
c_w	concentração de equilíbrio da solução	ML^{-3}
D^*	difusão molecular	L^2T^{-1}
D_0	coeficiente de difusão molecular na solução aquosa	L^2T^{-1}
d_{50}	diâmetro efetivo médio dos grãos	L
D_h	dispersão hidrodinâmica	L^2T^{-1}
D_{im}	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase imóvel	L^2T^{-1}
D_m	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel	L^2T^{-1}
D_{me}	dispersão mecânica	L^2T^{-1}
\bar{D}_z	difusividade não saturada constante da água na direção z	LT^{-2}
dx	diferencial de espaço na direção x	L
dy	diferencial de espaço na direção y	L
dz	diferencial de espaço na direção z	L
D_z	difusividade não saturada da água na direção z	L^2T^{-1}
e	índice de vazios	
E	erro de ajuste	
E_{cz}	erro de ajuste da curva característica, Cavalcante & Zornberg (2017)	
E_{vg}	erro de ajuste da curva característica, Van Genuchten (1980)	
f	fração de sítios de sorção que se equilibram com a fase líquida móvel	
F	fração de água móvel	
g	aceleração da gravidade	LT^{-2}
J^*	fluxo de massa por difusão molecular	$ML^{-2}T^{-1}$
J_a	fluxo de massa por advecção	$ML^{-2}T^{-1}$
J_m	fluxo de massa por dispersão mecânica	$ML^{-2}T^{-1}$
K_d	coeficiente de distribuição	L^3M^{-1}
K_f	coeficientes ajustáveis de Freundlich	

K_L	coeficiente de distribuição linearizado	L^3M^{-1}
k_s	condutividade hidráulica saturada	LT^{-1}
k_z	condutividade hidráulica não saturada do meio na direção z	LT^{-1}
l	distância em uma escala macroscópica	L
L	comprimento da coluna	L
l_e	distância real em uma escala microscópica	L
m	coeficientes ajustáveis de Freundlich	
m_{arm}	taxa temporal de massa armazenada no volume de controle	MT^{-1}
$m_{entrada}$	taxa temporal que entra no volume de controle	MT^{-1}
M_s	massa das partículas sólidas	M
m_{sai}	taxa temporal que sai do volume de controle	MT^{-1}
M_w	massa de água intersticial	M
n	porosidade	
p	parâmetros de ajuste de Van Genuchten (1980)	
P	número de Peclet	
q	parâmetros de ajuste de Van Genuchten (1980)	
R	fator de retardo	
R_L	fator de retardo linearizado	
R_m	fator de retardo móvel	
S_r	grau de saturação	
T	tempo normalizado	
U	energia potencial de água por volume	$MT^{-2}L^{-1}$
u_a	poropressão devido ao ar	$ML^{-1}T^{-2}$
u_a-u_w	sucção mátrica	$ML^{-1}T^{-2}$
u_w	poropressão devido a água	$ML^{-1}T^{-2}$
V	volume total	L^3
v	velocidade do fluido	LT^{-1}
v_{eq}	velocidade real do contaminante	

v_p	velocidade de percolação	LT^{-1}
V_p	volume de poros	
V_{pd}	volume de poros injetados de solução sem contaminante na dessorção	
V_{ps}	volume de poros injetados na sorção	
V_s	volume de partículas	L^3
V_v	volume de vazios	L^3
V_w	volume de água intersticial	L^3
v_z	velocidade do fluido na direção z	LT^{-1}
w	teor de umidade gravimétrica	
z	carga altimétrica	L
Z	coordenada espacial normalizada	

LETRAS GREGAS

α	coeficiente de transferência de massa entre as duas regiões de água	T^{-1}
α_d	coeficiente de dispersividade	L
α_{vg}	Dimensão média dos poros	
β	coeficiente de partição	
δ	Distribuição e o tamanho dos poros do meio	
θ_i	constante de Cavalcante & Zornberg (2017)	L^3L^{-3}
θ_{im}	teor de umidade volumétrica da fração imóvel da água	L^3L^{-3}
θ_m	teor de umidade volumétrica da fração móvel da água	L^3L^{-3}
θ_r	Teor de umidade volumétrica residual	L^3L^{-3}
θ_s	Teor de umidade volumétrica saturado	L^3L^{-3}
θ_w	Teor de umidade volumétrica	L^3L^{-3}
λ	meia vida dos núclídeos radioativos	T^{-1}
π	Sucção osmótica	$ML^{-1}T^{-2}$
ρ	massa específica	ML^{-3}
ρ_s	massa específica de sólidos	ML^{-3}

ρ_w	massa específica da água	ML^{-3}
ρ_w	massa específica do rejeito	ML^{-3}
τ	fator de tortuosidade	LL^{-1}
Φ	energia por massa	$L^{-2}T^{-2}$
ϕ	carga hidráulica total	L
ψ	sucção total	$ML^{-1}T^{-2}$
ω	número de Damköhler	

ELEMENTOS QUÍMICOS

Co	cobalto
CO ₂	óxido de carbono
Cr ⁶⁺	cromo
K ₂ CrO ₄	cromato de potássio
KNO ₃	nitrato de potássio
Mn(NO ₃) ₂	nitrato de manganês
Mn ²⁺	manganês
NH ₃	amoníaco ou amônia
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	nitrato de níquel hexa-hidrato
Ni ²⁺	níquel

1 INTRODUÇÃO

A atividade mineradora constitui-se numa importante atividade econômica no Brasil e no mundo. Apesar dos benefícios gerados pela mineração, é inegável que o armazenamento e disposição dos rejeitos oriundos desta atividade constituem-se num grande desafio geotécnico e ambiental. Uma alternativa de armazenamento do rejeito é a sua disposição em barragens de rejeito. O principal propósito da disposição é minimizar o impacto de tais resíduos com o meio ambiente. Uma importante preocupação no processo de disposição é que os sistemas de filtração e drenagem, das barragens de rejeito, garantam um sistema adequado, de forma a dificultar o fluxo de contaminante, por exemplo, ao longo de toda vida útil da mina e após seu fechamento, considerando que alguns tipos de resíduos continuam ainda com potencial tóxico bastante elevado durante centenas ou até milhares de anos. Faz-se necessário, então, que se tenha a capacidade de quantificar o montante, a distância de avanço da frente de contaminação e por quanto tempo os contaminantes provenientes de tais resíduos estarão presentes no meio ambiente (solo, água superficial e subterrânea, ar, etc.).

Na análise da migração de contaminantes faz-se necessário considerar os mecanismos de transporte de contaminantes em meios porosos. Estes mecanismos definem como o movimento de determinado composto se dará em um meio formado por uma ou mais camadas (solo ou rejeito), em ambiente saturado ou não saturado. O movimento destes compostos não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos químicos e biológicos, aos quais estas substâncias são submetidas.

Van Genuchten (1991) revisou a extensa literatura sobre soluções para o transporte de contaminantes em solos não saturados, publicados principalmente por cientistas geotécnicos e dos recursos hídricos, e descobriu que a equação de advecção-dispersão (ADE) é a representação mais popular para o transporte de contaminantes, e a equação de Richards é mais popular para a representação do comportamento da variação da umidade no meio poroso. Portanto, nesta pesquisa, apresenta-se uma abordagem analítica para a solução da equação de Richards para fluxo não saturado e da equação de advecção-dispersão para transporte de contaminante. O modelo foi desenvolvido para a análise de fluxo de contaminantes através de um meio finito (rejeito), com começo e com fim.

1.1 MOTIVAÇÃO

A motivação desta pesquisa concentra-se na necessidade de prever o movimento de produtos químicos como metais pesados, provenientes das barragens de rejeitos, através do corpo da barragem (percolação) e pela fundação da mesma (infiltração), para o solo, em direção das águas subterrâneas (Figura 1.1). Tem grande importância para o homem na medida em que a água serve para o consumo doméstico, agrônômico e industrial e na manutenção ecológica do meio ambiente. Isto levou a um recente e considerável interesse em estudar os fenômenos ou mecanismos associados ao transporte de contaminantes em meios porosos, sob condições não saturadas (Bear & Cheng, 2010; Abeliuk & Wheeler 1990).

Este tipo de estudos é conduzido mediante utilização ou estabelecimentos de modelos matemáticos. A descrição matemática do fluxo de contaminantes num meio poroso (solo ou rejeito) envolve uma complexa análise entre as relações dos mecanismos que governam o transporte de um contaminante submetidas a diversas condições inicial e de contorno. Os modelos têm a sua importância na medida em que fornecem previsões para uma determinada situação onde há a necessidade de um processo de tomada de decisões de caráter econômico e regulamentam a abordagem da análise de risco que certo empreendimento pode requerer.

Por exemplo, na implantação de uma barragem de rejeito, é necessário ter o controle de toda a água percolante, para com isso garantir requisitos de controle de poluição ao longo dos anos (Figura 1.1). Esse tipo de informação é de interesse para os proprietários do projeto, os órgãos reguladores, população que pode ser atingida, ou ainda seguradoras e grupos de interesse agroeconômico e de proteção ambiental (Freeze, 1997).

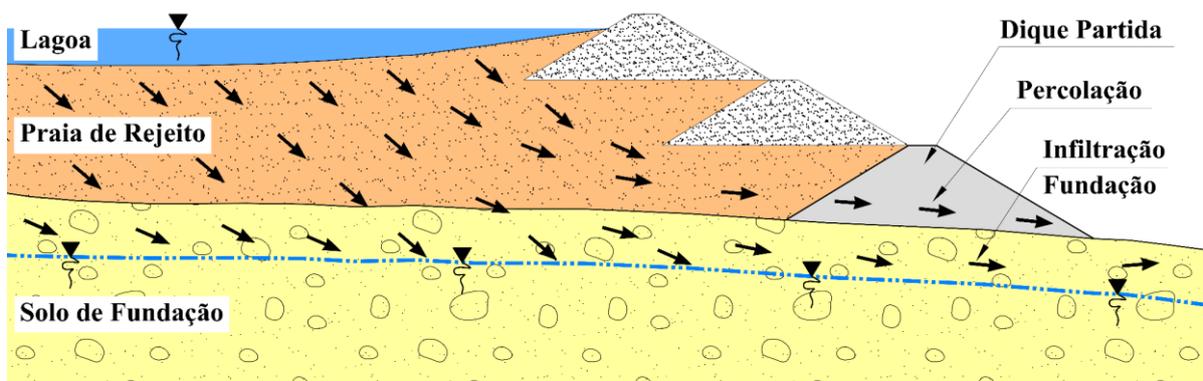


Figura 1.1. Migração de contaminante numa barragem de rejeito.

1.2 OBJETIVO

Esta dissertação tem como principal objetivo, simular o movimento unidimensional de compostos contaminantes em meios porosos (rejeitos de mineração), em condição não saturada. A modelagem será conduzida mediante a utilização de formulações ou soluções analíticas e implementações de códigos matemáticos, que possibilitem a análise conjunta do fluxo de solutos e a influência da variação do teor de umidade volumétrica da pluma de contaminação.

Para entender melhor este objetivo geral foi desenvolvido, os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Fazer uma revisão de conceitos envolvidos no estudo de fluxo e transporte de contaminantes em meios poroso, em condição não saturada.
- ✓ Reunir e analisar resultados de ensaios laboratoriais relacionados com o transporte de contaminantes aplicados em rejeitos em condição não saturada, disponíveis em trabalhos de pesquisas.
- ✓ Calibrar os parâmetros de fluxo e transporte de contaminantes em meios porosos, em condição não saturada.
- ✓ Programar uma ferramenta matemática, através de formulações analíticas, que permita a modelagem conjunta de transporte de contaminantes e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação.
- ✓ Realizar simulações unidimensionais, fazendo uso de soluções analíticas: da equação de Richards para fluxo não saturado e da equação advecção-dispersão (ADE) para transporte de contaminantes.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 são apresentados os objetivos e as justificativas do trabalho proposto, como também o escopo geral.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da bibliográfica, buscando introduzir os conceitos básicos necessários ao desenvolvimento e entendimento dessa pesquisa. Entre os assuntos abordados encontra-se uma descrição sobre barragens de rejeito, meio poroso não saturado, curva característica, função de condutividade hidráulica saturada e não saturada, equação de Richards, principais mecanismos que controlam a migração de contaminantes num meio

poroso, e modelo de transporte de contaminantes em equilíbrio físico de advecção-dispersão (ADE) e não equilíbrio de advecção-dispersão a duas frações de água (ADE-MIM).

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados na pesquisa, a natureza do rejeito, a caracterização física do rejeito, os dados experimentais de: condutividade hidráulica saturada, curva característica, isoterma de sorção e curvas de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Neste capítulo também é apresentada a metodologia empregada na calibração dos dados experimentais acima citados.

No Capítulo 4 são apresentadas as calibrações dos dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada, calibrada pelo modelo empírico de Samarasinghe *et al.* (1982), da curva característica, calibrada pelo modelo de Van Genuchten (1980) e pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), das isotermas de sorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , calibradas pelo modelo empírico de Freundlich e das curvas de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , calibradas pelo modelo ADE (Brenner, 1962) e pelo modelo de ADE-MIM (Toride *et al.*, 1995).

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e análises da modelagem de transporte de contaminantes em condição não saturada. Como resultados principais são apresentadas as curvas de: teor de umidade volumétrica, sucção mátrica, condutividade hidráulica não saturada, grau de saturação, velocidade de percolação, tortuosidade do caminho de fluxo, fator de retardo do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Todas estas curvas foram apresentadas para diferentes tempos, e em várias profundidades. Finalmente, é apresentado a pluma de contaminação ao longo do tempo, em várias profundidades, e a pluma de contaminação ao longo da profundidade, para diferentes tempos.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões oriundas das avaliações e análises realizadas neste trabalho, além de algumas sugestões para estudos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão das informações que direcionaram o desenvolvimento deste estudo. Inicialmente recapitulam-se alguns conceitos básicos de barragens de rejeito, meio poroso não saturado (solo em seu estado natural, solo compactado, rejeito etc.), equação de fluxo em meios porosos não saturados, transporte de contaminantes em meio porosos não saturados e, posteriormente, descrevem-se as equações de transporte de contaminantes em meios porosos não saturado.

2.1 BARRAGEM DE REJEITO

As barragens de rejeito são estruturas geotécnicas, cuja principal função é armazenar resíduos de mineração constituído por sedimentos heterogêneos e uma gama variada de produtos químicos utilizados no processo de beneficiamento e concentração do minério (Espósito, 2000; Ribeiro, 2000 e Cavalcante, 2004). Estas barragens devem constituir uma estrutura estável juntamente com sua fundação. Além disso, devem permitir o controle adequado de toda a água percolante, para com isso garantir requisitos de controle de poluição, segurança, economia e capacidade limite de armazenamento (Assis & Espósito, 1995).

Os rejeitos são partículas remanescentes do processo de beneficiamento e de concentração do minério, gerados diretamente nas instalações de processamento. Apesar de no passado serem considerados sem valor econômico, hoje em dia, são aproveitados como material de construção em diversas obra de engenharia civil.

Os rejeitos podem exibir características mineralógicas, geotécnicas e físico-químicas variáveis, dependendo das características das jazidas e do processo de exploração e beneficiamento ao qual os minérios são submetidos (Abrão, 1987; Espósito, 2000). Como a maioria dos processos de beneficiamento são por via úmida, os rejeitos em geral se apresentam em forma de polpa com uma fração sólida e uma fração aquosa contendo diferentes partículas minerais em suspensão e/ou íons dissolvidos (Sánchez, 1995). Além disso, nenhum processo de concentração tem uma recuperação de 100%, desta forma, os rejeitos sempre apresentam um determinado percentual de minério útil que pode eventualmente ser recuperado no futuro, quando uma nova tecnologia permita seu aproveitamento ou ainda quando ocorrerem mudanças nas condições de mercado (Milonas, 2006).

2.1.1 DEPOSIÇÃO DOS REJEITOS

Os rejeitos podem ser descartados da unidade de beneficiamento na forma sólida (pasta ou granel), ou líquida (polpa de água com sólidos). Na primeira situação o transporte dos rejeitos é realizado através de caminhões ou correias transportadoras, e na segunda situação os rejeitos são transportados por meio de canais por gravidade, ou por tubulações com um sistema de bombeamento ou por gravidade, sendo este caso mais comum devido ao menor custo envolvido, e deve ser utilizado quando a topografia do local de disposição permitir (Abrão, 1987).

A deposição de rejeitos é comumente executada em superfície por meio de barragens de rejeito, mas os mesmos também podem ser depositados em cavidades subterrâneas ou em ambientes subaquáticos (Espósito, 1995). A deposição em cavidades subterrâneas normalmente é executada aproveitando-se espaços ou cavas de minas já exauridas. Muitas vezes, essa forma de deposição é adotada não só para acolher o rejeito, como também para garantir melhores condições de estabilidade para minas já abandonadas (Lopes, 2000). Este tipo de disposição pode ser considerado como uma opção econômica e ecologicamente correta, desde que atenda aos requisitos de projeto e segurança necessários (Milonas, 2006). A deposição em ambientes subaquáticos já foi muito utilizada no passado, na atualidade esta deposição tem sido condenada por razões ambientais devido aos impactos negativos que provoca nos ecossistemas aquáticos (Espósito, 1995).

Na deposição em superfície o método mais difundido é a disposição em reservatórios formados por barragens de rejeito. Dentre as técnicas de disposição de rejeitos em barragens, uma das mais utilizadas é técnica de aterro hidráulico, nesta técnica o material é lançado sobre a forma de polpa de forma quase aleatória, não sendo estabelecido nenhum controle das variáveis que influenciam o processo de deposição, tais como a vazão, a concentração da lama e altura de lançamento (Ribeiro *et al.*, 1998). Os equipamentos mais comumente utilizados são os hidrociclones ou os canhões, também chamados de “spiggotings”, gerando as praias de deposição.

Os hidrociclones promovem um processo conhecido por ciclonação dos rejeitos, que é um processo de classificação granulométrica. Pode ser realizada ainda na planta ou já próxima ao ponto de lançamento na barragem. Na planta, a ciclonação tem a função de retirar a água da polpa de rejeito, de forma que a mesma possa vir a ser utilizada novamente nos processos de

beneficiamento. Instalados próximos às barragens, os hidrociclones têm por objetivo separar o material (parte sólida do rejeito) em granulometrias diferentes, conhecidas por “underflow” ou “overflow” (Lopes, 2000).

O material chamado de “overflow” caracteriza-se por ser um material mais fino e com uma considerável quantidade de água incorporada. Já o “underflow” é um material com partículas mais grossas e menor quantidade de água, o que faz com que o mesmo apresente melhores características de resistência e permeabilidade se comparado ao “overflow”. Em razão dessas características de cada um dos subprodutos da ciclonagem, o “overflow” é depositado diretamente no reservatório enquanto que o “underflow” é utilizado como o material de construção para o próprio barramento (Lopes, 2000; Cavalcante, 2000).

Os processos de lançamento por via hidráulica mais comumente utilizados são de duas formas distintas, por sistema de canhões uniformemente dispostos (spiggotings) ou por canhão isolado. Ambos os métodos possuem o mesmo princípio de funcionamento, mas com características de disposição do material distintas (Vick, 1983).

O sistema de canhões uniformemente espaçados (Figura 2.1 a), tem como vantagem principal o lançamento do rejeito ao longo de toda crista da barragem simultaneamente, o que reduz a necessidade de relocar frequentemente os canhões ou desconectar as tubulações (Presotti, 2002). A praia resultante neste tipo de lançamento tende a ser retilínea e uniforme. O problema se encontra, então, na formação de meandros fofos, resultados de um processo erosivo, que geram estratificações horizontais descontínuas, formando aterros anisotrópicos (Assis & Espósito, 1995).

Já o sistema de deposição por canhão isolado (Figura 2.1 b), possui apenas um ponto de deposição, necessitando que o sistema seja relocado frequentemente, de forma que o ponto de descarga percorra toda a extensão da crista, obtendo uma condição final aparentemente semelhante ao método de canhões uniformemente dispostos (Russo, 2007). Esse tipo de lançamento tende a formar praias de deposição cônicas, podendo haver interferências entre elas, conhecidas como estratificações cruzadas. Esse tipo de lançamento pode gerar problemas relacionados com deposições de praias adjacentes, podendo as novas deposições interferirem nas praias já lançadas, com ocorrência de erosões (Lopes, 2000).

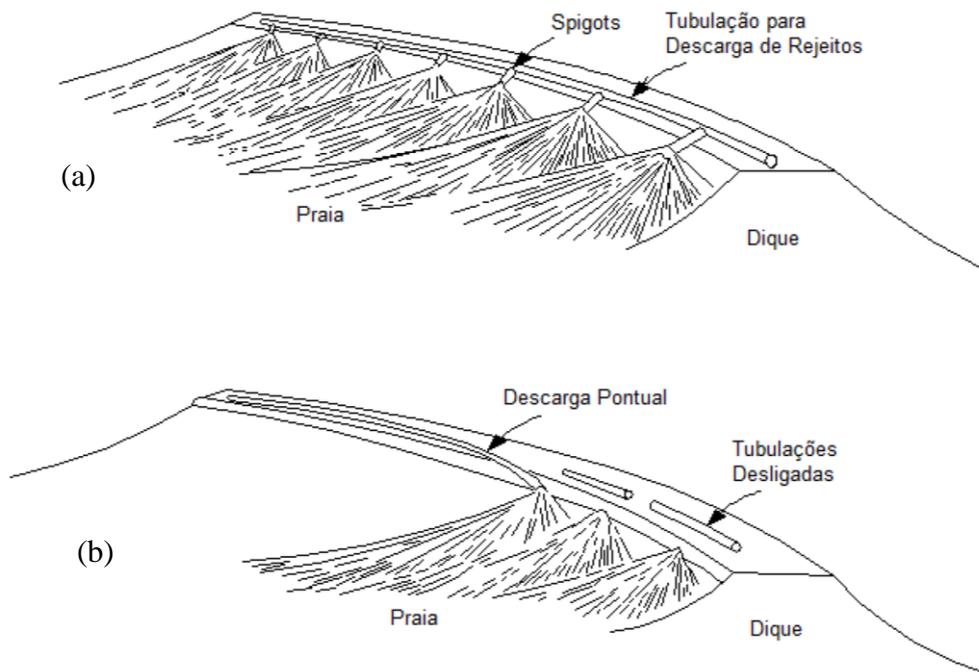


Figura 2.1. Métodos de descarga de rejeito: (a) pontos múltiplos (spingotting); (b) descarga pontual (Modificado de Vick, 1983)

2.1.2 MÉTODOS CONSTRUTIVOS

As barragens de rejeito podem ser construídas com solo ou enrocamento, compactados (material de empréstimo), ou com o próprio rejeito da usina de beneficiamento. Normalmente é construído um dique de partida utilizando material argiloso ou enrocamento compactado. O dique da barragem deve ter uma capacidade de retenção de rejeitos para dois ou três anos de operação, e posteriormente, servirá como embasamento para os alteamentos sucessivos, esses alteamentos sucessivos podem ser construídos com material de empréstimo, com estéreis, por deposição hidráulica ou por ciclonagem dos mesmos rejeitos (Vick, 1983).

Quanto aos métodos construtivos de barragens de rejeitos, construídas por alteamentos sucessivos, utilizando o próprio rejeito como material de construção para os alteamentos, três métodos construtivos clássicos podem ser citados: método de montante, método de jusante e método de linha de centro (Figura 2.2). Os três métodos iniciam-se com a construção de um dique inicial em material compactado. A diferença entre eles é função do sentido do alteamento em relação ao dique de partida (Vick, 1983).

O método de montante é muito empregado pelas mineradoras, sendo considerado o mais econômico e de maior facilidade executiva, entre os métodos construtivos. Neste método, os alteamentos sucessivos são feitos à montante. Contudo, este método apresenta como desvantagem dificuldade de controle da superfície freática, superfície freática muito próxima ao talude da jusante o que pode ocasionar problemas de estabilidade e formação de *piping* no caso de haver surgência de água no talude, susceptibilidade a liquefação por sismos naturais ou por vibrações decorrentes do movimento de equipamentos, limitada altura de alteamento, interferência do lançamento de rejeito com a construção e, redução na capacidade de armazenamento do reservatório (Chammas, 1989; Vick, 1983).

O método de jusante é considerado o mais confiável possibilitando a execução de barragens de rejeito de maior porte e com fatores de segurança mais satisfatórios porque os alteamentos neste método são feitos à jusante. Desta forma, evita-se que os novos alteamentos tenham como fundação o rejeito previamente depositado e geralmente pouco consolidado. O método apresenta como vantagem sistema eficiente para o controle da superfície freática e por consequência melhor condição de estabilidade, toda a barragem fica construída sob fundação que não é constituída de rejeito fofo, operação bastante simples, possibilita a compactação de todo o corpo da barragem por técnicas convencionais de construção, aumentando a segurança do barramento, as probabilidades de *piping* e de ruptura horizontais são menores, resistente a carregamentos dinâmicos como forças sísmicas. O método apresenta como principal desvantagem alto custo relacionando ao grande volume de maciço (Chammas, 1989; Vick, 1983).

O método da linha de centro, chamada assim porque o eixo da barragem é mantido na mesma posição em quanto ela é elevada. De uma maneira geral, o método de alteamento por linha de centro é uma situação intermediária entre o método de montante, inclusive em termos de custo, agregando assim vantagens e desvantagens de ambos. Embora seu comportamento estrutural deste tipo de barragem se encontra mais próximo das alteadas pelo método de jusante (Chammas, 1989; Vick, 1983).

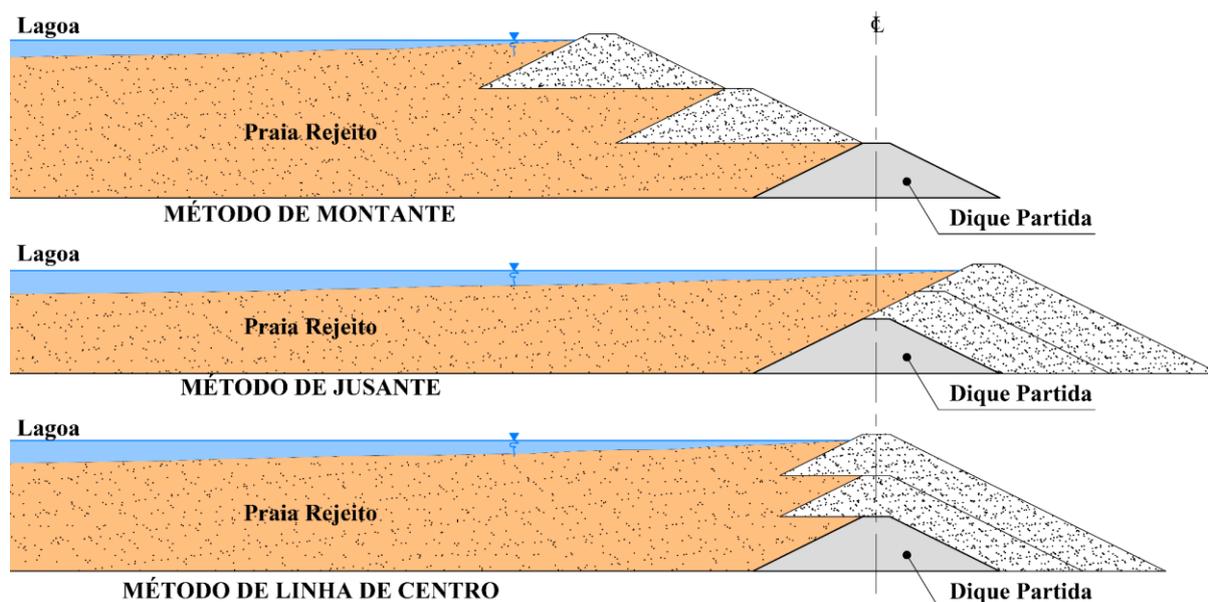


Figura 2.2. Métodos de construção de barragens de rejeito (Modificado de Vick, 1983)

2.2 MEIO POROSO NÃO SATURADO

O desenvolvimento da mecânica dos solos clássica deu-se com ênfase em meios porosos em condição saturada, ou seja, baseados em modelos de sistemas bifásicos, constituído por duas fases, sólida e líquida. Esse modelo é mais simples de analisar que um sistema multifásico como os utilizados para representar os meios porosos não saturados (Das 2007, Pereira 1996). Ao se utilizar estes conceitos na interpretação de problemas de fluxo em condição não saturada, percebeu-se que os mesmos não representavam o comportamento dos sistemas multifásicos com a mesma consistência. Os solos não saturados, que possuem uma parte dos vazios preenchida por água e a outra parte por ar, não podem ser descritos satisfatoriamente pela mecânica dos solos clássica com os mesmos princípios aplicados aos solos saturados, dando espaço para o surgimento da mecânica dos solos não saturados, objeto hoje de intensos estudos (Pereira 1996, Soares 2005).

A Figura 2.3 (a) apresenta, qualitativamente, a variação da pressão na água em um perfil de solo. Abaixo do nível d'água, o solo normalmente encontra-se em condição saturada. Nesta região, os vazios do solo estão totalmente preenchidos por água e a carga de pressão é positiva. A franja capilar é a região de ascensão capilar na qual o solo ainda se encontra saturado, mas sujeito a uma carga de pressão negativa. Por outro lado, acima da franja capilar, o solo está em

condição não saturada. Nesta região, os vazios do solo são preenchidos por ar e água e, também, está submetida a pressões negativas. Nesta zona, a distribuição inicial de poropressões é incerta dependendo das características do meio poroso, sendo necessárias medições em campo para sua determinação.

Um meio poroso não saturado é geralmente definido como um sistema multifásico, constituído principalmente por quatro fases (Fredlund *et al.*, 2012). A fase sólida é constituída por partículas de minerais e matéria orgânica variando de forma e tamanho, a fase líquida é constituída por água, a fase gasosa é constituída pelo ar livre e a película contráctil é composta por ar-água.

Na maioria das vezes, considera-se o meio poroso como um sistema trifásico, supondo que o volume da película contráctil é pequeno e, pode ser considerado como parte da fase líquida. A Figura 2.3 (b) apresenta um elemento de um meio poroso não saturado com suas respectivas fases.

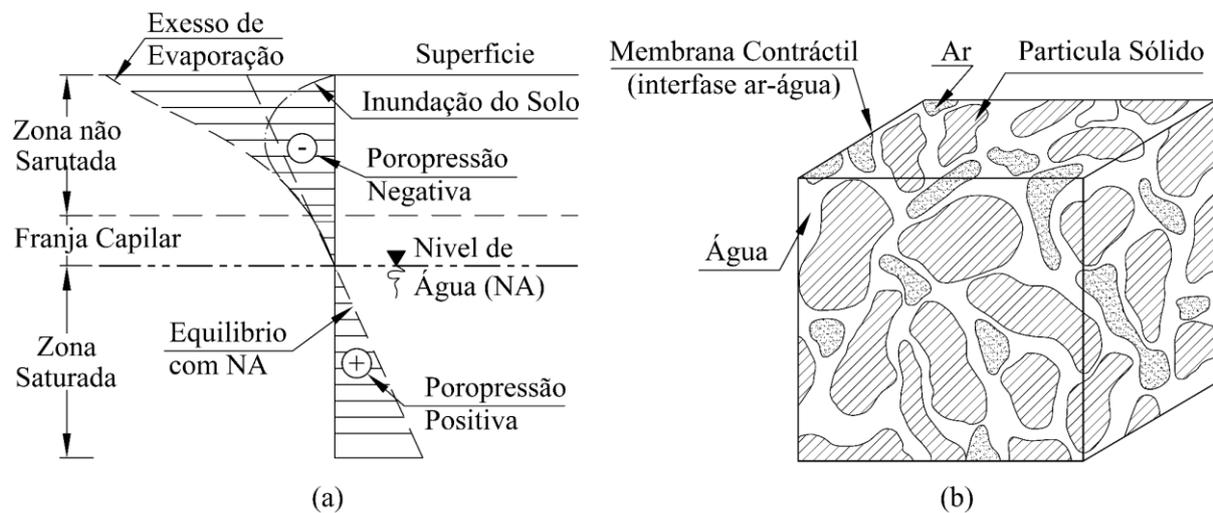


Figura 2.3. (a) Distribuição da poropressão num perfil de solo (b) Elemento de um meio poroso não saturado (Modificado de Fredlund *et al.*, 2012).

A Figura 2.4 apresenta esquematicamente uma representação do meio poroso não saturado em função das massas e volumes de cada fase, onde (a) simboliza um sistema de quatro fases (incluindo a membrana contráctil) e (b) simboliza um sistema trifásico (sólido, líquido e gasoso). Fredlund e Rahardjo (1993) afirmam que a subdivisão física da membrana contráctil

não é necessária quando se pretende estabelecer relações de massa e volume, podendo esta ser considerada como componente da parte líquida do sistema.

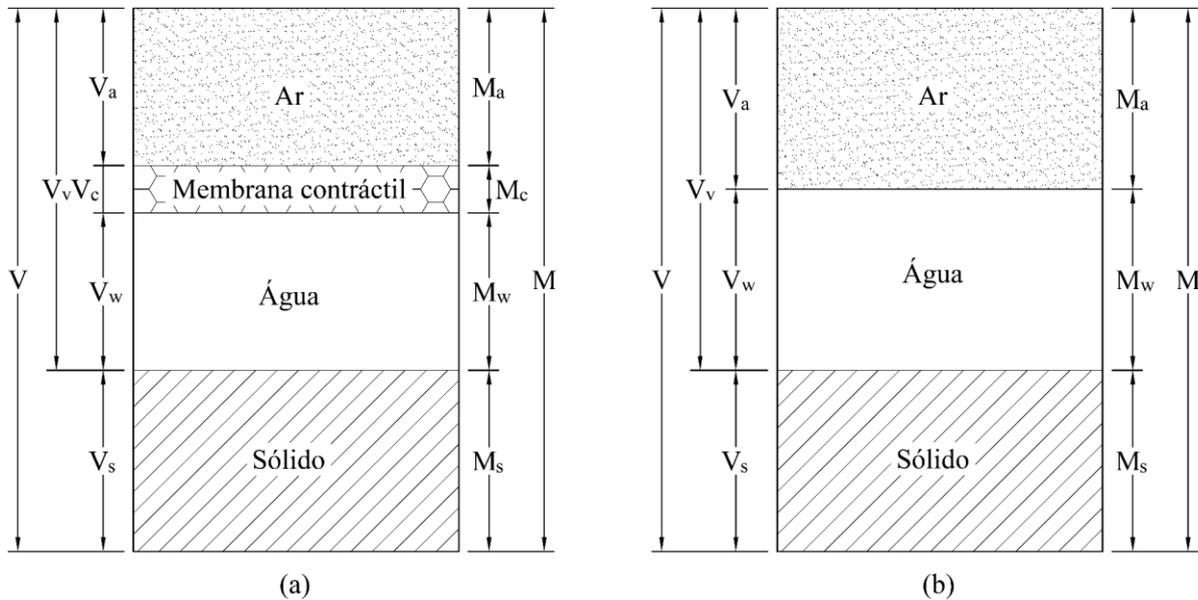


Figura 2.4. Representação esquemática de um meio poroso não saturado em função das massas e volumes de cada fase: (a) Sistema rigoroso com quatro fases; (b) Sistema simplificado com três fases (Modificado de Fredlund e Rahardjo, 1993).

2.2.1 SUCCÃO

O comportamento hidromecânico do meio poroso não saturado é fortemente influenciado pela sucção. De uma maneira simplificada, esta pode ser definida como a pressão isotrópica da água intersticial, que faz com que o sistema água-solo absorva ou perca água, dependendo das condições ambientais, aumentando ou reduzindo o grau de saturação. Em outras palavras, a sucção é uma tensão usada para avaliar a capacidade do meio poroso de reter água (Marinho, 1997; Cavalcante 2015).

A sucção varia inversamente proporcional com a quantidade de água, ou seja, a sucção tende a zero quando o meio poroso atinge o estado de total de saturação ($S_r = 100\%$), e a um valor máximo quando o grau de saturação tende a zero.

A sucção total tem dois componentes, a sucção mátrica ou matricial e sucção osmótica, e é dada por:

$$\psi = (u_a - u_w) + \pi \quad (2.1)$$

onde,

ψ é a sucção total [ML⁻¹T⁻²];

u_a é a poropressão devido ao ar em [ML⁻¹T⁻²];

u_w é a poropressão devido a água em [ML⁻¹T⁻²];

$u_a - u_w$ é a sucção mátrica em [ML⁻¹T⁻²];

π é a sucção osmótica em [ML⁻¹T⁻²].

A sucção mátrica é a pressão negativa da água intersticial devido aos efeitos da capilaridade e das forças de adsorção, e está fortemente relacionada com fatores geométricos, como tamanho e forma do poro, e do arranjo estrutural do meio poroso. A sucção mátrica é definida quantitativamente pela diferença entre a poropressão de ar e a poropressão de água ($u_a - u_w$).

A sucção osmótica (π) é a sucção equivalente relacionada à pressão parcial do vapor de água em equilíbrio com a água livre dentro do meio poroso. A sucção osmótica varia de acordo com as condições químicas e térmicas do meio poroso. Segundo Smith e Smith (1998), um meio poroso granular, livre de sais, não tem sucção osmótica, por conseguinte, a sucção total é igual à sucção mátrica. Segundo Fredlund e Rahardjo (1993), as variações na sucção osmótica têm efeito sobre o comportamento mecânico do meio poroso, entretanto, o efeito dessa variação não é tão significativo quanto o produzido por uma variação na sucção mátrica, por este motivo, de forma geral a sucção osmótica é desprezada.

Para modelar numericamente os processos de fluxo em meios porosos não saturados é necessário conhecer as relações entre o teor de umidade volumétrica, a sucção e a condutividade hidráulica (saturada e não saturada), do meio poroso em estudo.

2.2.2 CURVA CARACTERÍSTICA

A curva característica, representa graficamente a relação constitutiva entre a quantidade de água presente no meio poroso e a sucção. Este volume de água pode ser quantificado em termos de teor de umidade volumétrica (θ_w), teor de umidade gravimétrico (w), ou em termos do grau de saturação (S_r). Considerando a sucção, a curva característica pode ser escrita em função da sucção matricial ou da sucção total (Vanapalli *et al.*, 1999; Marinho, 2005).

A curva característica pode ser obtida a partir de ensaios laboratoriais (psicrômetro, papel filtro, placa de sucção, placa de pressão, oedômetro com controle da sucção e câmara de pressão), ensaios em campo (tensiômetro) ou aplicação de relações empíricas. Para obter a curva característica completa de um meio poroso em laboratório é necessário utilizar vários ensaios, devido ao fato de que nenhum método consegue cobrir toda a faixa de variação da sucção satisfatoriamente. Essa curva pode ser plotada em escala aritmética quando a faixa de variações de sucção é menor que 1000 kPa ou em uma escala semi-log quando a faixa de sucções é maior (Vanapalli *et al.*, 1999).

A curva característica pode ser gerada a partir de um ou mais processos de umedecimento e/ou secagem (Figura 2.5). A diferença de comportamento destas duas curvas é chamada de histerese. A histerese corresponde a não superposição das duas curvas. Isto quer dizer que durante a trajetória de secagem, a quantidade de água retida pelo meio poroso é maior que a água sorvida pelo mesmo meio poroso, para a mesma sucção, na trajetória de umedecimento. A histerese pode ser atribuída ao efeito do ângulo de contato, às irregularidades geométricas dos poros, às bolhas de ar presentes nos vazios do solo e às mudanças na estrutura do solo causada por fenômenos de expansão e contração do meio poroso (Hillel, 1971; Nielsen *et al.*, 1986).

A Figura 2.5 apresenta uma curva característica típica, onde alguns valores merecem destaque como: o teor de umidade volumétrica saturado (θ_s) que teoricamente é igual a porosidade do solo; o teor de umidade volumétrica residual (θ_r) que corresponde ao teor de umidade volumétrica mínimo, a partir do qual é necessária uma grande variação da sucção para remover mais água do meio poroso. Em outras palavras, o teor de umidade volumétrica residual corresponde ao teor de umidade volumétrica a partir do qual aumentos de sucção não produzem variações significativas no teor de umidade volumétrica. Também pode-se dizer que é a quantidade de água que fica nos microporos do meio poroso. O valor de entrada de ar corresponde ao valor da sucção na qual a água presente nos macroporos começa a sair do meio poroso em um processo de secagem.

De acordo com Vanapalli *et al.* (1999), a curva característica pode ser dividida em três zonas (Figura 2.5). O primeiro estágio é a zona de limite de entrada de ar, que inicia com um valor de sucção próximo a zero e vai até a sucção correspondente ao valor de entrada de ar. Nesta zona,

o teor de umidade volumétrica é praticamente constante e igual ao teor de umidade volumétrica saturado. Nesta zona quase todos os poros do solo encontram-se preenchidos por água, pode-se associar com a franja capilar. O segundo estágio é a zona de transição, a qual inicia-se no valor de entrada de ar e termina na sucção correspondente ao teor de umidade volumétrica residual. Esta zona caracteriza-se pelo decréscimo acentuado do teor de umidade volumétrica com o aumento da sucção. Pode-se associar esta zona com a quantidade de água presente nos macroporos do meio poroso. O último estágio é a zona de saturação residual que inicia no ponto em que a sucção corresponde ao teor de umidade volumétrica residual e vai até a máxima sucção, ou seja, aquela correspondente ao teor de umidade volumétrica igual a zero. Neste estágio, grandes aumentos de sucção conduzem a variações muito pequenas no teor de umidade volumétrica.

Segundo Tinjum *et al.* (1997), Vanapalli *et al.* (1999), Gerscovich (2001), Rohm (2004) e Marinho (2005), os principais fatores que influenciam no formato da curva característica são: distribuição granulométrica, distribuição dos poros, estrutura, história de tensões, índice de vazios, teor de umidade inicial, método de compactação e compressibilidade do meio poroso em relação a sucção. Destes, o teor de umidade inicial e a história de tensões ao qual foi submetida o meio poroso são os que apresentam a maior influência no comportamento da curva característica de meios porosos finos (Vanapalli *et al.*, 1999, Marinho 2005).

Diversas expressões para modelagem da curva característica são propostas por vários autores, tais como: Gardner (1958), Brooks & Corey (1964), Visser (1966), Farrel & Larson (1972), Roger & Hornberger (1978), Van Genuchten (1980), William (1983), Srivastava & Yeh (1991), Fredlund & Xing (1994) e Cavalcante & Zornberg (2017).

Van Genuchten (1980) propôs a seguinte equação para determinar a curva característica:

$$\theta_w(\psi) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(1 + (\alpha_{vg} \psi)^q \right)^{-p} \quad (2.2)$$

onde:

α_{vg} , p e q são parâmetros a serem ajustados de acordo com o meio poroso;

ψ é a sucção total da água, em $[ML^{-1}T^{-2}]$;

θ_s é o teor de umidade volumétrica saturado, em $[L^3L^{-3}]$;

θ_r é o teor de umidade volumétrica residual em $[L^3 L^{-3}]$.

De acordo com Van Genuchten (1980), o parâmetro p pode ser escrito em função do parâmetro q , e é dado por:

$$p = 1 - \frac{1}{q} \quad (2.3)$$

Segundo Miller *et al.* (1998), o parâmetro α_{vg} está relacionado com a dimensão média dos poros e o parâmetro q está relacionado com a distribuição do tamanho dos poros.

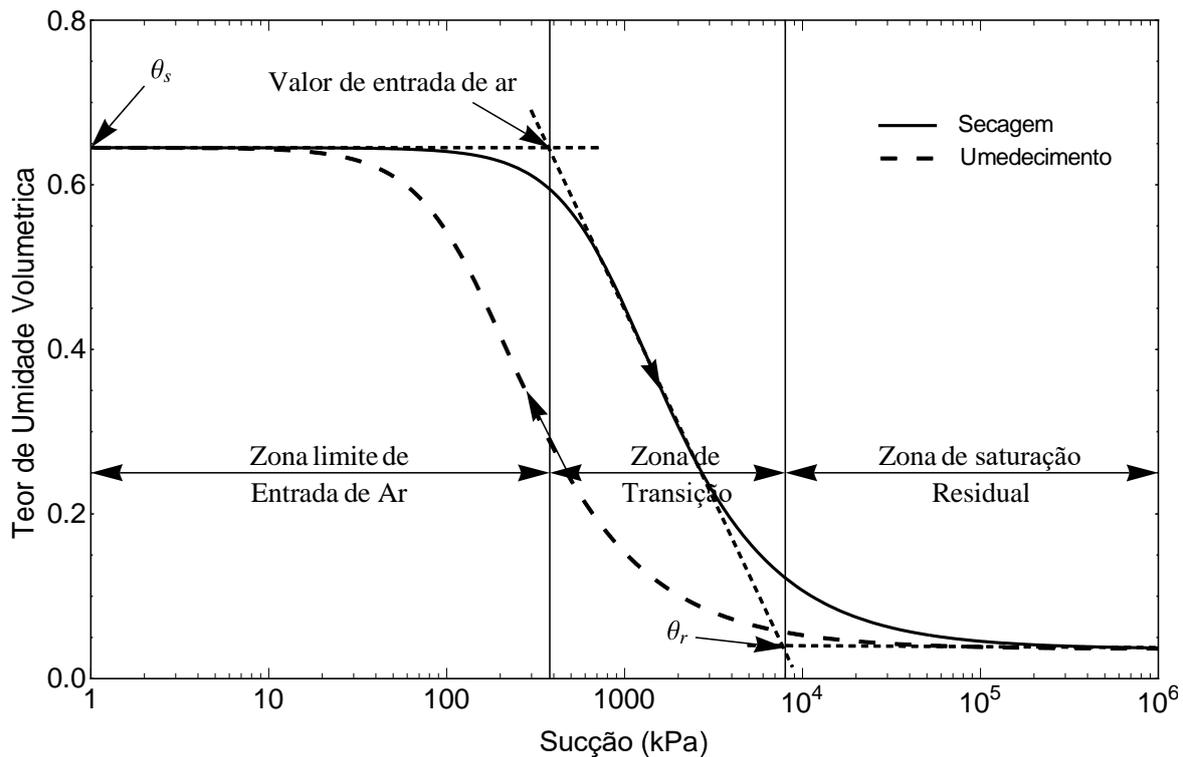


Figura 2.5. Curva característica de um meio poroso (Modificado de Vanapalli *et al.*, 1999).

Cavalcante & Zornberg (2017) propõem a seguinte equação para determinação da curva característica:

$$\theta_w(\psi) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \exp(-\delta \psi) \quad (2.4)$$

onde o parâmetro δ está relacionado com a distribuição e o tamanho dos poros do meio poroso e é o parâmetro a ser ajustado de acordo com o meio poroso.

2.2.3 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA

Condutividade hidráulica satura é definida como a capacidade de um meio poroso em transmitir um determinado fluido através dos poros do meio. Quando o meio está saturado, todos os poros estão preenchidos por água e, conseqüentemente, são bons condutores. Neste caso, diz-se que a condutividade hidráulica é máxima. O fluxo de água ou de qualquer fluido em um meio poroso saturado é normalmente controlado pela lei de Darcy. Os principais fatores que influenciam no valor da condutividade hidráulica saturada são: granulometria, índice de vazios, composição mineralógica, estrutura, fluido, macroestrutura e temperatura.

A condutividade hidráulica saturada pode ser determinada por meio de ensaios em laboratório ou em campo (in situ). Os ensaios de laboratório são realizados em células chamadas de permeâmetros. Existem duas categorias de permeâmetros usados em laboratório, os permeâmetros de parede flexível e os permeâmetros de parede rígida. Em função do método de execução os ensaios podem ser denominados: ensaio de carga constante, ensaio de carga variável e ensaio com vazão constante. Os principais ensaios de parede rígida são: permeâmetro do tipo de molde de compactação, permeâmetro do tipo de tubo amostrador, permeâmetro do tipo de célula de adensamento e permeâmetro de parede flexível (câmara triaxial). Os principais ensaios em campo ou in situ são: permeâmetro de Guelph, ensaio Lefranc, slug test, ensaio de bombeamento, piezocone permeâmetro cravado (DPP), piezômetro escavado e ensaio Lugeon.

Diversas expressões empíricas para modelagem da função de condutividade hidráulica saturada são propostas por vários autores, tais como: Kozeny (1927), Carman (1938), Taylor (1948), Kozeny-Carman (1956), Carrier (2003). Samarasinghe *et al.* (1982) sugeriram um modelo para prever a condutividade hidráulica saturada de argilas normalmente consolidadas ou remoldadas. O modelo proposto por Samarasinghe *et al.* (1982) é dado por:

$$k_s = C \frac{e^b}{1+e} \quad (2.5)$$

onde,

C é uma constante (parâmetro do solo), em $[LT^{-1}]$;

b é um parâmetro de ajuste adimensional,

e é o índice de vazios, e

k_s é a condutividade hidráulica saturada, em $[LT^{-1}]$.

2.2.4 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA NÃO SATURADA

Em meios porosos não saturados, a condutividade hidráulica varia com a quantidade de água presente nos seus vazios, definida em termos do teor de umidade volumétrica (θ_w), do teor de umidade gravimétrica (w), ou do grau de saturação (S_r). Por consequência, a condutividade hidráulica varia com a sucção do meio. Essa dependência advém do fato de que a área útil para o fluxo é definida pelo teor de umidade volumétrica, porém o valor da condutividade hidráulica decresce rapidamente com o decréscimo do teor de umidade volumétrica ou do aumento da sucção, devido à diminuição da área útil para a condução da água (Figura 2.6). O formato da função de condutividade hidráulica não saturada (Figura 2.6) é similar ao formato da curva característica, inclusive apresentando a histerese para trajetórias de umedecimento e secagem (Marinho, 2005; Fernandez, 2011).

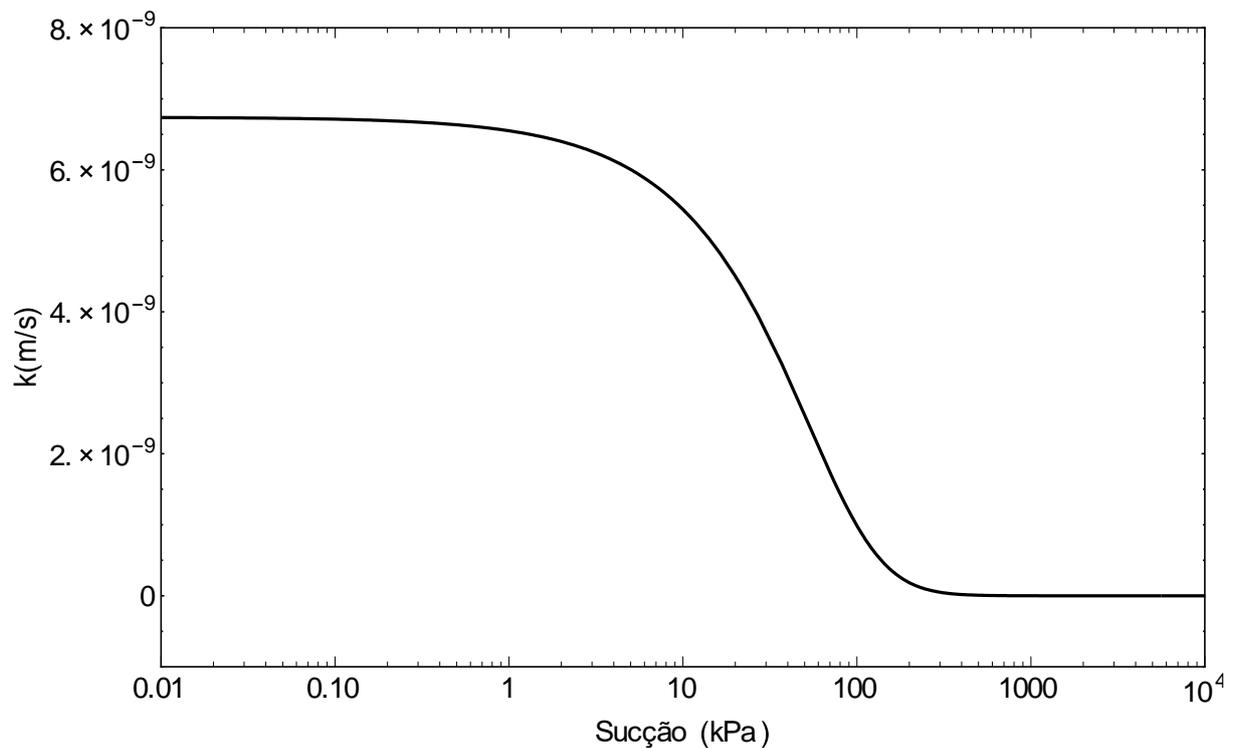


Figura 2.6. Função de condutividade hidráulica não saturada de um material siltoso.

Para determinar a condutividade hidráulica não saturada existem basicamente dois tipos de abordagem: experimental e estatística. A primeira baseada em ensaios de campo ou laboratório, mas comumente esta abordagem não é usada pelas dificuldades de realização. Estes ensaios, de maneira geral, são de difícil execução, requerem um longo tempo, necessitam de medidas

acuradas do volume de água infiltrada. Além disso, no caso de sucções elevadas, a amostra se retrai e pode se separar das paredes do permeâmetro ou da pedra porosa interrompendo o fluxo d'água. A segunda é baseada em modelos estatísticos. A partir da curva característica e da condutividade hidráulica saturada, faz-se um tratamento estatístico para a determinação da relação entre o coeficiente de permeabilidade e a sucção atuante.

Diversas expressões para modelagem da função de condutividade hidráulica não saturada são propostas por vários autores, em função da curva característica e da condutividade hidráulica saturada, tais como: Gardner (1958), Brooks e Corey (1964), Mualem (1976), Van Genuchten (1980), Srivastava & Yeh (1991), Fredlund *et al.* (1994), Cavalcante & Zornberg (2017), dentre outros.

Van Genuchten (1980) propôs a seguinte equação para determinar a condutividade hidráulica não saturada:

$$k(\psi) = k_s \sqrt{\left(1 + (\alpha_{vg} \psi)^q\right)^{-p}} \left[1 - \left(1 - \left(\left(1 + (\alpha_{vg} \psi)^q \right)^{-p/p} \right)^p \right) \right]^2 \quad (2.6)$$

onde,

k é a condutividade hidráulica não saturada, em $[L T^{-1}]$;

α_{vg} , p e q são parâmetros ajustáveis obtidos da curva característica.

Cavalcante & Zornberg (2017) propõem a seguinte equação para determinar a condutividade hidráulica não saturada:

$$k(\psi) = k_s \exp(-\delta \psi) \quad (2.7)$$

onde δ é o parâmetro ajustável obtido da curva característica.

2.2.5 FLUXO EM MEIO POROSO NÃO SATURADO

O movimento da água no interior do meio poroso é possível apenas se existir uma diferença de energia. Em outras palavras, a água se desloca no interior do meio poroso partindo de pontos com maior energia e dirigindo-se para pontos com menor energia. A água sempre tende a assumir um estado de energia mínimo. Este conceito é aplicável tanto para meios poros em condições saturadas como em condições não saturadas (Cavalcante, 2015).

2.2.5.1 CARGA HIDRAULICA

Nesta pesquisa considera-se apenas três componentes de energia. A primeira é a componente altimétrica, associada a energia potencial gravitacional do fluido. A segunda componente é a sucção, associada à interação com a superfície das partículas do meio e ao potencial osmótico da água. A sucção, por tratar-se de tensões de tração, sempre apresenta sinais negativos (ou nulo). A terceira componente, por fim, é a componente de velocidade, associada à energia cinética do fluido (Fredlund & Rahardjo, 1993; Halliday *et al.*, 2012). Esta função é dada por:

$$U = \rho_w g z + \psi + \frac{\rho_w v^2}{2} \quad (2.8)$$

onde,

U é a energia potencial de água por volume [$MT^{-2}L^{-1}$];

z é a carga altimétrica [L];

ρ_w é a massa específica da água em [ML^{-3}];

g é a aceleração da gravidade [LT^{-2}];

v é a velocidade do fluido [LT^{-1}].

A última componente, por apresentar ordem de grandeza muito inferior às outras componentes, é desprezada (Fredlund & Rahardjo, 1993). Assim, a Eq. (2.8) é rescrita como:

$$U = \rho_w g z + \psi \quad (2.9)$$

Nota-se que a formulação da Eq. (2.8) adota o eixo vertical do sistema de coordenadas com sua direção apontando para cima. Borges (2016) e Cavalcante & Zornberg (2017) sugerem reescrever a formulação adotando o eixo vertical do sistema de coordenadas com sua direção apontada para baixo, conforme a orientação do fluxo. Assim, dividindo-se a energia potencial da água (Eq.(2.9)) pelo peso específico ($\rho_w g$), encontra-se a carga hidráulica total ϕ , [L], que é a energia por massa da água.

$$\phi = -z + \frac{\psi}{\rho_w g} \quad (2.10)$$

A energia do fluido pode tanto ser associada à carga hidráulica total ϕ , quanto à energia por massa, ou potencial hidráulico, denotado por Φ [$L^2 T^{-2}$].

O potencial hidráulico, para as coordenadas da Figura 2.7, é definido matematicamente por:

$$\Phi = -zg + \frac{\psi}{\rho_w} \quad (2.11)$$

2.2.5.2 EQUAÇÃO DE RICHARDS

Cavalcante & Zornberg (2017) descrevem a importância de se obter uma boa formulação e solução para Equação de Richards. Primeiro, deve-se compreender que as soluções analíticas da Equação de Richards foram abundantemente descritas para casos de fluxo não transiente, considerando condições hidráulicas simplificadas. Quando se trata das condições transientes, geralmente, as soluções obtidas demandaram aproximações que implicaram em simplificações nas condições assumidas (Philip, 1960; Sander *et al.*, 1988; Hogarth *et al.*, 1989, 1992; Parlange *et al.*, 1992, 1997; Ross & Parlange, 1994; Hogarth & Parlange, 2000; Dell’Avanzi *et al.*, 2004; Rathie, *et al.*, 2012; Cavalcante, *et al.*, 2013; Swamee, *et al.*, 2014). Nos poucos estudos descritos, onde as soluções exatas para as condições transientes foram obtidas, as equações são apresentadas em formas integrais, as quais usualmente requerem uma abordagem numérica (Wang & Dooge, 1994; Basha, 1999; Chen *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2003). Todavia, o mais desejado é obter soluções explícitas e fechadas. Ao obter uma forma fechada da solução da Equação de Richards obtém-se as seguintes vantagens: facilita-se a avaliação paramétrica e valida-se a acurácia de abordagens numéricas, permitindo comparação entre soluções analíticas e numéricas (Borges, 2016).

Em essência, a equação de Richards é uma equação de conversão de massa. Formulada por Lorenzo A. Richards em 1931, tal equação se fundamenta no fato de que a diferença entre as massas de fluido que entram e saem de um volume de controle infinitesimal se igualam à taxa de variação do armazenamento de massa no referido volume. A Figura 2.7 mostra esquematicamente o fluxo no volume de controle.

Esse fluxo de massa pode ser matematicamente definido em duas partes. A primeira parte é a quantidade de massa que entra no volume de controle, $m_{entrada}$ [M T⁻¹], em um dado tempo, que é igual a:

$$m_{entrada} = v_z \rho_w (dxdy) \quad (2.12)$$

onde v_z é a velocidade do fluido na direção z [LT^{-1}].

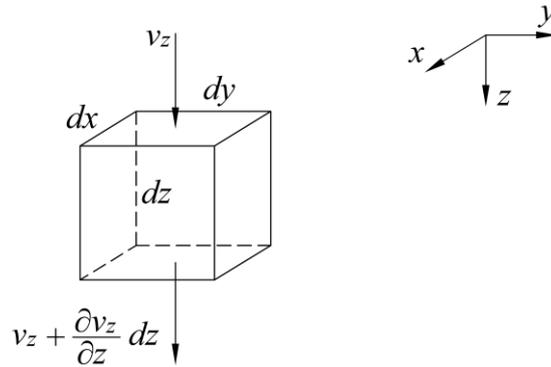


Figura 2.7. Volume de controle infinitesimal de fluxo de água.

Já a segunda parte, que corresponde à quantidade de massa que sai do volume de controle, m_{sai} [MT^{-1}], em um dado tempo, pode ser descrita por:

$$m_{sai} = \left(v_z \rho_w + \frac{\partial(v_z \rho_w)}{\partial z} dz \right) dx dy \quad (2.13)$$

Além disso pode-se definir a massa armazenada por tempo no volume de controle infinitesimal, m_{arm} [MT^{-1}], como:

$$m_{arm} = m_{entra} - m_{sai} \quad (2.14)$$

ou ainda

$$m_{arm} = - \frac{\partial(v_z \rho_w)}{\partial z} dx dy dz \quad (2.15)$$

Por outro lado, tem-se que a massa que ocupa os vazios de um volume de controle é dada por:

$$m_{arm} = \rho_w \theta_w (dx dy dz) \quad (2.16)$$

Logo derivando a Eq. (2.16) em relação ao tempo, tem-se:

$$m_{arm} = \frac{\partial(\rho_w \theta_w)}{\partial t} (dx dy dz) \quad (2.17)$$

Igualando a Eq. (2.15) à Eq. (2.17), obtém-se:

$$\frac{\partial(\rho_w \theta_w)}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho_w v_z)}{\partial z} \quad (2.18)$$

Considerando que a água, para o nível de tensões do estudo, é incompressível, pode-se simplificar a Eq. (2.18) da seguinte forma:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = - \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2.19)$$

Contudo, a fim de resolver a Eq. (2.19) é necessário definir matematicamente as componentes da velocidade. Por isso, o fluxo por unidade de área na direção z , pode ser expresso pela lei de Darcy-Buckingham (Buckingham, 1907; Narasimhan, 2004), que é a versão não-saturada da lei de Darcy, como mostrada a seguir:

$$v_z = - \frac{k_z(\psi)}{g} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad (2.20)$$

onde $k_z(\psi)$ é a condutividade hidráulica expressa em termos de sucção na direção de z [LT^{-1}].

Substituindo a Eq. (2.21) na Eq. (2.19), pode-se obter as seguinte expressão:

$$v_z = -k_z(\psi) \left(\frac{1}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \quad (2.21)$$

Agora, substituindo a Eq. (2.21) na Eq. (2.19) é possível obter a Equação de Richards para fluxo transiente não saturado unidimensional na direção z :

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_z(\psi) \left(\frac{1}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \right] \quad (2.22)$$

Uma outra forma de representar a Equação de Richards, Eq. (2.22), é a versão em termos de θ_w , também conhecida como a Equação de Fokker-Planck (Philip, 1969; Bear, 1979):

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \right) - \frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial z} \quad (2.23)$$

com,

$$D_z(\theta_w) = \frac{k_z(\theta_w)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_w} \quad (2.24)$$

onde D_z é a difusividade não saturada da água na direção z [L^2T^{-1}].

Cavalcante & Zornberg (2017) usaram uma forma modificada da Equação de Fokker-Planck, a qual possibilitou a obtenção de soluções analíticas para o problema de fluxo transiente e condições não saturadas. A forma modificada proposta por Cavalcante & Zornberg (2017) é dada por:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \right) - a_s(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2.25)$$

com

$$a_s(\theta_w) = \frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial \theta_w} \quad (2.26)$$

onde $a_s(\theta)$ é o fluxo advectivo não saturado [LT^{-1}].

Usando esta representação da Equação de Richards e funções hidráulicas específicas, Cavalcante & Zornberg (2017) desenvolveram soluções analíticas para o problema de fluxo não saturado usando uma variedade de condições inicial e de contorno.

As funções hidráulicas são expressas em termos da curva característica e da função de condutividade hidráulica não saturada. Cavalcante & Zornberg (2017) apresentaram soluções analíticas para Equação de Richards, para diferentes condições, inicial e de contorno, fazendo uso da curva característica e da função de condutividade hidráulica não saturada definidas pelas Eq. (2.4) e Eq. (2.7).

Para as funções hidráulicas descritas pelas Eq. (2.4) e Eq. (2.7) os parâmetros hidráulicos $D_z(\theta)$ (Eq. (2.24)) e $a_s(\theta)$ (Eq. (2.26)), tornam-se constantes e, respectivamente, dados por:

$$\bar{D}_z = \frac{k_s}{\delta(\theta_s - \theta_r) \rho_w g} \quad (2.27)$$

$$\bar{a}_s = \frac{k_s}{(\theta_s - \theta_r)} \quad (2.28)$$

onde,

\bar{D}_z é a difusividade não saturada constante da água na direção z [LT^{-2}];

\bar{a}_s é o fluxo advectivo não saturado constante [LT^{-1}].

O problema foi resolvido para uma coluna de solo de comprimento finito, com uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior. Especificamente, a condição inicial nesse caso é descrita por um teor de umidade inicial uniforme, descrito por:

$$\theta_w(z, 0) = \theta_i \quad (2.29)$$

onde θ_i é uma constante [L^3L^{-3}].

Uma condição de contorno de Neumann é adotada, a qual envolve uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior do domínio, como segue:

$$\left(\bar{D}_z \frac{\partial \theta_w}{\partial z} - k_z \right) \Big|_{z=0} = v_0 \quad (2.30)$$

onde v_0 é constante [LT^{-1}]. A taxa de infiltração máxima que pode ser fisicamente imposta corresponde à condutividade hidráulica saturada do meio poros k_s . Especificamente, a taxa de infiltração máxima imposta é:

$$v_{0,\max} = \frac{\theta_i k_s}{(\theta_s - \theta_r)} \quad (2.31)$$

Para uma coluna de solo de comprimento finito, L , a condição de contorno inferior adotada nesse estudo é descrita por:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial z}(L, t) = 0 \quad (2.32)$$

Esta condição de contorno inferior implica que, a uma dada profundidade, o teor de umidade e, conseqüentemente, a sucção, alcança um valor constante. Isto implica que, em uma dada profundidade, o gradiente hidráulico na direção z iguala-se a um.

A solução analítica que corresponde a essa condição inicial e condições de contorno é (Cavalcante & Zornberg, 2017):

$$\theta_w(z,t) = \theta_i + \left(\frac{v_0}{k_s} (\theta_s - \theta_r) - \theta_i \right) D(z,t) \quad (2.33)$$

com,

$$D(z,t) = 1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\frac{2\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} \beta_m \left[\beta_m \cos\left(\frac{\beta_m z}{L}\right) + \frac{\bar{a}_s L}{2\bar{D}_z} \sin\left(\frac{\beta_m z}{L}\right) \right] \exp\left(\frac{\bar{a}_s z}{2\bar{D}_z} - \frac{\bar{a}_s^2 t}{4\bar{D}_z} - \frac{\beta_m^2 \bar{D}_z t}{L^2}\right)}{\left[\beta_m^2 + \frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} + \left(\frac{\bar{a}_s L}{2\bar{D}_z}\right)^2 \right] \left[\beta_m^2 + \left(\frac{\bar{a}_s L}{2\bar{D}_z}\right)^2 \right]} \quad (2.34)$$

onde β_m são os auto-valores correspondentes às raízes positivas da equação:

$$\beta_m \cot(\beta_m) - \frac{\beta_m^2 \bar{D}_z}{\bar{a}_s L} + \frac{\bar{a}_s L}{4\bar{D}_z} = 0 \quad (2.35)$$

Considerando apenas os 4 primeiros termos da série descrita pela Eq. (2.34) pode-se alcançar os resultados com acurácia. Neste caso, a Eq. (2.34) pode ser aproximada por:

$$\begin{aligned} D(z,t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(Z_{-1}) + \sqrt{\frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{a}_s t)^2}{4\bar{D}_z t}\right) - \\ & - \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z} + \frac{\bar{a}_s^2 t}{\bar{D}_z}\right) \exp\left(\frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}(Z_{+1}) + \\ & + \sqrt{4 \frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \left[1 + \frac{\bar{a}_s}{4\bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t) \right] \exp\left(\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} - \frac{1}{4\bar{D}_z t} (2L - z + \bar{a}_s t)^2\right) - \\ & - \frac{\bar{a}_s}{\bar{D}_z} \left[2L - z + \frac{3\bar{a}_s t}{2} + \frac{\bar{a}_s}{4\bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t)^2 \right] \exp\left(-\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2L - z + \bar{a}_s t}{2\sqrt{\bar{D}_z t}}\right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$Z_{\pm 1} = \frac{z \pm \bar{a}_s t}{2\sqrt{\bar{D}_z t}} \quad (2.37)$$

onde $\operatorname{erfc}(Z)$ são os erros de função complementares, definido como segue:

$$\operatorname{erfc}(Z) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^Z \exp(-t^2) dt \quad (2.38)$$

2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

A movimentação de um soluto através de um meio poroso saturado, se dá principalmente devido a três mecanismos que ocorrem de forma simultânea que são: fluxo de massa devido ao mecanismo de advecção, fluxo de massa devido ao mecanismo de dispersão hidrodinâmica e fluxo de massa devido ao mecanismo de interação do meio poroso como o soluto.

A extensão da análise de transporte de contaminantes em meios porosos saturados para meios porosos não saturados é relativamente simples. Uma mudança simples, mas importante é a substituição da porosidade do meio poroso, pelo teor de umidade volumétrica do meio poroso. Num meio poroso não saturado, a variação do teor de umidade volumétrica tem o efeito óbvio de reduzir a área da secção transversal condutora através da qual pode fluir um contaminante. (Fityus *et al.*, 1999).

Portanto, todos esses mecanismos foram descritos em função do teor de umidade volumétrica, com a finalidade de analisar a influência da variação do teor de umidade volumétrica na frente de contaminação ou pluma de contaminação.

A próxima seção tem a finalidade de descrever os principais mecanismos envolvidos no transporte de contaminantes em meios porosos, em condição não saturada.

2.3.1 MECANISMOS FÍSICOS DE TRANSPORTE

Os mecanismos físicos de transporte de contaminantes em meios porosos não saturados correspondem a todos os processos influenciados diretamente por um sistema de fluxo relacionado ao transporte de partículas e substâncias não reativas. Este mecanismo ocorre na natureza de forma simultânea, mas podem ser divididos em dois processos básicos: a advecção e a dispersão.

2.3.1.1 MECANISMO DE TRANSPORTE POR ADVECÇÃO

A advecção é o mecanismo primário responsável pela migração do contaminante no meio poroso, onde a massa contaminante se movimenta simplesmente devido ao processo de fluxo do fluido percolante no meio poroso, sendo descrita pela lei de Darcy-Buckingham, sem alterar sua concentração na solução.

O fluxo de massa por advecção é dado pela seguinte equação (Gilham, 1987; Fetter, 1993; Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010):

$$J_a = \theta_w v_p c_w \quad (2.39)$$

onde,

c_w é a concentração do contaminante, [ML⁻³];

v_p é a velocidade de percolação em função do teor de umidade, [LT⁻¹].

A velocidade de percolação, v_p , é dada por (Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010):

$$v_p = \frac{v}{\theta_w} \quad (2.40)$$

A velocidade de percolação é a velocidade fluxo efetiva ou real, que corresponde apenas aos poros por onde realmente a água ou qualquer fluido percola.

2.3.1.2 MECANISMO DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

A dispersão hidrodinâmica, de forma geral, constitui um processo transiente e de mistura irreversível. Este fenômeno indica fisicamente, a tendência ao espalhamento do contaminante pelos caminhos que ele percorre, no meio poroso. As moléculas do contaminantes, à medida que são transportadas, tendem a se afastar da trajetória principal, algumas com velocidade maior que as outras, ocasionando assim a diluição da solução ou diminuição da concentração. Os componentes resultantes da diluição são denominados de dispersão mecânica, como consequência da heterogeneidade da velocidade no interior do sistema, e de difusão molecular, devido a diferentes gradientes de concentração (Freeze & Cherry, 1979). Assim a somatória destas parcelas pode ser expressa pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica:

$$D_h = D_{me} + D^* \quad (2.41)$$

onde,

D_h é a dispersão hidrodinâmica, [L²T⁻¹];

D_{me} é a dispersão mecânica, em [L²T⁻¹], e

D^* é a difusão molecular, em [L²T⁻¹].

A dispersão mecânica, D_{me} , acontece predominantemente na escala macroscópica e está associada à movimentação mecânica do contaminante. O mecanismo ocorre

concomitantemente ao mecanismo de advecção, ou seja, é necessário existir uma velocidade de fluxo. Consiste no processo de propagação do contaminante causado pela variação da velocidade no transporte do contaminante diluído no fluido pelo meio poroso. Esta variação é causada pelas diferentes áreas dos vazios do meio poroso, por onde o transporte acontece, as quais criam canais de percolação tortuosos para a movimentação do contaminante, resultando em um campo de velocidades de percolação heterogêneo, o qual gera a dispersão aleatória das partículas de contaminantes. Geralmente, o coeficiente de dispersão mecânica é representado utilizando a velocidade média de percolação do fluido que atravessa os espaços vazios do meio poroso e pelo coeficiente de dispersividade, este coeficiente depende da escala de estudo, que representa o nível ou grau de espalhamento que acontece no determinado meio, e é dado por:

$$D_{me} = \alpha_d v_p \quad (2.42)$$

onde α_d é o coeficiente de dispersividade, em [L].

O fluxo de massa por dispersão mecânica em meios porosos não saturados é descrito pela primeira Lei de Fick, e é definido em função do coeficiente de dispersão mecânico e do teor de umidade volumétrica (Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010), e é dada por:

$$J_m = -\theta_w D_{me} \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2.43)$$

onde J_m é o fluxo de massa por dispersão mecânica do contaminante por unidade de área por unidade de tempo [$ML^{-2}T^{-1}$].

A difusão molecular, D^* , é um processo que acontece na escala microscópica resultante da movimentação aleatória das moléculas do contaminante no interior da fase líquida do meio poroso não saturado. O processo de difusão molecular segue a Lei de Fick que relaciona o fluxo por difusão molecular ao gradiente de concentração através do coeficiente de difusão molecular. A taxa de movimentação ocorre devido ao gradiente de concentração existente no meio, o contaminante dissolvido no meio desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Este fenômeno ocorre independentemente da velocidade do fluxo e, por isto, para velocidades nulas, o mecanismo de difusão molecular tende a ser o fenômeno dominante. O coeficiente de difusão molecular no meio poroso é dado por:

$$D^* = \tau D_0 \quad (2.44)$$

onde,

D_0 é o coeficiente de difusão molecular na solução aquosa, em $[L^2T^{-1}]$,

τ é o fator de tortuosidade representado $[LL^{-1}]$, e é dada por:

$$\tau = \left(\frac{l}{l_e} \right)^2 \quad (2.45)$$

onde,

l é a distância em uma escala macroscópica definida pela trajetória reta entre dois pontos de uma linha de fluxo, $[L]$;

l_e é a distância real em uma escala microscópica, ou seja, a distância efetiva de transporte entre esses dois pontos, $[L]$.

Para $l_e > l$, ou $\tau < 1$, tem-se que $D^* < D_0$, ou seja, em meios porosos, a difusão molecular ocorre mais lentamente do que na água, pois os contaminantes percorrem caminhos mais longos ao circundarem os grãos do meio poroso. Desse modo, um coeficiente de difusão molecular no meio poroso, D^* , é mais apropriado para a modelagem do transporte de contaminantes em solo (Fetter, 1993).

Segundo Shackelford (1993), o coeficiente de difusão molecular depende das propriedades químicas e termodinâmicas da substância e da temperatura da água. A magnitude da difusão molecular aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura e com a diminuição do tamanho das moléculas. Na temperatura ambiente, os coeficientes de difusão molecular, da maioria dos produtos químicos, são da ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, o que indica um processo de transporte muito lento.

O fluxo de massa por difusão molecular em meios porosos não saturados é descrito pela primeira Lei de Fick, e é definido em função do coeficiente de difusão molecular e do teor de umidade volumétrica do meio poroso (Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010), e é dada por:

$$J^* = -\theta_w D^* \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2.46)$$

onde J^* é o fluxo de massa por difusão molecular do contaminante, por unidade de área por unidade de tempo $[ML^{-2}T^{-1}]$.

Somando-se a Eq. (2.43) e a Eq. (2.46) tem-se o fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica, e é dado por:

$$J_h = -\theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2.47)$$

2.3.1.3 RELAÇÃO ENTRE OS MECANISMOS FÍSICOS DE TRANSPORTE

Os mecanismos explicados anteriormente (advecção, difusão molecular e dispersão mecânica) assumem diferentes níveis de relevância no transporte de contaminantes no meio poroso. A contribuição destes mecanismos no transporte de contaminantes pode ser avaliada através do número de Peclet, P . O número de Peclet é um número adimensional que correlaciona a taxa de transporte advectivo com a taxa de transporte dispersivo ou difusivo (Fetter, 2008). Para um meio poroso, o número e Peclet é representado por:

$$P = \frac{v_p d_{50}}{D_h} \quad (2.48)$$

onde,

P é o número de Peclet, em [adimensional];

d_{50} é o diâmetro efetivo médio dos grãos no caso de meios porosos homogêneos [L].

O número de Peclet também pode ser definido como:

$$P = \frac{v_p L}{D_h} \quad (2.49)$$

onde L é a distância do ponto de injeção do soluto até o ponto de medição [L].

Essa definição é denominada “número de Peclet da coluna”. Foi utilizada em diversos estudos de transporte (Ogata & Banks, 1961; Ogata, 1970, Van Genuchten & Parker, 1984; Shackelford, 1994; Shackelford & Redmond, 1995), nos quais foram comparadas curvas de chegada de transporte de contaminantes para diversos valores de P . Para valores altos de P ($P \geq 50$), a advecção é o mecanismo dominante do transporte, e para valores baixos de P ($P \leq 1$), a difusão molecular é o principal mecanismo (Shackelford, 1994). As definições do número de Peclet, Eq. (2.48) e Eq. (2.49), no entanto, não devem ser confundidas (Bear, 1975).

A Figura 2.8 mostra a razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet, baseado em resultados experimentais publicados por Perkins & Johnson (1963). Estes resultados permitem visualizar, a influência relativa de cada uma destas parcelas na dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular), e pode ser obtida utilizando o número de Peclet, conforme observado na Equação (2.49).

Conforme a Figura 2.8, Fetter (2008) e Bear & Cheng (2010), para velocidades de escoamento muito baixas, a razão D_h/D_0 apresenta-se constante com um valor de 0.7. Este é o valor experimentalmente determinado para o fator de tortuosidade em areias (Fetter, 1993). Considerando a Eq. (2.44) a hipótese de que para velocidades de escoamento muito baixas $D_h \approx D^*$, pode-se considerar que a razão D_h/D_0 é igual ao fator de tortuosidade (τ).

A Figura 2.8 pode ser dividida em zonas que definem a predominância de cada mecanismo. Na zona à esquerda, a difusão molecular é o mecanismo predominante visto que a velocidade de percolação de fluxo é muito pequena, quase nula ($0 < P < 0.02$). Existe uma zona de transição ($0.02 < P < 6$), onde os efeitos da difusão molecular e da dispersão mecânica são da mesma ordem de grandeza. Para valores de Peclet $P \gg 10$, os mecanismos de advecção e de dispersão mecânica predominam (Shackelford, 1994).

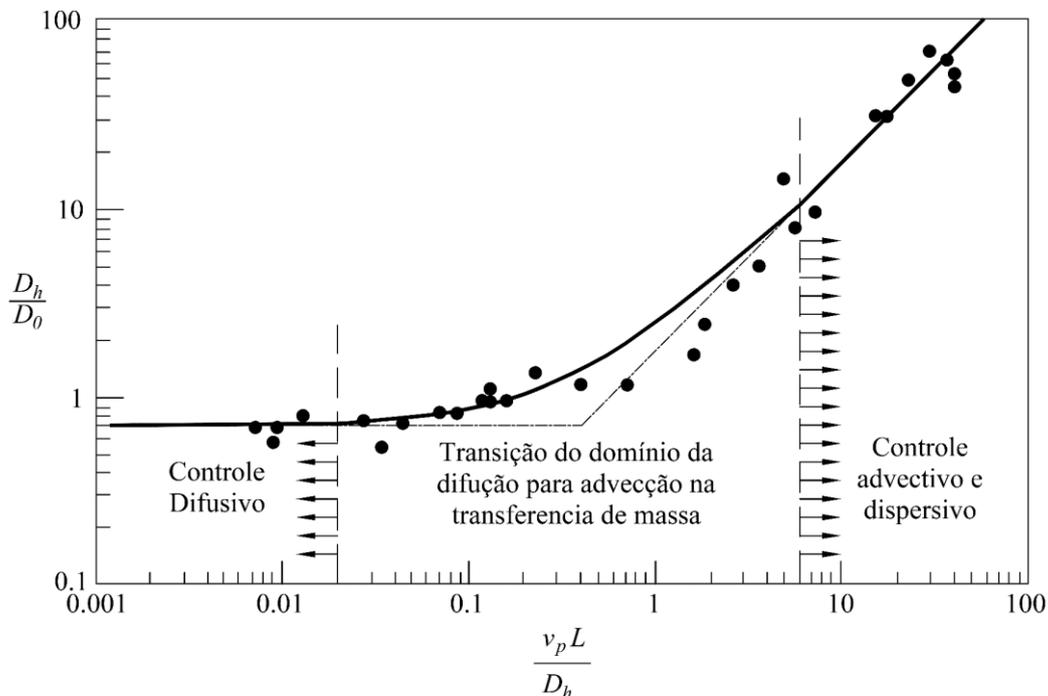


Figura 2.8. Razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet (Modificado de Perkins & Johnson, 1963)

2.3.2 MECANISMOS DE INTERAÇÃO MEIO POROSO-CONTAMINANTE

Durante o transporte de contaminantes através do meio poroso não saturado ocorrem interações entre o contaminante e os constituintes do meio poroso que resultam no retardamento do processo de contaminação. Estas interações envolvem processos físicos, químicos e biológicos, muitas das vezes complexos, e de difícil separação em efeitos exclusivos de ordem física, química ou biológica, que podem propiciar tanto o retardamento ou a aceleração do movimento de uma dada substância química através de um meio poroso na fase sólida, líquida ou gasosa, quanto a degradação desta substância ou o decaimento de efeitos deletérios da mesma ao longo do tempo. A maior parte dos processos implica em transferência de massa do contaminante da fase líquida para a fase sólida (sorção), e em alguns casos representam o contrário (dessorção).

2.3.2.1 SORÇÃO E DESSORÇÃO

Os mecanismos de interação entre o meio poroso e o contaminante, acontecem de forma simultânea, tornado extremamente complexa a identificação exata do mecanismo atuante.

O termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa do contaminante (íon ou molécula), diluído no fluido percolante, para a superfície da fase sólida do meio poroso, diminuindo a concentração restante do contaminante. Segundo Bear & Cheng (2010), sorção é fenômeno no qual parte da massa de uma espécie química presente num líquido (adsorbato) se acumula nos vazios ou sobre parte da matriz sólida do meio poroso (adsorvente). Comumente este fenômeno acontece na interface líquido-sólida do sistema, mas também pode ocorrer entre um sólido e a fase gasosa. Estas interações entre o adsorbato e o adsorvente resultam na atenuação ou retardo do processo de contaminação, *R*.

Segundo Young *et al.* (1992) e Berkowitz *et al.* (2008), o fenômeno de sorção é analisado como um mecanismo físico e químico. Sorção física é um fenômeno reversível onde se observam interações intermoleculares entre o adsorbato e o adsorvente, atingindo rapidamente o equilíbrio. A sorção química é o mecanismo irreversível pelo qual ocorrem trocas de elétrons entre a parte sólida e a molécula adsorvida.

A dessorção é o fenômeno inverso da sorção, isto é, corresponde à liberação ou transferência de espécies químicas previamente adsorvidas à superfície da fase sólida do meio poroso, para

a fase líquida do fluido que o percola. A forma e a velocidade com que esta liberação ocorre dependem principalmente das propriedades dos contaminantes e da fase sólida do meio poroso.

O mecanismo de sorção é estudado mediante a comparação da concentração de equilíbrio da parcela do contaminante que fica sorvida no sólido, c_s , com a concentração de equilíbrio da solução, c_w , a uma dada temperatura. A quantificação da sorção é determinada experimentalmente através do ensaio de sorção, também conhecido por: ensaio de equilíbrio em lote, ensaio de batelada ou ensaio *Batch Equilibrium Test* (BET). A análise dos resultados é feita em termos de isotermas, as quais são expressões matemáticas que descrevem a quantidade de soluto adsorvido, c_s , em função da concentração de soluto, c_w , remanescente na solução em equilíbrio, a uma dada temperatura fixa. Existem diversas isotermas para avaliar a sorção tais como: a linear, a de Freundlich, a de Langmuir, sendo a mais usada a isoterma de Freundlich.

A isoterma linear é apropriada para casos em que o potencial de sorção aumenta com o aumento da concentração. A isoterma é dada por:

$$c_s = K_d c_w \quad (2.50)$$

onde,

c_s é a massa de contaminante adsorvida, em $[MM^{-1}]$;

c_w é a concentração de equilíbrio da solução, em $[ML^{-3}]$ e

K_d é o coeficiente de distribuição, em $[L^3M^{-1}]$.

Este modelo é a situação mais simplificada da representação de sorção. A isoterma é representada pela massa de contaminante adsorvida pela massa do meio poroso, e é proporcional à concentração de equilíbrio da solução. Neste caso, o ajuste de inclinação da reta corresponde ao coeficiente de distribuição.

O coeficiente de distribuição, K_d , é uma medida de sorção do contaminante no meio poroso, e é definida como a razão entre a quantidade de sorvato adsorvida por unidade de massa de sólido e a quantidade de sorvato que permanece em solução em equilíbrio. Os valores de K_d indicam a capacidade de um meio poroso em reter um soluto (Freeze & Cherry, 1979; Shepard e Cherry, 1980; Fontes & Selim, 2012).

De acordo com Rowe *et al.* (1995), a relação linear existente entre c_s e c_w é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes. Na prática, a isoterma de sorção linear não representa de fato o comportamento das concentrações de contaminantes, pois estas são relativamente elevadas.

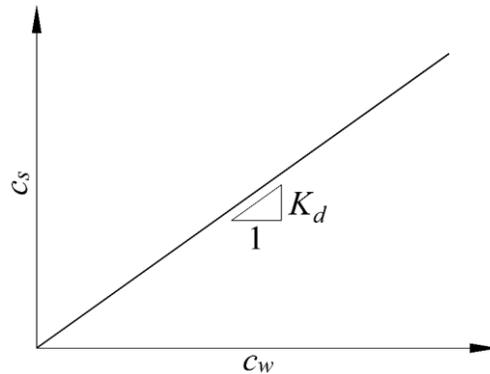


Figura 2.9. Isoterma Linear de Sorção (Rowe *et al.*, 1995)

A equação de Freundlich é a abordagem mais usada para quantificar o comportamento de retenção de soluto relativo à matriz sólida de qualquer meio poroso. É sem dúvida uma das mais antigas equações não lineares de sorção e, tem sido amplamente utilizada para descrever a retenção de soluto em meios porosos (Selim & Amacher, 1996). A equação de Freundlich é dada por:

$$c_s = K_f c_w^m \quad (2.51)$$

onde m e K_f são coeficientes ajustáveis de Freundlich [adimensionais].

A melhor maneira para determinar os coeficientes de Freundlich é ajustando diretamente a isoterma de sorção (Figura 2.10(a)), por uma regressão não linear (minimização por mínimos quadrados). Alternativamente, os dados podem ser ajustados por regressão linear, da expressão em escala logarítmica da Equação de Freundlich (Figura 2.10 (b)), que é dada por:

$$\log c_s = \log K_f + m \log c_w \quad (2.52)$$

onde,

m é o coeficiente angular da reta obtida, e

$\log K_f$ é o intercepto no eixo das ordenadas.

O expoente m especifica o tipo de sorção. Se $m = 1$, esta equação tende a expressão da isoterma de sorção linear. Quando $m < 1$, significa que a medida que c_s aumenta torna-se mais difícil para as quantidades adicionais do sorvato serem sorvidas. Isto significa uma sorção desfavorável gerando uma isoterma de forma côncava. Se $m > 1$, a sorção é favorável e, neste caso, tem-se uma isoterma de sorção tipicamente convexa.

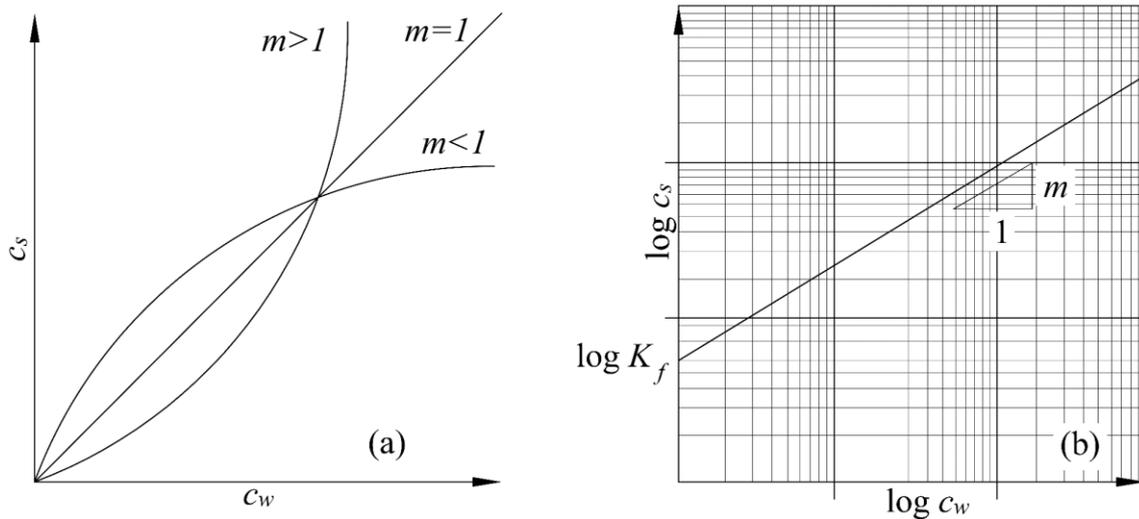


Figura 2.10. Isotherma de Freundlich: (a) sorção como função da concentração, (b) representação da sorção em escala logarítmica (Rowe *et al.*, 1995)

O fator de retardo fornece informações da capacidade de um meio poroso para adsorver os contaminantes durante o transporte. Isto é, quanto maior for o fator de retardo, maior será a capacidade de adsorção do meio poroso para uma dada espécie química. Por conseguinte, o fator de retardo é uma medida da capacidade de atenuação de um meio poroso para uma dada espécie química (Shackelford, 1994). Freeze & Cherry (1979) definem o efeito de retardo a partir do coeficiente adimensional R . Em termos matemáticos, o fator de retardo pode ser calculado como o quociente entre a magnitude do vetor de velocidades de percolação do solvente (v_p) e a velocidade real do contaminante (v_{eq}):

$$R = \frac{v_p}{v_{eq}} \quad (2.53)$$

Geralmente, o fator de retardo é determinado a partir dos resultados de ensaios de equilíbrio em lote (Batch) ou mediante ensaios em coluna (CTCs). Em geral, é preferível o ensaio em coluna,

porque permite simular condições de densidade e de porosidade do meio poroso mais similares às condições de campo (Shackelford, 1994).

Segundo Van Genuchten *et al.* (1986) e Bear & Cheng (2010), pode-se formular o fenômeno de retardo no caso de um meio poroso não saturado, utilizando-se uma isoterma linear de sorção, e admitindo-se que a velocidade de percolação, v_p , é constante no espaço e no tempo. Neste caso, o fator de retardo toma a forma:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta_w} \quad (2.54)$$

onde ρ_d é a massa específica seca [ML⁻³].

Segundo Van der Perk (2007), para o caso de contaminantes inertes, o valor de R é igual à unidade. Portanto, o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente, isto é fácil de deduzir, tendo em vista que se não houver sorção, o valor de K_d será igual a zero e R será igual a unidade. Para contaminantes reativos, $R > 1$. Neste caso, os solutos são transportados a uma velocidade menor do que a do solvente, sendo esta a velocidade real do contaminante.

Segundo Brusseau *et al.* (1989) e Shackelford (1993), para isotermas não lineares ($m < 1$), o coeficiente de distribuição poderá ser avaliado pela formulação de secantes. Neste caso, a inclinação em um ponto qualquer da isoterma decresce à medida que a concentração de equilíbrio aumenta no tempo. O fator de retardo toma a forma:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta_w} K_f m c_w^{m-1} \quad (2.55)$$

2.3.2.2 SORÇÃO SOB CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO

Segundo Brusseau *et al.* (1989), durante o processo de transporte de contaminante, para que exista equilíbrio, a velocidade do processo de sorção deve ser rápida em relação aos processos que afetam a concentração do soluto (por exemplo, advecção e dispersão hidrodinâmica). Neste caso, pode ser estabelecido o equilíbrio entre o sorvente e a solução. Ou seja, neste momento a concentração do soluto que fica sorvida na fase sólida do meio poroso (sorvente) e a concentração da solução permanecem constantes ao longo do tempo.

Segundo Brusseau *et al.* (1989), as isotermas de sorção do ensaio Batch, exibe duas fases em equilíbrio: uma fase inicial curta de adsorção rápida seguida por um período longo de sorção muito mais lento. Este padrão é seguido pela maioria das reações de sorção. Em geral, cerca de 50% da sorção ocorre dentro dos primeiros minutos há poucas horas. O restante do processo ocorre durante períodos de dias ou meses ou em alguns casos até anos.

Segundo Brusseau *et al.* (1989), a condição de equilíbrio pode ser verificada através da observação da simetria das curvas de chegada. Para que a sorção ocorra sobre condições de equilíbrio as duas partes da curva de chegada (sorção e dessorção) devem ser simétricas. A constatação de uma assimetria ou prolongação da parte posterior da curva (cauda) é indicativo que a sorção ocorreu num processo de não equilíbrio.

De acordo com Wagenet & Rao (1990) uma forma de avaliar, se o transporte de contaminantes ocorre em condições de equilíbrio ou não equilíbrio, é comparando os dados de sorção obtidos através de duas técnicas. Por exemplo, o fator de retardo pode ser obtido através do ajuste dos dados experimentais do ensaio Batch, para uma única concentração. Do ajuste dos dados experimentais do ensaio em coluna, também se pode obter o fator de retardo. Neste caso, para o ajuste desses dados experimentais pode-se utilizar modelos com isotermas de sorção em equilíbrio (ADE) e em não equilíbrio (ADE-MIM). Portanto, comparando-se o valor do fator de fator de retardo determinado por qualquer dos modelos (ADE ou ADE-MIM) com o valor do fator de retardo determinado pelo ensaio batch, pode-se concluir se a sorção está em condição de equilíbrio ou de não equilíbrio.

2.3.2.3 CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO

Durante o transporte de contaminantes, pode ocorrer também a degradação das espécies contaminantes. O termo degradação é um termo geral, que envolve os termos de decaimento radioativo e biodegradação, os quais são explicados em detalhe a seguir.

Durante o transporte dos contaminantes, pode ocorrer também o decaimento radioativo. Este processo somado à precipitação faz com que ocorra uma diminuição da concentração do contaminante na pluma, causando a atenuação. Entretanto, não necessariamente irão diminuir a velocidade de movimento da pluma de contaminação.

A equação básica usada para descrever o transporte de uma única espécie contaminante através do meio poroso foi determinada por Bear (1979), explicando que a taxa na qual ocorre um mecanismo de decaimento em uma amostra radioativa é proporcional ao número de núclídeos radioativos presentes e pode ser representado por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -\lambda c_w \quad (2.56)$$

onde,

c_w é a concentração do material ainda sem decaimento [ML⁻³];

λ é a meia vida dos núclídeos radioativos [T⁻¹], que em geral, é uma constante

A biodegradação também denominado de bio-transformação. De uma forma geral, é um mecanismo no qual uma espécie química do contaminante em dissolução ou sorvida na superfície das partículas sólidas é transformada em outros produtos devido às reações bioquímicas. Os novos produtos podem ser menos nocivos que o reagente original ou, em alguns casos, podem ser mais tóxicos.

2.3.3 MODELO DE FLUXO E TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Estudos realizados têm mostrado claramente que água e algumas substâncias químicas podem se mover através do meio poroso ao longo de caminhos preferenciais (ou fluxo preferencial) (Rice *et al.*, 1986). O fenômeno do fluxo preferencial é definido como o movimento rápido dos nutrientes e poluentes, aplicados ou contidos no meio poroso, ao longo dos macroporos formados devido à presença de minhocas, fendas ou fissuras, ou raízes. Isto influencia na distribuição do soluto no meio poroso (Van Genuchten & Dalton, 1986; Bond & Wierenga, 1990). Segundo Kamra *et al.*, (2001), fluxo preferencial é um termo genérico usado para descrever uma série de processos de fluxo que não atingiram o equilíbrio físico e que ocorrem sob uma variedade de circunstâncias. Em solos de textura fina, os macroporos operam como caminhos de fluxo com alta condutividade hidráulica causando um rápido movimento de soluto através do solo, induzindo a uma contaminação severa do lençol freático. Šimůnek *et al.*, (2003), definiu fluxo preferencial, em oposição a um fluxo uniforme, resultante de um umedecimento irregular do perfil do meio poroso, como uma consequência direta da água em movimento mais rápido em determinadas partes do perfil do meio poroso do que em outros.

Os meios porosos estruturados, em geral, podem conter grandes macroporos contínuos contribuindo com a formação de canais (fluxo preferencial). A presença desses grandes canais no meio poroso permite o movimento rápido e a interação do soluto com a matriz sólida do meio poroso, limitando a utilização da equação de advecção-dispersão (ADE), pois, a mesma não contempla as interações que podem ocorrer na matriz do meio poroso, porque este modelo considera que a matriz do meio é impermeável. Além disso este modelo ignora a ocorrência de fluxo preferencial (Van Genuchten & Dalton, 1986; Gerke, 2006; Van Genuchten *et al.*, 2009).

A importância de se considerar as interações que ocorrem entre os fluidos e o meio poroso, visando melhorar as previsões de transporte de solutos em meios poroso, contribuiu com o desenvolvimento de várias aproximações. Como resultado, surgiram os modelos de dupla porosidade (Gerke & Genuchten, 1993), e os modelos bifásicos, baseados no conceito da água móvel e imóvel (MIM) de Coats e Smith (1964). Nos modelos bifásicos, a água no interior dos microporos é considerada como sendo estagnada (imóvel), enquanto que a água no interior dos macroporos é considerada altamente móvel (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Gaudet *et al.*, 1977; Van Genuchten & Dalton, 1986).

O transporte de contaminantes, mediante os mecanismos definidos anteriormente, em um meio poroso, pode ser conceitualizado mediante modelos de equilíbrio físico de advecção-dispersão (ADE) ou, mediante modelos de não equilíbrio físico ou químico. Neste último caso, os modelos mais conhecidos de não equilíbrio são: o modelo de advecção-dispersão a duas frações de água (ADE-MIM) e o modelo de advecção-dispersão de duas zonas de sorção. O modelo ADE-MIM foi desenvolvido para meios porosos em condições de fluxos saturados e não saturados.

2.3.3.1 MODELO ADE

Os modelos de transporte de contaminantes em equilíbrio físico (ADE) baseiam-se na descrição clássica do escoamento e transporte de solutos uniformes, cuja matriz do meio poroso é formada por partículas sólidas ou agregados impermeáveis separados por poros ou fraturas, locais onde o escoamento e o transporte de soluto acontecem (Šimůnek & van Genuchten, 2008). Estes modelos ignoram a ocorrência de não equilíbrio físico-químico e de fluxos preferenciais (Van Genuchten *et al.*, 2009), sendo, portanto, frequentemente incapazes de descrever com precisão situações reais e dados experimentais (Mallants *et al.*, 2011).

O modelo de transporte de contaminante em equilíbrio físico de advecção-dispersão (ADE) está fundamentado na equação de conservação de massa (equação de continuidade) considerando apenas uma direção, eixo z de um volume elementar representativo (Figura 2.11). A diferença entre a quantidade de fluxo de massa de contaminante que entra e sai do elemento é igual a taxa de variação em massa do elemento (sem existir fontes ou sumidouros). Portanto, tem-se que:

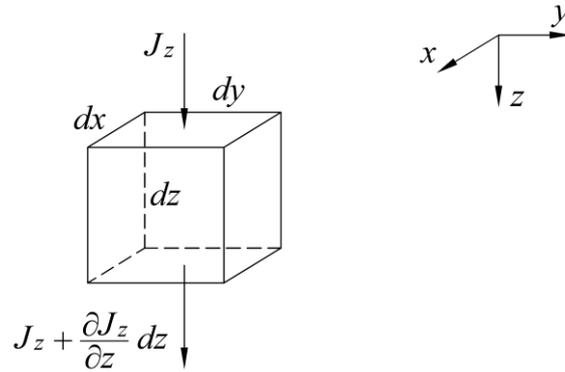


Figura 2.11. Volume de controle infinitesimal da taxa de fluxo de contaminante.

$$J_z dx dy - \left(J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right) dx dy = \frac{\partial c_t}{\partial t} dx dy dz \quad (2.57)$$

A equação da continuidade associada a este elemento infinitesimal de controle é descrita por:

$$-\frac{\partial J_z}{\partial z} = \frac{\partial c_t}{\partial t} \quad (2.58)$$

O fluxo unidimensional de massa contaminante na direção do eixo z , é a soma dos fluxos por advecção e por dispersão hidrodinâmica, e é dado por:

$$J_z = J_a + J_h \quad (2.59)$$

Assim substituindo-se a Eq. (2.39) e Eq. (2.47) na Eq. (2.59) tem-se:

$$J_z = \theta_w v_p c_w - \theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2.60)$$

Substituindo-se o fluxo, Eq. (2.60) na Eq. (2.58), tem-se:

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w v_p c_w - \theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \right) = \frac{\partial c_t}{\partial t} \quad (2.61)$$

Para a modelagem de transporte de contaminantes em meios porosos não saturados, os compostos solúveis na água, podem existir nas três fases do meio poroso. Podem estar dissolvidos na água, como vapor no ar e como fase estacionária absorvida na superfície dos sólidos do meio poroso. A concentração total, c_t , do contaminante pode ser expressa em termos de massa por volume do meio poroso (Van Genuchten & Wierenga, 1976) e, é dada por:

$$c_t = \rho_d c_s + \theta_w c_w + \theta_a c_a \quad (2.62)$$

Para o caso de solutos pouco ou não voláteis ($c_a \cong 0$). Neste caso, considera-se apenas a migração do soluto na fase sólida e líquida, ou seja, a concentração total, c_t , do contaminante é dada por:

$$c_t = \rho_d c_s + \theta_w c_w \quad (2.63)$$

Substituindo-se a Eq. (2.63) na Eq. (2.61) e considerando-se uma isoterma linear (Eq. 2.47), tem-se que:

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w v_p c_w - \theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_d K_d c_w + \theta_w c_w) \quad (2.64)$$

Considerando-se que a velocidade de percolação, v_p , e o teor de umidade volumétrica, θ_w , são constantes, segue que:

$$-v_p \frac{\partial c_w}{\partial z} + D_h \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{\rho_d K_d}{\theta_w} + 1 \right) c_w \right] \quad (2.65)$$

Com base na Eq. (2.54) e observando-se a Eq. (2.65), pode-se reorganizar os termos para obter:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -\frac{v_p}{R} \frac{\partial c_w}{\partial z} + \frac{D_h}{R} \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} \quad (2.66)$$

A Eq. (2.66) é a equação de advecção-dispersão (ADE), também chamada de modelo de uma região. É o modelo clássico para modelagem de transporte de contaminantes em equilíbrio físico, em meios porosos homogêneos, sob condições isotérmicas e de fluxo estacionário. Segundo Schlindwein (1998), a ADE é uma equação macroscópica, na qual a variação espacial da velocidade e a geometria variável de fluxo são normalizados por um coeficiente de dispersão (D_h) e uma velocidade média ou de percolação nos poros (v_p).

Os modelos de transporte de contaminantes em não equilíbrio, tipicamente assumem que o meio poroso está dividido em duas frações distintas: uma associada aos macroporos (fraturas e agregados) e a outra associada aos microporos presentes na estrutura dos agregados do meio poroso (Van Genuchten *et al.*, 2014). No caso dos microporos, o transporte de solutos no meio poroso pode ser afetado pelos processos de sorção em não-equilíbrio, decorrentes de fatores químicos e físicos.

2.3.3.2 MODELO ADE-MIM

O modelo de advecção-dispersão a duas frações de água, móvel e imóvel (ADE-MIM), é um modelo de transporte de contaminante em não equilíbrio físico. Estas regiões são normalmente observadas em meio porosos, sob condições de fluxo não saturado (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Bond & Wierenga, 1990; Maraqa, 2001). Este é um modelo mais complexo por incluir um fluxo preferencial de contaminante em um meio poroso heterogêneo, foi proposto inicialmente por Coats & Smith (1964) e, subsequentemente, aplicado por Van Genuchten & Wierenga (1976) para contaminantes não conservativos. Posteriormente foi utilizado por Gaudet *et al.* (1977), Schulin *et al.* (1987), Brusseau *et al.* (1989) e Álvarez *et al.* (1995).

Estes modelos são baseados no conceito de água móvel e imóvel. Presume que o teor de água no meio poroso, θ_w , pode ser dividido em duas regiões: uma região de água móvel, θ_m , onde a fase líquida se move, e outra região de água imóvel, θ_{im} . Na região de água móvel, o transporte de contaminantes ocorre nos macroporos do meio poroso, devido aos mecanismos de advecção-dispersão. Na região de água imóvel, as velocidades advectivas são nulas e o transporte de contaminantes ocorre nos microporos do meio poroso, devido ao mecanismo de difusão molecular (gradientes de concentração). A somatória dos teores de umidade volumétrica, das regiões móvel e imóvel, é igual ao teor de umidade volumétrica do meio poroso (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Šimůnek & van Genuchten, 2008; Van Genuchten *et al.*, 2014) e, é dada por:

$$\theta_w = \theta_m + \theta_{im} \quad (2.67)$$

onde,

θ_m é o teor de umidade volumétrica da fração móvel da água, em $[L^3L^{-3}]$;

θ_{im} é o teor de umidade volumétrica da fração imóvel da água, em $[L^3L^{-3}]$.

No caso em que a água do meio poroso é particionada em duas regiões (água móvel e imóvel), a concentração total é dada pela soma de duas componentes: uma correspondente à fase móvel e outra correspondente à fase imóvel. Pela conservação da massa, pode-se definir que:

$$\theta_w c_t = \theta_m c_m + \theta_{im} c_{im} \quad (2.68)$$

onde,

c_m é a concentração de solutos na fase líquida móvel, em $[ML^{-3}]$;

c_{im} é a concentração de solutos na fase líquida imóvel, em $[ML^{-3}]$.

O transporte de soluto em um meio poroso, em que uma parte da fase líquida é imóvel, conduz a equação do modelo ADE-MIM (Coats & Smith, 1964), dada por:

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial z} + D_{im} \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_{pm} c_m) \quad (2.69)$$

onde,

v_{pm} é a velocidade de percolação na fase móvel, $[LT^{-1}]$;

D_m é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel, $[L^2T^{-1}]$;

D_{im} é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase imóvel, $[L^2T^{-1}]$.

Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica das fases móvel e imóvel dependem do teor de umidade volumétrica do meio poroso.

Na maior parte dos processos de transferência, a difusão molecular na fase imóvel, é muito pequena diante da dispersão hidrodinâmica (Brusseau, 1993). Assim, D_{im} é considerado desprezível e a Eq. (2.69) pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_m v_{pm} c_m) \quad (2.70)$$

Uma relação que descreve a troca de massa de contaminantes entre as duas regiões de água móvel e imóvel, definida por uma cinética de primeira ordem, foi proposta por Coast & Smith (1964) e, ratificada por Jaynes *et al.* (1995):

$$\theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad (2.71)$$

onde α é o coeficiente de transferência de massa entre as duas regiões de água, em $[T^{-1}]$.

Segundo Van Genuchten & Wagenet (1989), a Eq. (2.70) para uma isoterma linear pode ser reescrita na forma:

$$(\theta_m + f \rho_d K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_m v_{pm} \frac{\partial c_m}{\partial z} - \alpha (c_m - c_{im}) \quad (2.72)$$

De acordo com Van Genuchten & Wagenet (1989), a Eq. (2.70) pode ser reescrita da forma:

$$(\theta_{im} + (1-f) \rho_d K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad (2.73)$$

onde f é a fração de sítios de sorção que se equilibram com a fase líquida móvel [adimensional].

2.3.3.3 EQUAÇÃO ADIMENSIONAL DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTE

Nkedi-Kizza *et al.* (1984) mostraram que os modelos baseados nos processos químicos e físicos podem ser agrupados na mesma equação matemática através da introdução de variáveis não-dimensionais. As seguintes equações podem ser empregadas para simulação do transporte de solutos em um meio poroso.

Na forma adimensional, as Eq. (2.72) do modelo ADE-MIM pode ser reescritas da seguinte maneira:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega (C_1 - C_2) \quad (2.74)$$

Da mesma maneira, as Eq. (2.73) pode ser reescrita na forma:

$$(1-\beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (2.75)$$

C_1 é a concentração normalizada da fase móvel, e é dada por:

$$C_1 = \frac{c_m}{c_0} \quad (2.76)$$

C_2 é a concentração normalizada da fase imóvel, e é dada por:

$$C_2 = \frac{c_{im}}{c_0} \quad (2.77)$$

Z é a coordenada espacial normalizada, e é dada por:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (2.78)$$

2.3.3.4 GRANDEZAS ADIMENSIONAIS

São grandezas habitualmente utilizadas nos problemas de transporte e descritas a partir da velocidade de percolação (v_p), da dispersão hidrodinâmica (D_h), do comprimento característico ou da profundidade do meio poroso estudado (L), do coeficiente de transferência de massa (α), do teor de umidade volumétrica (θ_w) e do teor de umidade volumétrica móvel (θ_m).

A fração de água móvel é um fator que relaciona o teor de água móvel (θ_m) com o teor total de água (θ_w), e é dado por:

$$F = \frac{\theta_m}{\theta_w} \quad (2.79)$$

Quanto mais alto for o grau de saturação do solo, maior será a parcela de água que participará do escoamento. Logo, pode-se dizer que o teor total de água exerce maior influência sobre a fração de água móvel. Portanto, o fator F tende a 1,0 quando a umidade se aproxima do valor da saturação (Gaudet *et al.*, 1977).

O tempo normalizado é um tempo parametrizado, que representa o comprimento médio do caminho percorrido pelo soluto no tempo t do transporte advectivo, e é dado por:

$$T = \frac{v_p t}{L} \quad (2.80)$$

O número de Peclet nos permite determinar qual dos mecanismos (advecção ou dispersão) domina o processo de transporte de solutos, na escala macroscópica, este número é dado por:

$$P = \frac{v_p L}{D_h} \quad (2.81)$$

O coeficiente de partição é um parâmetro que mostra a relação entre as duas frações de água móvel e imóvel do meio poroso, e é dada por:

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_d K_d}{\theta_w + \rho_d K_d} \quad (2.82)$$

O número de Damköhler é um parâmetro que mostra a importância dos fenômenos de transferência de massa com relação à advecção numa distância L dentro do meio poroso, e é dado por:

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta_w v_p} \quad (2.83)$$

2.3.3.5 SOLUÇÃO ANALÍTICA DOS MODELOS DE TRANSPORTE

As soluções analíticas de uma forma geral são soluções exatas para um problema específico, proporcionando uma resposta fechada ao modelo matemático geral. Estas soluções consideram uma série de suposições hidráulicas e do contorno do domínio objeto de estudo que finalmente ajudam na simplificação do modelo matemático e facilitam na obtenção da solução. Soluções analíticas podem ser obtidas a partir dos princípios físicos básicos e não geram o problema da dispersão numérica e outros erros de truncamento que, geralmente, são produzidos em alguns tipos de simulações numéricas (Zheng & Bennett, 1995).

Dentro das hipóteses assume-se: fluxo estacionário e uniforme, em apenas uma direção; gradiente hidráulico constante; na escala macroscópica, a matriz sólida é indeformável, homogênea e isotrópica; o soluto é miscível com a água; isoterma linear; não existem interações químicas entre a fase líquida e a fase sólida (soluto não-reativo), ou seja, a matriz sólida é inerte; entre as condições de contorno estabelecem-se geometrias simplificadas onde, os limites superiores e inferiores são bem definidos.

Embora as soluções analíticas sejam obtidas para condições restritas, elas têm muitas aplicações, tais como a validação de programas computacionais, prognóstico do transporte de soluto ao longo do tempo ou da distância, análise de sensibilidade do transporte de solutos e

determinação dos parâmetros hidrodispersivos em experimentos sob condições controladas em colunas de solo. Apesar de simples, as soluções analíticas necessitam de cuidadosa atenção no que se refere às condições de contorno que são empregadas na análise matemática do problema físico (Toride *et al.*, 1993).

Para obter a solução analítica de uma equação diferencial parcial que corresponde a um processo físico determinado, é preciso estabelecer uma informação adicional sobre o estado físico do processo. Esta informação é fornecida pelas condições auxiliares que são divididas em *condições inicial e condições de contorno*. Para os problemas no estado estacionário, só é preciso estabelecer *condições de contorno*. Para os problemas transientes, aquelas onde algumas variáveis do modelo apresentam mudanças com o tempo, *condições inicial e de contorno* deverão ser especificadas (Cavalcante, 2015).

✓ Condição inicial

$$c_w(z, 0) = 0 \quad (2.84)$$

✓ Condição de contorno superior

$$v_p c_0 = \left(v_p c_w - D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \right) \Bigg|_{z=0} \quad (2.85)$$

✓ Condição de contorno inferior

$$\frac{\partial c_w}{\partial z}(L, t) = 0 \quad (2.86)$$

A condição inicial especifica que no instante inicial ($t = 0$), em qualquer ponto do domínio, a concentração será nula. A primeira condição de contorno estabelece que a concentração na entrada da fonte contaminante em qualquer instante de tempo será igual à concentração inicial c_0 , simulando a condição de uma fonte contínua. Finalmente, a segunda condição de contorno, estabelece que quando a pluma contaminante se desloca uma distância suficientemente grande em um determinado tempo sua concentração será nula, caracterizando o efeito do mecanismo de dispersão (Cavalcante, 2015).

Sob estas hipóteses, a solução analítica do modelo ADE foi resolvida por Brenner (1962) é dada por:

$$C(Z,T) = \begin{cases} A(Z,T) & 0 < T < T_0 \\ A(Z,T) - A(Z,T - T_0) & T > T_0 \end{cases} \quad (2.87)$$

com

$$\begin{aligned} A(Z,T) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{RZ - T}{\sqrt{4RT/P}} \right) + \sqrt{\frac{P}{\pi R}} \exp \left(-\frac{P(RZ - T)^2}{4RT} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + PZ + \frac{PT}{R} \right) \exp(PZ) \operatorname{erfc} \left(\frac{RZ + T}{\sqrt{4RT/P}} \right) \\ & + \sqrt{\frac{4PT}{\pi R}} \left(1 + \frac{P}{4} \left(2 - Z + \frac{T}{R} \right) \right) \exp \left(P - \frac{PR}{4T} \left(2 - Z + \frac{T}{R} \right)^2 \right) \\ & - P \left(2 - Z + \frac{3T}{2R} + \frac{P}{4} \left(2 - Z + \frac{T}{R} \right)^2 \right) \exp(P) \operatorname{erfc} \left(\frac{R(2 - Z) + T}{\sqrt{4RT/P}} \right) \end{aligned} \quad (2.88)$$

onde T_0 é o tempo (normalizado) de aplicação da solução deslocadora.

A solução analítica do modelo ADE-MIM foi resolvida por Toride *et al.* (1995).

$$C(Z,T) = \begin{cases} B(Z,T) & 0 < T < T_0 \\ B(Z,T) - B(Z,T - T_0) & T > T_0 \end{cases} \quad (2.89)$$

com,

$$\begin{aligned} B(Z,T) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta RZ - T}{\sqrt{4\beta RT/P}} \right) + \sqrt{\frac{P}{\pi\beta R}} \exp \left(-\frac{P(\beta RZ - T)^2}{4\beta RT} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + PZ + \frac{PT}{\beta R} \right) \exp(PZ) \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta RZ + T}{\sqrt{4\beta RT/P}} \right) \end{aligned} \quad (2.90)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada para a obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos necessários à caracterização do transporte de água e de soluto no meio poroso estudado (rejeito).

3.1 MATÉRIAS UTILIZADAS

Nesta pesquisa, utilizaram-se os dados dos ensaios laboratoriais realizados para compor a tese de doutorado de Rodriguez (2002). Rodriguez (2002) analisou o fluxo e o transporte de solutos (cromo, níquel e manganês) em barragens de rejeito, avaliando a influência do comportamento hidromecânico. A pesquisa selecionada nos apresenta os seguintes ensaios laboratoriais:

- ✓ Ensaios de caracterização do rejeito, tais como: curva granulométrica (sedimentação e difração laser), limites de consistência (limite de liquidez e de plasticidade), massa específica natural, massa específica seca, massa específica dos sólidos, e índice de vazios.
- ✓ Ensaio de caracterização hidráulica fornecendo: curva característica e função de condutividade hidráulica saturada.
- ✓ Ensaio de contaminação, tais como: ensaio Batch fornecendo as isothermas de sorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , e ensaio em coluna fornecendo a curva de chegada de sorção e dessorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} .

3.1.1 NATUREZA DO REJEITO

A indústria cubana de níquel localizada no nordeste da província de Holguín (Figura 3.1) em Cuba, realiza a extração dos minérios das jazidas lateríticas do município de Mayari, Nicaro, desde 1943 e do município de Moa, Moa, desde 1963. A extração dos minérios destas jazidas é realizada através do método de mineração a céu aberto. Esta atividade de mineração tem propiciado o desmatamento da floresta, a formação de processos erosivos e a contaminação das águas superficiais e subterrâneas da Baía de Nipe e da Baía de Levisa (Figura 3.1), principalmente por cromo, níquel, manganês e ferro (Rodríguez, 2002; Sosa, 2016).

A extração do concentrado de níquel e cobalto é realizada através de dois processos metalúrgicos que são: lixiviação com ácido sulfúrico (SAL), e lixiviação com carbonato

amoniacoal (ACL). Como consequência destes processos de beneficiamento, são gerados grandes volumes de rejeitos, que são mesclados, diluídos em água e transportados por tubulações em forma de líquido viscoso (polpa) até as barragens de rejeito (Rodríguez, 2002; Sosa 2016).

Na atualidade, Cuba conta somente com duas usinas de beneficiamento de níquel e cobalto, ambas localizadas no município de Moa (Figura 3.1), devido ao fechamento da usina de Nicaro no ano 2012. Neste caso, as duas usinas que hoje em dia produzem níquel em Cuba, empregam processos diferentes: uma pelo processo ACL (obtenção de óxidos de níquel e cobalto) e a outra pelo processo SAL, para a obtenção de sulfeto de níquel e cobalto (Sosa, 2016). A Figura 3.2 mostra um esquema geral de todo o processo de beneficiamento do minério, desde a sua exploração na lavra, ainda como minério bruto até a geração do produto final e rejeitos.

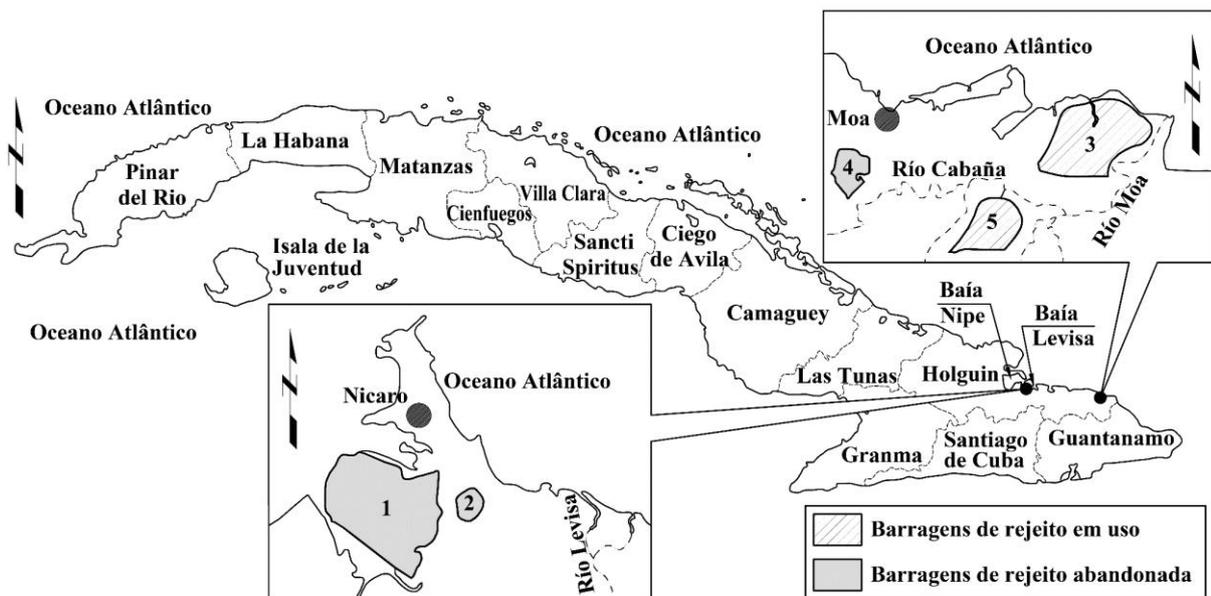


Figura 3.1. Localização das barragens de rejeitos em Moa e Nicaro - Cuba (Modificado de Rodríguez, 2002)

Nesta dissertação, foi estudado o transporte de contaminantes através do rejeito gerado pelo processo de lixiviação com carbonato amoniacoal (ACL), do barramento número 3 (Figura 3.1).

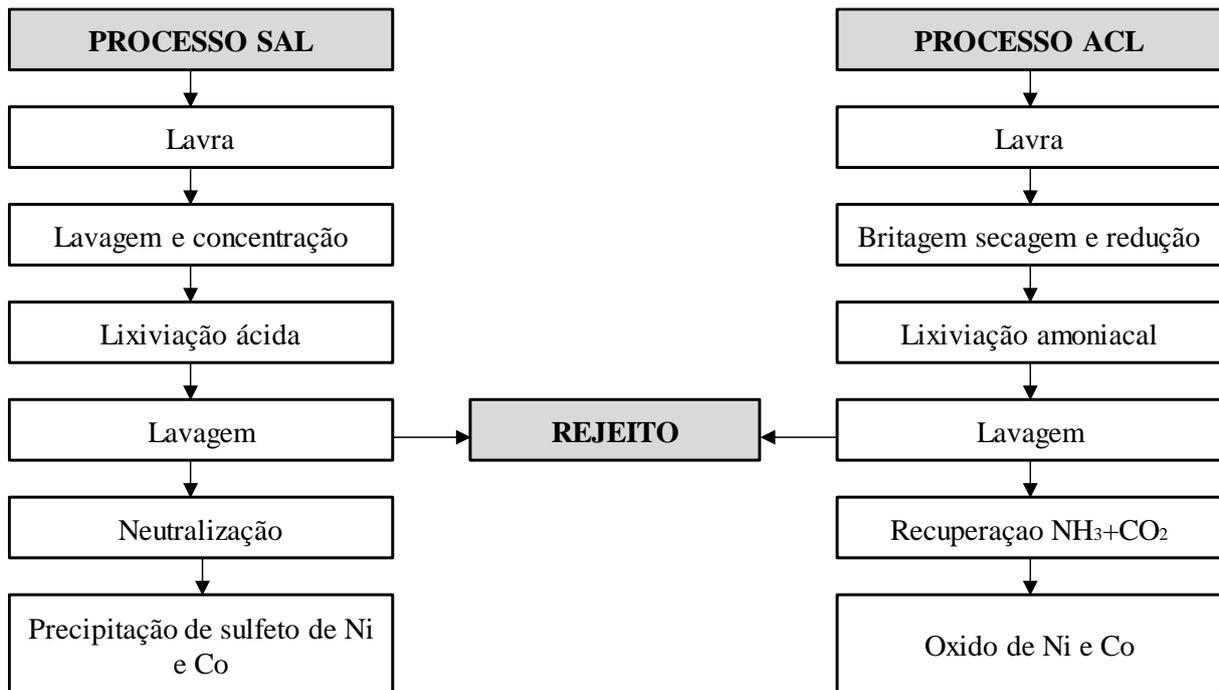


Figura 3.2. Fluxograma dos processos de obtenção do níquel e cobalto pelas tecnologias ACL e SAL em Cuba (Modificado de Sosa, 2016)

3.1.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO REJEITO

Rodriguez (2002), para caracterizar os rejeitos ACL do barramento 3, realizou ensaios granulométricos mediante sedimentação (6 amostras) e difração laser (5 amostras). Determinou os limites de Atterberg (6 amostras). A umidade higroscópica e a massa específica foram determinadas em campo ou in situ. A Tabela 3.1 apresenta os limites mínimos e máximos das principais características físicas do rejeito ACL.

Tabela 3.1. Caracterização do rejeito ACL (Rodriguez, 2002).

Rejeito	ρ (g/cm ³)	ρ_d (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	w (%)	LL	LP	IP	E
ACL	2.29 - 2.38	1.64 - 1.83	3.80 - 4.04	25 - 35	40 - 44	36 - 40	4 - 6	1.3 - 2.2

De acordo com Rodriguez (2002), o valor da massa específica dos sólidos (Tabela 3.1) é superior 3.8 g/cm³. Esses materiais possuem elevados valores de massa específica dos sólidos devido as altas concentrações de ferro presentes na estrutura mineralógica do rejeito ACL.

A Figura 3.3 apresenta a curva granulométrica do rejeito ACL obtida pela metodologia de sedimentação e difração laser. As curvas obtidas por ambos métodos mostram comportamentos qualitativos diferentes. Esta diferença pode estar relacionada à existência ou formação de novos microagregados durante o processo de sedimentação. Este fato pode gerar uma nova estrutura do arranjo do rejeito, resultando na presença de macro e microporos durante o processo de sedimentação. Outros motivos podem estar relacionados a efeitos magnéticos entre as partículas do rejeito e também devido ao fato de que no ensaio de difração laser emprega-se ultrassom para separar as partículas (Rodriguez 2002).

De acordo com Silva (2009) é de fundamental importância um melhor entendimento dessas agregações, uma vez que elas podem interferir no comportamento hidráulico (permeabilidade e armazenamento). Estas agregações influenciam fortemente no comportamento da curva característica e, por conseguinte, no comportamento da função de condutividade hidráulica saturada e não saturada.

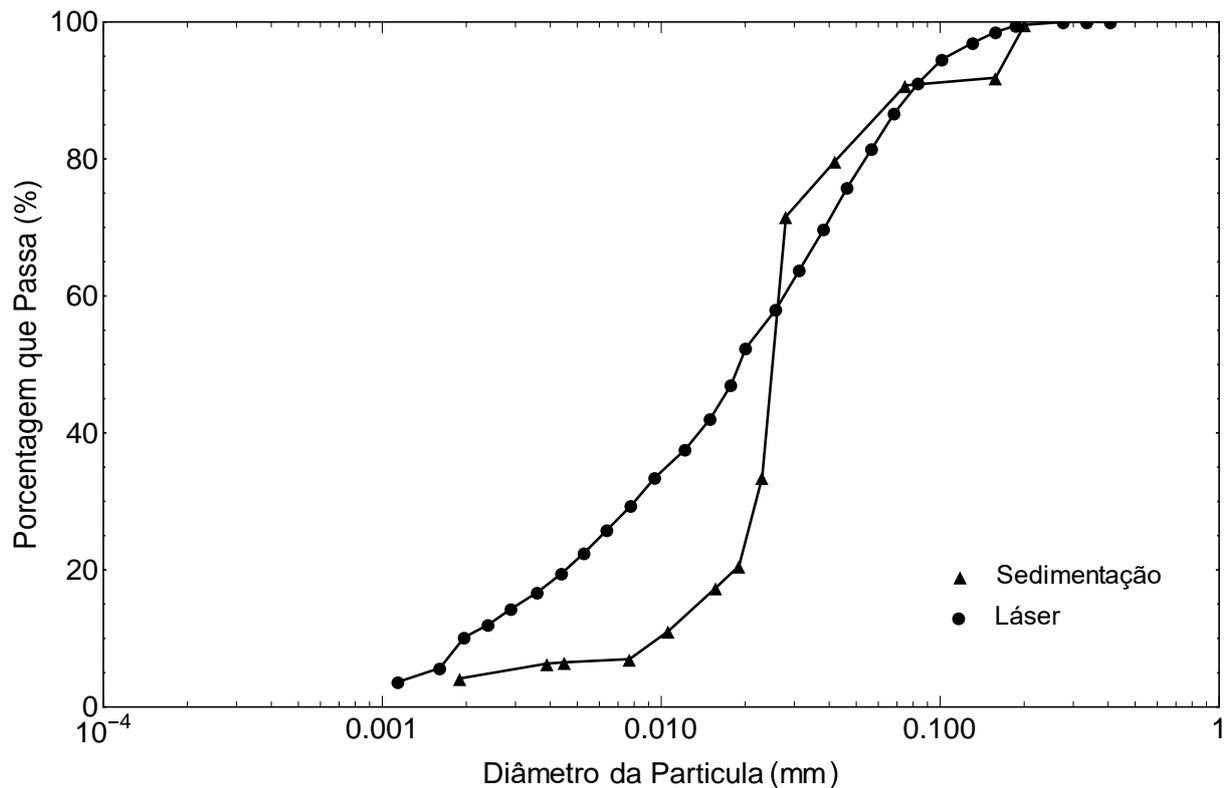


Figura 3.3. Curva granulométrica do rejeito ACL (Modificado de Rodriguez, 2002)

Os limites de consistência do rejeito ACL apresentaram variações pequenas (Tabela 3.1): o limite de liquidez (LL) oscila entre 40 e 44%, o limite de plasticidade (LP) oscila entre 36 e 40% e, finalmente, o índice de plasticidade (IP) apresenta variações menores entre 4 a 6%. Segundo a classificação unificada dos solos (USCS), estes materiais são classificados como siltes (ML).

3.1.3 CARACTERIZAÇÃO HIDRÁULICA DO REJEITO

3.1.3.1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA

Rodriguez (2002), para obter a função de condutividade hidráulica saturada, utilizou um permeâmetro de parede flexível (câmara triaxial), onde colocou um corpo de prova contínuo de 100 mm de diâmetro e 120 mm de altura com uma massa específica seca inicial de 1.53 g/cm^3 , inferior a massa específica seca obtida *in situ*. Esse corpo de prova foi saturado dentro da câmara do equipamento triaxial e submetido a diferentes tensões de confinamento, com gradiente constante. Na Figura 3.4, apresentam-se os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada, para diferentes índice de vazios específicos, obtidos por Rodriguez (2002).

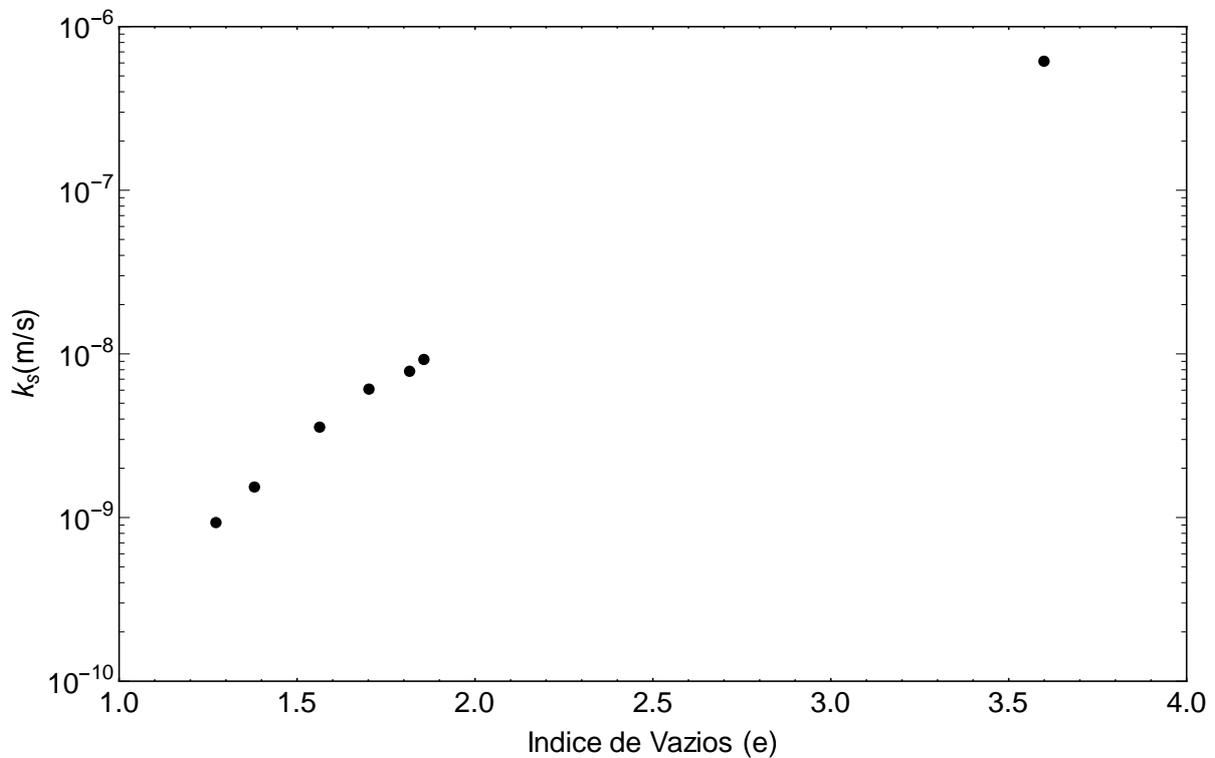


Figura 3.4. Dados experimentais da condutividade hidráulica saturada (Rodriguez, 2002).

3.1.3.2 CURVA CARACTERÍSTICA

Rodriguez (2002), para obter a curva característica, utilizou dois métodos de controle de sucção, devido ao fato que nenhum método consegue cobrir toda a faixa de variações da sucção satisfatoriamente. Utilizou o método do psicômetro, para faixas de sucções de 100 à 10 000 kPa (Figura 3.5), em pequenas amostras cilíndricas (15 mm de diâmetro e 12 mm de altura) compactadas com umidade e massa específica seca inicial controlada. Também, utilizou o método do oedômetro com controle da sucção, para faixas de sucções de 10 à 900 kPa (Figura 3.5), que eram difíceis de serem medidas com precisão utilizado o método do psicômetro. No método do oedômetro com controle da sucção podem ser usadas três técnicas de controle da sucção: i) técnica de translação de eixos; ii) transferência de vapor; iii) técnica osmótica. As técnicas de translação de eixos e osmótica controlam a sucção mátrica do meio poroso, entretanto, a transferência de vapor controla a sucção total. Rodriguez (2002) utilizou a técnica de translação de eixos, em amostras cilíndricas (50 mm de diâmetro e 20 mm de altura) moldadas.

Na Figura 3.5 apresentam-se os dados experimentais da curva característica obtidos por Rodriguez (2002), em trajetórias de secagem e molhagem, determinados pela técnica psicométrica e pela técnica oedométrica com controle de sucção, para o caso de amostras inicialmente saturadas e compactadas com um índice de vazios inicial de 1.75. De acordo com Rodriguez (2002), a Figura 3.5 permite a observação de que as duas técnicas de medição de sucção se sobrepõem bem. Isto indica que a sucção osmótica é uma pequena parcela da sucção total. Na Figura 3.5 também se pode observar o fenômeno de histerese para todo os pontos.

Na Figura 3.6 apresentam-se os dados experimentais da curva característica obtidas por Rodriguez (2002), para três índice de vazios específicos ($e = 1.50, 1.75$ e 2.00) em trajetórias de secagem. Na Figura 3.6 se observa que ao reduzir o índice de vazios e , conseqüentemente aumentar a energia de compactação, há um deslocamento da curva característica para a direita. Portanto, um incremento da energia de compactação gera uma redução do volume de poros, isso implica em um aumento importante do valor de entrada de ar no meio poroso. Além disso, há uma leve mudança na forma nas curvas devido a alteração dos macroporos. Isso ocorre porque o valor da sucção está associado a distribuição dos poros preenchidos por água (Rodriguez, 2002; Silva, 2009; Otálvaro, 2013).

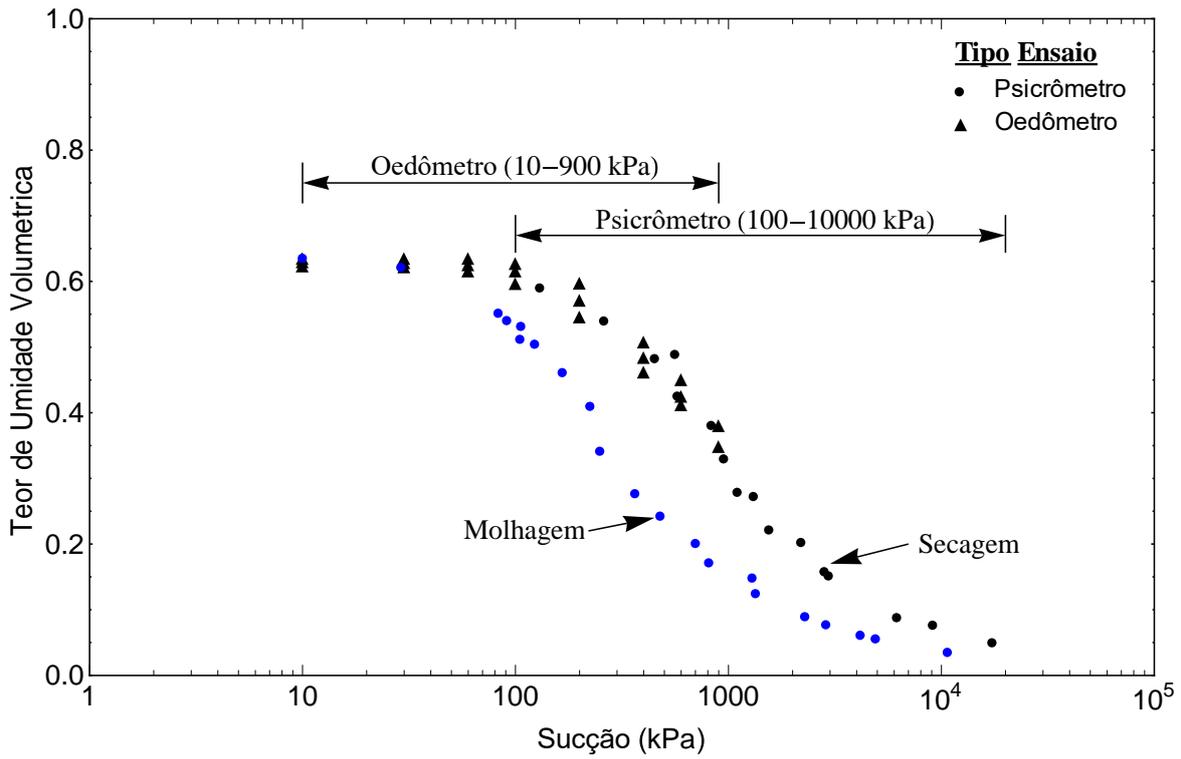


Figura 3.5. Curva característica para trajetórias de secagem e molhagem (Rodríguez, 2002).

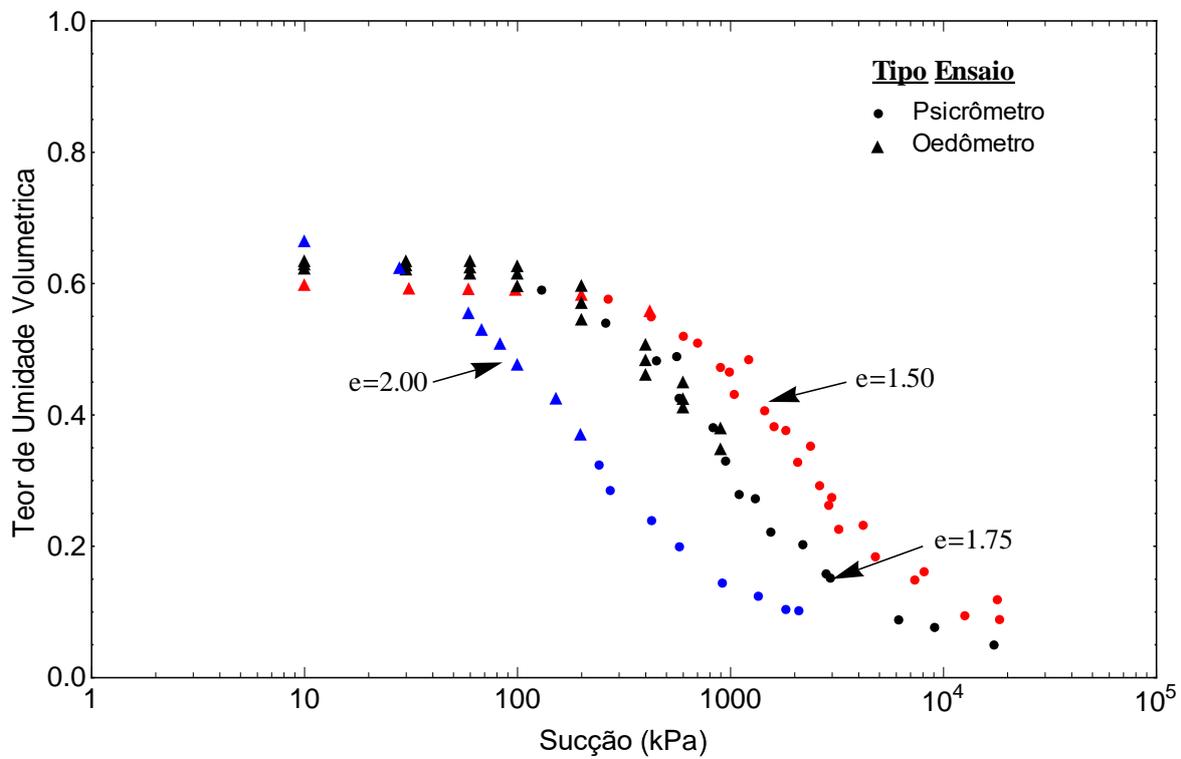


Figura 3.6. Curva característica, para diferentes índices de vazios (Rodríguez, 2002).

3.1.4 ENSAIO DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Rodriguez (2002) realizou ensaios de tipo Batch e ensaios em coluna. Com o objetivo de obter os principais parâmetros que controlam os processos de sorção e dessorção, dos metais pesados, cromo (Cr^{6+}), níquel (Ni^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) em rejeito ACL, e os parâmetros cinéticos que controlam o fluxo e transporte destes contaminantes no meio poroso. Rodriguez (2002) escolheu estes três metais pesados, devido ao fato que são os principais contaminantes detectados nas águas contaminadas dos aquíferos superficiais e subterrâneos do Município de Moa, assim como nas águas residuais dos processos metalúrgicos.

Os ensaios se realizaram em rejeitos correspondente ao processo de lixiviação com carbonato amoniacal (ACL) existente no distrito mineiro de Moa, Cuba. Os rejeitos foram tomados do barramento 3 (Figura 3.1), a uma profundidade variável de 10 a 20 cm. As amostras usadas foram secas ao ar, em laboratório, a uma temperatura de 40 ± 2 °C. O material encontrava-se em seu estado original, com granulometria inferior a 200 micras. Na Tabela 3.2 apresentam-se o valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito ACL (Rodriguez, 2002).

Tabela 3.2. Valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito ACL
(Rodriguez, 2002)

Propriedades	N=5
Matéria orgânica	4.6
Partículas tamanho areia < 2mm (%)	10
Partículas tamanho silte (%)	70
Partículas tamanho argila (%)	20
pH (ratio 1:2.5)	6.45
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (ratio 1:2.5)	670
Capacidade de troca catiônica (CTC) (meq/100g de sólido)	10
Ferro amorfo (g/kg)	21.321
Manganês amorfo (g/kg)	2.33
Alumínio amorfo (g/kg)	3.015
Sílica amorfa (g/kg)	0.208
Superfície específica (m^2/g)	80-112

3.1.4.1 ENSAIO BATCH

Rodriguez (2002), com a finalidade de obter as isotermas de sorção dos solutos: Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , realizou ensaios Batch em laboratório. Este ensaio permite quantificar a capacidade de sorção e dessorção do rejeito ACL, a influência da relação solido/concentração, a sorção em função do tempo e a capacidade efetiva do rejeito para reter a massa de metal absorvida. Estes ensaios foram realizados em laboratório a uma temperatura controlada de 22 ± 2 °C, o pH inicial dos sólidos do rejeito ACL foi de 6.9. As dissoluções dos metais se prepararam em KNO_3 0.01 mM com suporte de eletrólito de pH = 5.5. Esta solução é a mesma que Rodriguez (2002) utilizou nos ensaios em coluna. Esta solução permite estabilizar as forças iônicas da solução, estabilizar as cargas das partículas sólidas dos minerais e conseguir o mesmo nível de agregado no meio poroso. Rodriguez (2002), para preparar as soluções com os metais, utilizou diferentes sais, no caso do Cr^{6+} utilizou K_2CrO_4 , para o Mn^{2+} utilizou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e para o Ni^{2+} utilizou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na Tabela 3.3 apresentam-se as características dos metais usados no ensaio Batch e coluna.

Tabela 3.3. Características dos metais usados no ensaio Batch e coluna (Rodriguez, 2002).

Elementos	Níquel	Cromo	Manganês
Grupo de tabela periódica	VIII	VIB	VIIB
Símbolo químico	Ni	Cr	Mn
Valência, mais estável	2+	3+	2+
Outras valências em que se apresenta na natureza	3+	6+, 2+	7+, 6+, 4+, 3+
Número atômico	28	24	25
Peso atômico	58.71	51.996	54.938
Ponto de ebulição (°C)	2730	2665	2150
Ponto de fusão (°C)	1453	1875	1245
Solubilidade na água natural	Baixa	Baixa	Baixa

Na Figura 3.7 apresentam-se os dados experimentais da isoterma de sorção, obtidas do ensaio Batch para os contaminantes: Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Na Figura 3.7, pode-se observar que as isotermas de sorção apresentam um comportamento não linear. Também se pode observar que a preferência de sorção de acordo com a massa retida no rejeito ACL é $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$.

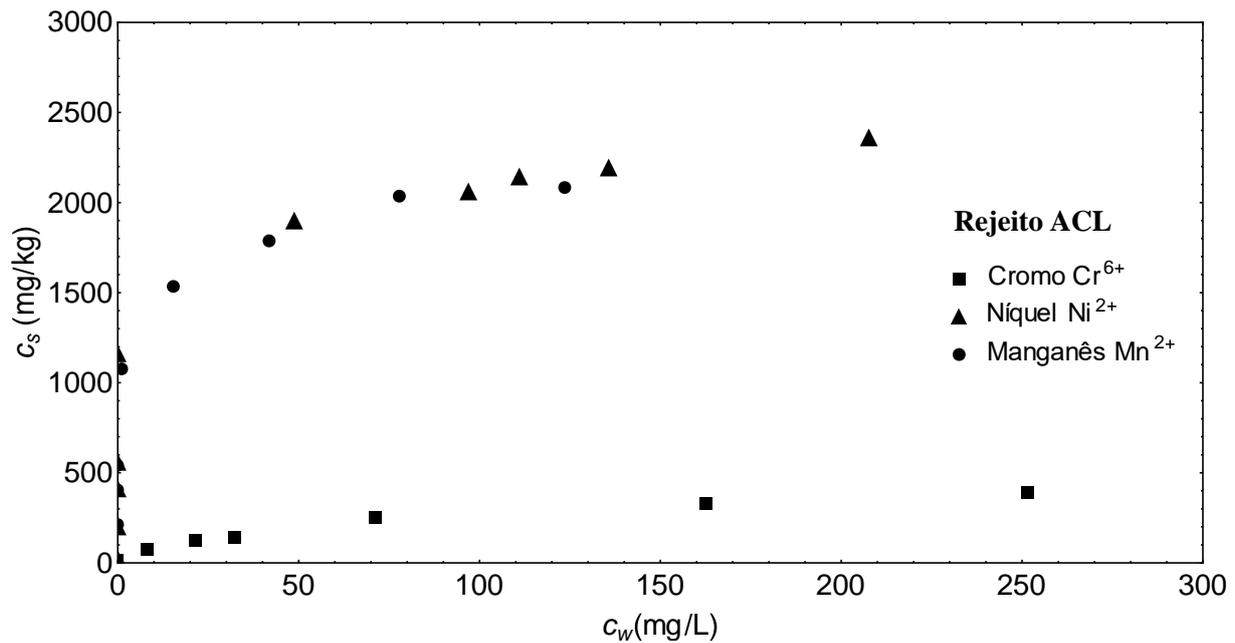


Figura 3.7. Dados experimentais da isoterma de sorção do Cr⁶⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ (Rodriguez, 2002)

3.1.4.2 ENSAIO EM COLUNA

Rodriguez (2002), para obter a curva de chegada dos solutos: Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺, realizou ensaios em coluna, em laboratório. Estes ensaios permitem avaliar o comportamento cinético dos solutos em estudo (sorção e dessorção). Também eliminam as limitações do ensaio Batch, uma vez que este tipo de ensaio funciona como um sistema aberto onde o fluxo é constante e estão envolvidos os processos de dispersão, difusão molecular e diferentes reações químicas. Neste tipo de ensaio, o contaminante encontra-se em constante processo de adsorção-dessorção. A fase sólida que conforma a matriz do meio poroso está continuamente reagindo com uma grande massa de contaminante, mas com uma estreita relação sólido/líquido em comparação com o ensaio Batch (Rodriguez, 2002).

Rodriguez (2002), utilizou uma coluna de parede rígida de aço inoxidável. No interior da coluna, colocou uma membrana de PVC, inerte e resistente a altas pressões. O acondicionamento das amostras de rejeito nas colunas foi feito em camadas compactadas, submetendo-se a coluna a vibrações para obter uma densidade uniforme de 1.55 g/cm³, inferior a massa específica seca média obtida *in situ*. As colunas foram saturadas com uma solução eletrolítica de KNO₃ de 0.1mM durante 24 horas com a finalidade de evitar a existência de cavidades que favoreçam o fluxo preferencial. Fez-se passar a mesma solução eletrolítica

através da coluna até que o fluxo se tornasse estacionário. Esse fato foi comprovado observando-se que a vazão, o pH e a condutividade elétrica da solução que entrava e a que saía da coluna eram iguais. A alimentação das colunas de rejeito com os solutos foi efetuada em regime estacionário e fluxo constante descendente. Os efluentes foram coletados em intervalos de tempo variáveis. Na Tabela 3.4 apresentam-se os diferentes parâmetros da coluna usada nos ensaios de fluxo de transporte de contaminantes.

Tabela 3.4. Características e propriedades físicas da coluna utilizada nos ensaios de transporte de contaminantes (Rodríguez, 2002).

Características da coluna					Índices físicos			Velocidade		
L (cm)	D (cm)	V (cm ³)	M (g)	V_p (cm ³)	ρ_d (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ρ_s (g/cm ³)	n	θ	v_p (cm/h)
10	1.6	20.11	31.32	12.22	1.56	2.17	3.97	0.61	0.61	1.2

V_p é o volume de poros.

Os ensaios de fluxo e transporte de contaminantes em coluna dos solutos: Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺, foram feitos com uma injeção contínua de 91 volumes de poros de solução para o processo de sorção e com uma injeção contínua de 127 volumes de poros de solução sem soluto no processo de dessorção. Na Tabela 3.5 apresentam-se as principais condições e características do ensaio em coluna do Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺ com processos de sorção e dessorção no rejeito ACL, usadas por Rodríguez (2002).

Tabela 3.5. Características e concentrações no ensaio de coluna (Rodríguez, 2002)

Contaminante	V_{ps}	V_{pd}	v (cm/h)	C_0 (mg/L)	C_w (mg/L)
Cr ⁶⁺	91	127	1.2	247	0.027
Ni ²⁺	91	127	1.2	416	0.080
Mn ²⁺	91	127	1.2	267	0.027

V_{ps} é volume de poros injetados na sorção, e V_{pd} é volume de poros injetados de solução sem contaminante na dessorção.

Na Figura 3.8, apresentam-se os dados experimentais das curvas de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , obtidas do ensaio em coluna através do rejeito ACL. Na Figura 3.8, pode-se observar que as curvas apresentaram uma assimetria na parte final (cauda), aumentando o tempo de dessorção completa da coluna. Esta assimetria está provavelmente relacionada com o comportamento não linear do processo de sorção-dessorção e com condições de não equilíbrio. Na Figura 3.8, também, se observar que para que a concentração normalizada seja igual ou próximo de 1 ($c_w/c_0 \approx 1$) foram necessários 14 volumes de poros para o caso do soluto Cr^{6+} . Para o caso do soluto Ni^{2+} foram necessários 33 volumes de poros e para o caso do soluto Mn^{2+} foram necessários 50 volumes de poros. A elevada capacidade de sorção do rejeito ACL envolve um valor de retardo considerável, sendo o maior para o Mn^{2+} , seguidos do Ni^{2+} e, por último do Cr^{6+} . Este aspecto é positivo do ponto de vista ambiental, porque mostra a capacidade do rejeito ACL em reter e diminuir o avanço destes metais através de sua matriz porosa (Rodríguez, 2002).

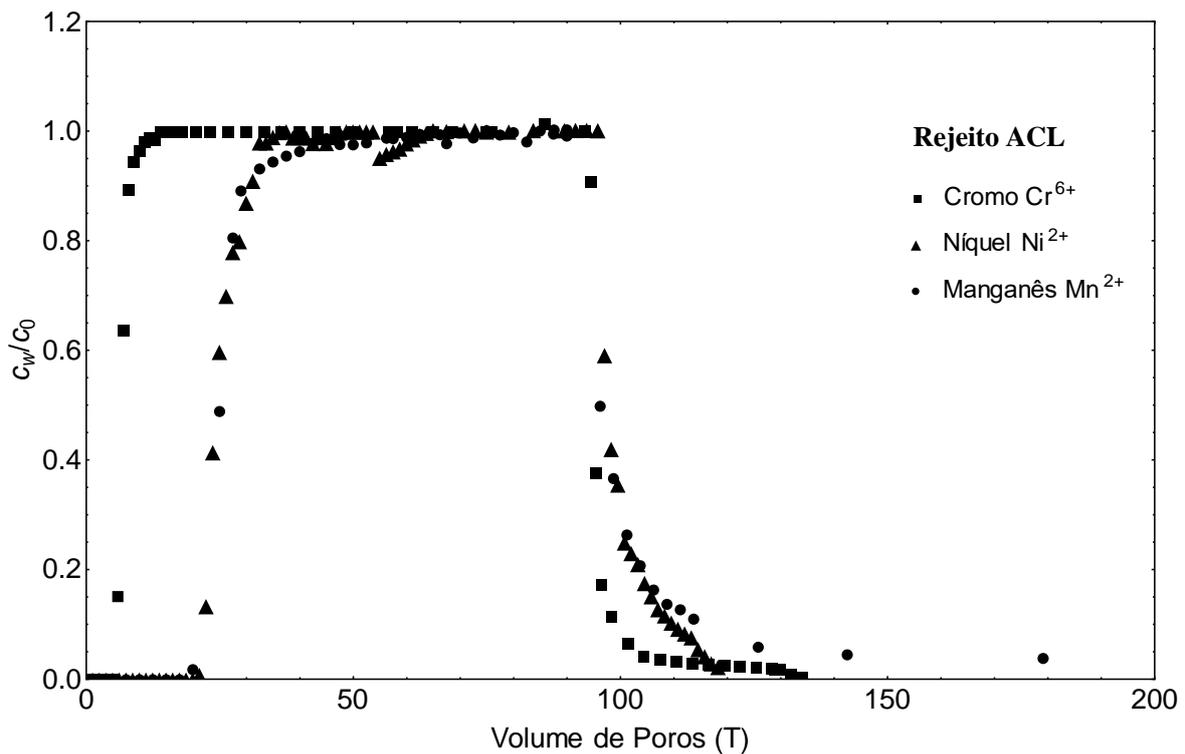


Figura 3.8. Dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} (Rodríguez, 2002)

3.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

A metodologia para a análise do problema de transporte de contaminantes em meios porosos não saturados foi estruturada em três etapas. A Figura 3.9 apresenta o fluxograma com a metodologia de análise para o desenvolvimento desta pesquisa. Em seguida, são explicados, de forma detalhada, cada um dos passos que compõem as etapas e as atividades descritas no fluxograma.

3.2.1 REVISAO BIBLIOGRAFICA

Na primeira etapa, realizou-se uma revisão bibliográfica, considerando o cadastramento de trabalhos de pesquisa, realizados principalmente no Brasil e no mundo, focados na obtenção de parâmetros de transportes de contaminantes em condições não saturadas, por meio de resultados experimentais aplicados em rejeitos. Nesta pesquisa utilizaram-se os dados experimentais da tese de doutorado de Rodriguez (2002), que estudou o fluxo e transporte de soluto (cromo, níquel e manganês) em barragens de rejeito. Ainda nesta etapa inicial, realizou-se a conceitualização do modelo de transporte de contaminantes em meios porosos em condição não saturada.

3.2.2 CALIBRAÇÃO DO MODELO

A segunda etapa contemplou a calibração dos parâmetros hidráulicos e de transporte de contaminantes. A calibração foi feita através de modelos analíticos. O uso de modelos analíticos para ajustar ou calibrar dados experimentais dos ensaios de fluxo e transporte de contaminantes em condições de laboratório e *in situ*, constitui-se numa importante ferramenta para a compreensão da mobilidade dos contaminantes no meio poroso. O emprego adequado destes resultados constitui-se numa informação muito valiosa nos estudos de contaminantes e pode ajudar a antecipar possíveis problemas de contaminação, atenuar ou minimizar seu impacto ambiental (Rodriguez, 2002). A utilização de qualquer modelo matemático para simular um experimento em laboratório ou *in situ*, exige a calibração dos parâmetros que descrevem a formulação matemática do modelo. A Figura 3.9 apresenta as principais formulações analíticas ou soluções analíticas, utilizadas para calibrar os dados experimentais de fluxo não saturado e de transporte de contaminante.

O processo de calibração consistiu na alteração dos valores dos parâmetros de fluxo e transporte dos modelos estudados no Capítulo 2, tentando-se reproduzir as condições encontradas nos ensaios experimentais, dentro dos limites de aceitabilidade. Dessa forma, é necessário realizar o ajuste dos dados experimentais à solução analítica do modelo matemático, onde se irá obter os parâmetros calibrados dos modelos que ajustam a função de condutividade hidráulica saturada, a curva característica, a isoterma de sorção e a curva de chegada, com as obtidas no laboratório.

Bear & Cheng (2010) para ajustar os dados experimentais, recomendam utilizar o método da Minimização por Mínimos quadrados:

$$E = \sum_{i=1}^n [(c/c_0)_m - (c/c_0)_c]^2 \quad (3.1)$$

que, consiste em minimizar o erro, E , expresso pelo quadrado da soma das diferenças entre uma amostra de valores reais e de valores estimados. Neste caso, a concentração normalizada experimental $(c/c_0)_m$ e a concentração normalizada calculada $(c/c_0)_c$ teoricamente, respectivamente.

Com os modelos matemáticos fundamentados para fluxo em meios porosos em condição não saturada e transporte de contaminantes definidos no Capítulo 2, partiu-se para a programação da solução analítica unidimensional do modelo.

Para esta etapa foi escolhido o software Wolfram Mathematica®. Todos os modelos matemáticos de fluxo e transporte de contaminantes utilizados nesta dissertação foram programados nesta linguagem.

3.2.2.1 CALIBRAÇÃO DAS PROPRIEDADES HIDRÁULICAS

Para ajustar os dados experimentais das propriedades hidráulicas utilizou-se o método de minimização por mínimos quadrados:

- ✓ Para calibrar os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada utilizou-se a metodologia proposta por Samarasinghe *et al.* (1982). Desta calibração, obteve-se os valores dos coeficientes C e b .

- ✓ Os dados experimentais da curva característica experimental foram calibrados por dois modelos matemáticos: Modelo de Van Genuchten (1980) e Modelo Cavalcante & Zornberg (2017). Da calibração, pelo modelo de Van Genuchten (1980), obteve-se os valores de p , q e α_{vg} . Já pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), obteve-se o valor de δ .
- ✓ Para determinar a função de condutividade hidráulica não saturadas utilizou-se modelos matemáticos ou expressões analíticas desenvolvidas por: Van Genuchten (1980) e Cavalcante & Zornberg (2017), que se baseiam em modelos estatísticos de previsão de condutividade hidráulica a partir dos parâmetros obtidos no ajuste da curva característica e da condutividade hidráulica saturada.

3.2.2.2 CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE

Para ajustar os dados experimentais da isoterma de sorção e da curva de chegada do contaminante Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} utilizou-se também o método de minimização por mínimos quadrados:

ISOTERMA DE SORÇÃO

Para calibrar os dados experimentais da isoterma de sorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , utilizou-se o modelo empírico proposto por Freundlich. Desta calibração obteve-se os valores de K_f e m .

Nesta dissertação utilizou-se o método da secante proposta por Rao (1974), que transforma uma isoterma não linear em uma isoterma linear. Esta metodologia assume um único valor de K_d sobre o intervalo de concentrações de interesse. Isto nos permite usar as diversas soluções analíticas existentes para equação de transporte de contaminantes que considerem isotermas lineares (Brusseau *et al.*, 1989).

O coeficiente de distribuição linearizado, K_L , proposto por Rao (1974) é dado por:

$$K_L = K_f c_0^{m-1} \quad (3.2)$$

Os valores de K_f e m são determinados através da calibração dos dados experimentais da isoterma de sorção (Ensaio Batch), mediante a utilização do modelo de Freundlich.

Assim substituindo a Eq. (3.2) na Eq. (2.55), tem-se o fator de retardo linearizado, e é dado por:

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{\theta_w} K_L \quad (3.3)$$

CURVA DE CHEGADA

Para calibrar os dados experimentais da curva de chegada dos contaminantes Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , utilizou-se dois modelos matemáticos de transporte de contaminantes: o modelo clássico de ADE e o modelo de ADE-MIM. Estes modelos matemáticos foram resolvidos de forma analítica por Brenner (1962) e Toride *et al.* (1995), respectivamente. Estas soluções analíticas foram obtidas para isotermas de sorção de comportamento tipo linear e para condições inicial e de contorno restritas. Baseado nos dados experimentais da isoterma de sorção dos solutos Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} (Figura 3.7), conclui-se que as isotermas apresentam um comportamento não linear. De acordo com a bibliografia pesquisada não existe soluções analíticas que considerem o comportamento não linear de sorção (isoterma não linear), mas existem diferentes metodologias para tratar a não linearidade da isoterma de sorção.

As curvas de chegada experimentais do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , foram calibrados pelo modelo ADE e pelo modelo ADE-MIM. A seguir, explica-se como se deu o processo de calibração.

Para obter os parâmetros de transporte que se ajustaram da melhor forma aos dados experimentais da curva de chegada, utilizou-se a solução analítica de Brenner (1962) do modelo ADE. Este modelo requer uma calibração inicial de dois parâmetros de transporte de contaminante: o número de Peclet, P , e o fator de retardo, R .

- ✓ O número de Peclet, P , representa a relação entre o fluxo advectivo e dispersivo (Eq. 2.45). Seu valor depende das condições do meio poroso e da velocidade de movimento da solução e pode variar entre zero e infinito ($0 < P < \infty$).
- ✓ O fator de retardo, R , fornece informações da capacidade de um meio poroso em adsorver os contaminantes durante o transporte. Seu valor depende, geralmente, da capacidade do meio poroso em reter o soluto. Em caso de sorção não linear é função de sua concentração (Eq. 2.52) e varia entre 0 e infinito ($0 < R < \infty$). Nesta pesquisa se considerou como valor inicial de fator de retardo, R , o valor de fator de retardo linearizado, R_L , determinado da isoterma de sorção. Portanto, o fator de retardo varia entre R_L e infinito ($R_L < R < \infty$).

Para obter os parâmetros de transporte que se ajustaram da melhor forma aos dados experimentais da curva de chegada utilizou-se a solução analítica de Toride *et al.* (1995) do modelo ADE-MIM. Este modelo requer uma calibração inicial de três parâmetros: número de Peclet (P), fator de retardo (R) e coeficiente de partição (β).

- ✓ O número de Peclet foi determinado da mesma forma que no modelo ADE.
- ✓ O fator de retardo, R , foi determinado também da mesma forma que no modelo ADE.
- ✓ Coeficiente de partição, β , relaciona as duas frações de água móvel e imóvel do meio poroso. Seu valor oscila entre zero e um ($0 < \beta < 1$).
- ✓ Fração de água móvel, F , pode ser determinada através do ajuste da curva de chegada do ensaio em coluna para solutos não reativos ($K_d = 0$). Este ensaio também é conhecido como ensaio traçador em coluna (Selim & Amacher, 1996). Nesse caso β é igual à fração de água móvel, F . Smedt & Wierenga (1984) verificaram que o teor de umidade volumétrico móvel pode ser obtido pela seguinte formulação.

$$\theta_m = 0.853\theta_w \quad (3.4)$$

- ✓ Alternativamente, um método direto de estimar θ_m e θ_{im} é medir o teor de água do meio poroso, através da curva característica (Selim & Amacher, 1996). Nesta dissertação, o valor de F será determinada através da curva característica.

3.2.3 MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NÃO SATURADO

A terceira etapa contempla as simulações de transporte de contaminantes em condição não saturada. A modelagem será conduzida por meio de formulações ou soluções analíticas e implementações de códigos matemáticos que possibilitem a análise conjunta do fluxo de soluto e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação. Para a modelagem do processo de infiltração, sob condições não saturadas utilizou-se a solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017), da *equação de Richards* para fluxo não saturada e para a modelagem do avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação utilizou-se a solução analítica de Brenner (1962) da *equação de advecção-dispersão* (ADE) para transporte de contaminantes.

Uma vez que os parâmetros do modelo de fluxo não saturado e de transporte de contaminantes foram calibrados, foi iniciado a parte da modelagem e simulação unidimensional de transporte de contaminantes em rejeito tipo ACL, em condição não saturada. Para realizar a modelagem e simulação unidimensional de transporte de contaminantes, são necessários os seguintes parâmetros de input:

- ✓ Parâmetros da curva característica $\rightarrow \theta_s, \theta_r$ e δ .
- ✓ Condutividade hidráulica saturada $\rightarrow k_s$
- ✓ Gradiente hidráulico $\rightarrow i$
- ✓ Comprimento da coluna $\rightarrow L$
- ✓ Massa específica seca do meio poroso $\rightarrow \rho_d$
- ✓ Fator de distribuição $\rightarrow K_d$
- ✓ Coeficiente de difusão molecular $\rightarrow D_0$
- ✓ Coeficiente de dispersividade $\rightarrow \alpha_d$

A formulação analítica unidimensional utilizada para modelar o processo de infiltração e consequentemente a variação do teor de umidade volumétrica, sob condições não saturadas em meios porosos, foi a proposta por Cavalcante & Zornberg (2017), desenvolvida para condições de contorno que consideram uma coluna de solo de comprimento finito, com uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior. Como resultado serão obtidas:

- ✓ Teor de umidade volumétrica no espaço e no tempo $\rightarrow \theta_w(z,t)$

$$\theta_w(z,t) = \theta_i + \left(\frac{v_0}{k_s} (\theta_s - \theta_r) - \theta_i \right) D(z,t) \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} D(z,t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(Z_{-1}) + \sqrt{\frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{a}_s t)^2}{4 \bar{D}_z t}\right) - \\ & - \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{\bar{a}_s x}{\bar{D}_z} + \frac{\bar{a}_s^2 t}{\bar{D}_z} \right) \exp\left(\frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}(Z_{+1}) + \\ & + \sqrt{\frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \left[1 + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t) \right] \exp\left(\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} - \frac{1}{4 \bar{D}_z t} (2L - z + \bar{a}_s t)^2\right) - \\ & - \frac{\bar{a}_s}{\bar{D}_z} \left[2L - z + \frac{3 \bar{a}_s t}{2} + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t)^2 \right] \exp\left(-\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2L - z + \bar{a}_s t}{2 \sqrt{\bar{D}_z t}}\right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$Z_{\pm 1} = \frac{z \pm \bar{a}_s t}{2\sqrt{\bar{D}_z t}} \quad (3.7)$$

- ✓ Sucção mátrica no espaço e no tempo $\rightarrow \psi(z,t)$

$$\psi(z,t) = -\frac{1}{\delta} \text{Ln} \left(\frac{\theta(z,t) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (3.8)$$

- ✓ Condutividade hidráulica não saturada no espaço e no tempo $\rightarrow k(z,t)$

$$k(z,t) = -k_s \frac{\theta_w(z,t) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3.9)$$

- ✓ Grau de saturação no espaço e no tempo $\rightarrow S_r(z,t)$

$$S_r(z,t) = \frac{\theta_w(z,t)}{\theta_s} \quad (3.10)$$

Assim, substituindo-se o valor do teor de umidade volumétrica, variando no espaço unidimensional e no tempo, na velocidade de percolação, tortuosidade, coeficiente de dispersão hidrodinâmica e no fator de retardo, tem-se:

- ✓ Velocidade de percolação no espaço e no tempo $\rightarrow v_p(z,t)$

$$v_p(z,t) = \frac{v}{\theta_w(z,t)} \quad (3.11)$$

- ✓ Tortuosidade no espaço e no tempo $\rightarrow \tau(z,t)$

$$\tau(z,t) = \frac{(\theta_w(z,t))^{10/3}}{\theta_s^2} \quad (3.12)$$

- ✓ Dispersão hidromecânica no espaço e no tempo $\rightarrow D_h(z,t)$

$$D_h(z,t) = D_{me}(z,t) + D^*(z,t) \quad (3.13)$$

- ✓ Fator de retardo no espaço e no tempo $\rightarrow R(z,t)$

$$R(z,t) = 1 + \frac{K_L \rho_d}{\theta_w(z,t)} \quad (3.14)$$

A formulação analítica unidimensional utilizada para modelar o avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação em meios porosos foi a proposta por Brenner (1962), da equação de advecção-dispersão (ADE). Assim será possível analisar o avanço da frente de contaminação no espaço unidimensional e no tempo, quando na formulação analítica de Brenner (1962), são inseridas a velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardo variando no espaço e no tempo.

- ✓ Pluma de contaminação no espaço e no tempo \rightarrow solução analítica de Brenner (1962)

$$\begin{aligned} c(z,t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{R(z,t)z - v(z,t)t}{\sqrt{4D_h(z,t)R(z,t)t}} \right) + \sqrt{\frac{v(z,t)^2 t}{\pi D_h(z,t)R(z,t)}} \exp \left(-\frac{(R(z,t)z - v(z,t)t)^2}{4D_h(z,t)R(z,t)t} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v(z,t)z}{D_h(z,t)} + \frac{v(z,t)^2 t}{D_h(z,t)R(z,t)} \right) \exp \left(\frac{v(z,t)z}{D_h(z,t)} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R(z,t)z + v(z,t)t}{\sqrt{4D_h(z,t)R(z,t)t}} \right) \\ & + \sqrt{\frac{4v(z,t)^2 t}{\pi D_h(z,t)R(z,t)}} \left(1 + \frac{v(z,t)}{4D_h(z,t)} \left(2L - z + \frac{v(z,t)t}{R(z,t)} \right) \right) \exp \left(\frac{v(z,t)L}{D_h(z,t)} - \frac{R(z,t)}{4D_h(z,t)t} \left(2L - z + \frac{v(z,t)t}{R(z,t)} \right)^2 \right) \\ & - \frac{v(z,t)}{D_h(z,t)} \left(2L - z + \frac{3v(z,t)t}{2R(z,t)} + \frac{v(z,t)}{4D_h(z,t)} \left(2L - z + \frac{v(z,t)t}{R(z,t)} \right)^2 \right) \exp \left(\frac{v(z,t)L}{D_h(z,t)} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R(z,t)(2L - z) + v(z,t)t}{\sqrt{4D_h(z,t)R(z,t)t}} \right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

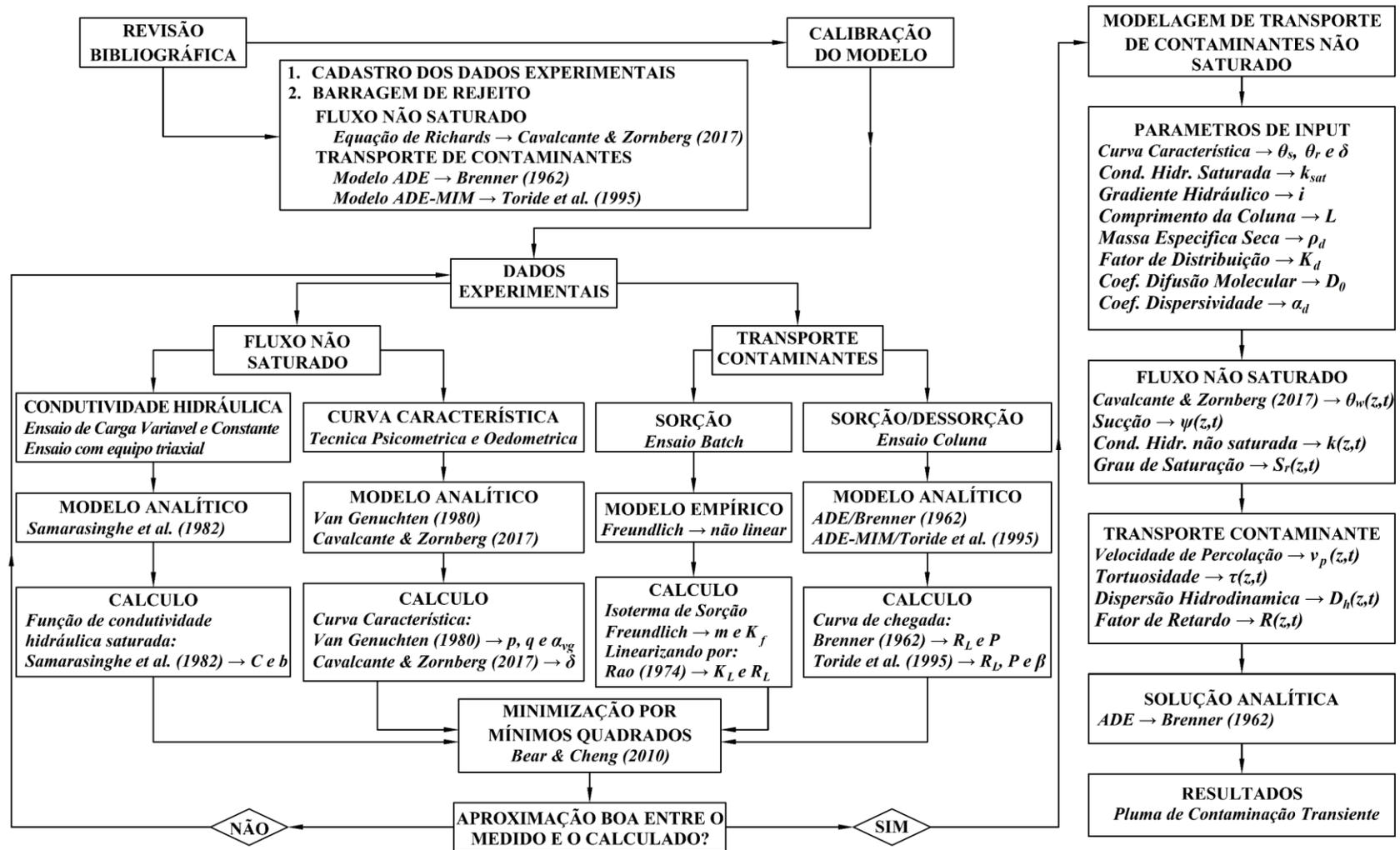


Figura 3.9. Fluxograma com metodologia de análise para o transporte de contaminantes em meios porosos não saturados

4 CALIBRAÇÃO DO MODELO

Neste capítulo são apresentadas as calibrações dos dados experimentais, dos ensaios de caracterização hidráulica e de contaminação do rejeito ACL, através de formulações analíticas.

4.1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA

A Figura 4.1 apresentam os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada para diferentes índice de vazios específicos. Esses dados experimentais foram calibrados pelo modelo de Samarasinghe *et al.* (1982). Os parâmetros calibrados e o valor do erro são apresentados na Tabela 4.1. De acordo com o erro obtido, pode-se concluir que o modelo utilizado, ajustou fidedignamente os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada.

Tabela 4.1. Parâmetros da função de condutividade hidráulica saturada do rejeito ACL.

C (m/s)	b	E
3.90×10^{-10}	6.9	1.19×10^{-15}

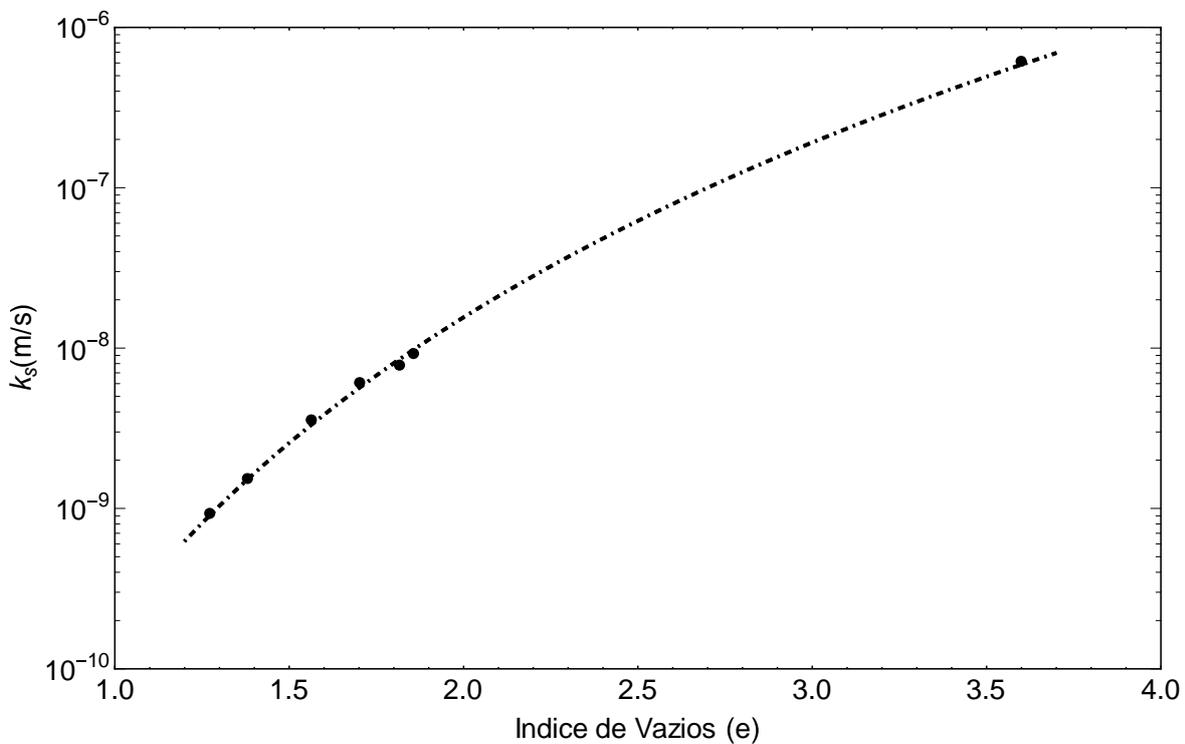


Figura 4.1. Função de condutividade hidráulica saturada do rejeito ACL.

4.2 CURVA CARACTERÍSTICA

Nas Figura 4.2 e 4.3 apresentam-se os dados experimentais da curva característica para trajetórias de secagem e molhagem para um índice de vazios inicial de 1.75. Nas Figura 4.4 e 4.5 apresentam-se os dados experimentais das curvas características para diferentes índices de vazios (1.50, 1.75 e 2.00), com trajetórias de secagem. Esses dados experimentais foram calibrados ou ajustados utilizando-se o modelo de Van Genuchten (1980) e pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017). Os parâmetros calibrados e seus valores de erro são apresentados na Tabela 4.2, respectivamente. Analisando os valores de erro obtidos por ambos modelos constitutivos, pode-se concluir que ambos modelos ajustaram fidedignamente os dados experimentais da curva característica, para trajetórias de molhagem e secagem.

Tabela 4.2. Parâmetros da curva característica, calibrado pelo método de Van Genuchten (1980) e Cavalcante & Zornberg (2017).

Trajectoria	e	θ_s	θ_r	p	q	α_{vg}	δ	E_{vg}	E_{cz}
Secagem	1.50	0.600	0.090	2.030	0.507	0.00087	0.00032	0.0117	0.0119
Secagem	1.75	0.636	0.049	1.885	0.469	0.00213	0.00069	0.0141	0.0162
Molhado	1.75	0.635	0.036	1.853	0.460	0.00680	0.00201	0.0162	0.0199
Secagem	2.00	0.667	0.103	1.941	0.485	0.01114	0.00368	0.0057	0.0038

4.3 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA NÃO SATURADA

As funções de condutividade hidráulica não saturada do rejeito foram obtidas a partir de expressões analíticas desenvolvidas por: i) Van Genuchten (1980), ii) Cavalcante & Zornberg (2017), que se baseiam em modelos estatísticos de previsão de condutividade hidráulica a partir dos parâmetros obtidos no ajuste da curva característica (Tabela 4.2), e da condutividade hidráulica saturada (Tabela 4.3). Os valores da condutividade hidráulica saturada foram obtidos a partir da função de condutividade hidráulica saturada.

Tabela 4.3. Permeabilidade saturada em função do índice de vazios.

e	1.50	1.75	2.00
k_s (m/s)	2.56×10^{-9}	6.75×10^{-9}	1.55×10^{-8}

Nas Figuras 4.6 e 4.7 plotou-se as funções de condutividade hidráulica não saturada variando com a sucção, para trajetórias de secagem e molhagem, para um índice de vazios inicial de 1.75. Nas Figuras 4.6 e 4.7 pode-se observar que o fenômeno de histereses também acontece na função de condutividade hidráulica não saturada. Nas Figuras 4.8 e 4.9 plotou-se a função de condutividade hidráulica não saturada variando com a sucção, para três índices de vazios específicos. Essas funções de condutividade hidráulica não saturada foram obtidas a partir das formulações analíticas de Van Genuchten (1980) e Cavalcante & Zornberg (2017).

Nas Figuras 4.8 e 4.9, também se observa, como era esperado na condição saturada, que índice de vazios maiores (maiores poros) conduzem maior quantidade de água. O contrário ocorre na condição não saturada, índice de vazios menores (poros menores) conduzem maior quantidade de água.

4.4 ISOTERMA DE SORÇÃO ENSAIO BATCH

Nas Figura 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam-se as isotermas de sorção dos solutos Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} respectivamente. Nessas figuras também se pode observar que os dados experimentais das isotermas de sorção apresentam um comportamento não linear. Devido a isto, os dados experimentais foram calibrados ou ajustados utilizando a metodologia proposta por Freundlich. Os parâmetros calibrados, K_f e m , e os valores de erro são apresentados na Tabela 4.4. Analisando os valores de erro obtidos, pode-se concluir que o modelo utilizado ajustou fidedignamente os dados experimentais das isotermas de sorção do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} .

Na Tabela 4.4 também apresentam-se os valores do coeficiente de distribuição, K_L , e o fator de retardo, R_L , linearizados pela metodologia proposta por Rao (1974), para os diferentes solutos (Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+}). Estes valores foram utilizados como parâmetros de input para calibrar os dados experimentais da curva de chegada dos solutos Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . Além disso, foram utilizados como parâmetros de input para as simulações de transporte de contaminantes em rejeito tipo ACL, em condição não saturada.

Com base nos valores de fator de retardo linearizados, R_L , pela metodologia de Rao (1974), apresentados na Tabela 4.4, pode-se concluir que o rejeito ACL possui boa capacidade de sorção e que o maior valor do fator de retardo é do Mn^{2+} , seguido do Ni^{2+} e, por último do Cr^{6+} , para os solutos estudados (Rodriguez, 2002).

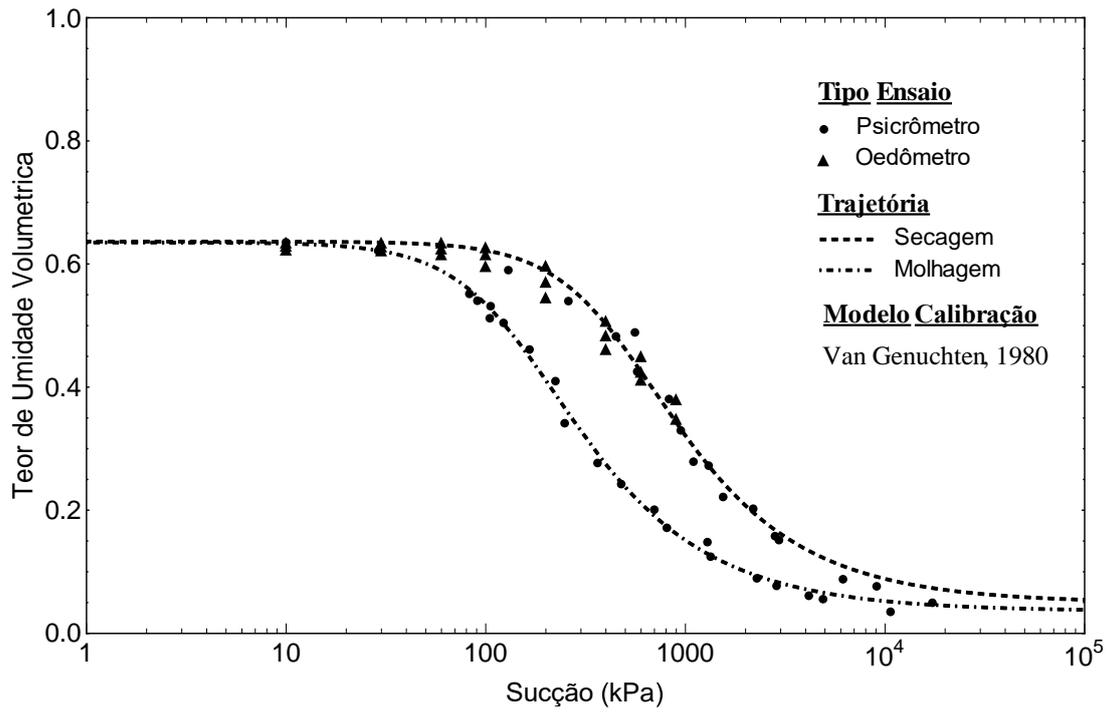


Figura 4.2. Curva característica, para trajetória de secagem e molhagem - Van Genuchten (1980).

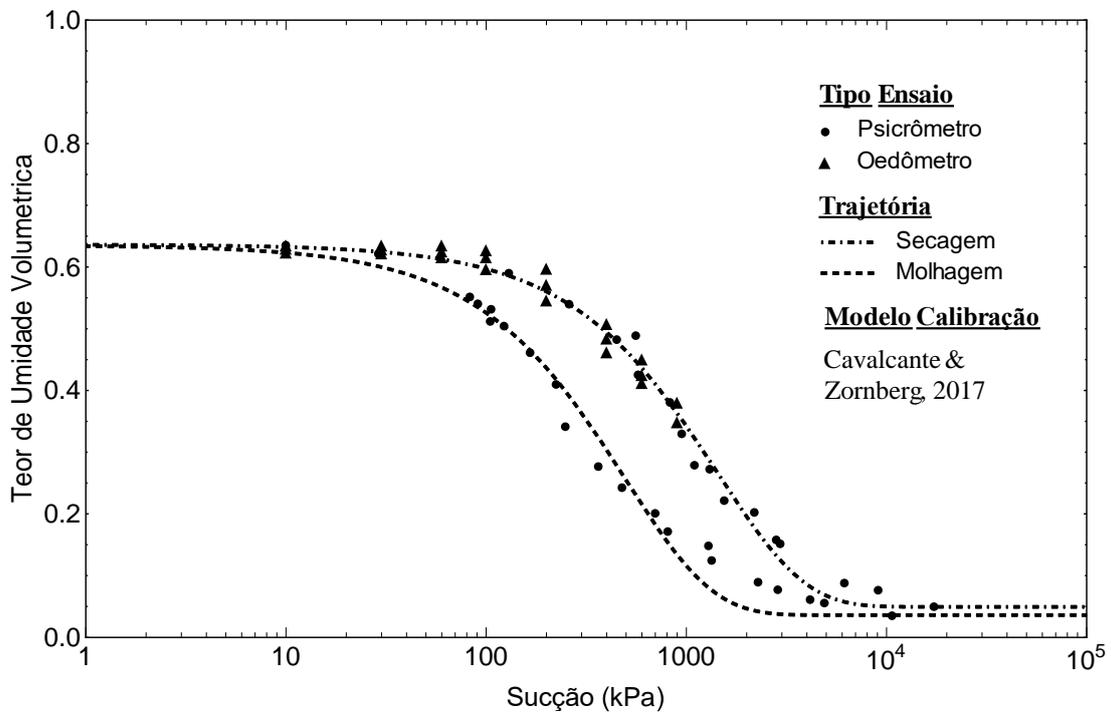


Figura 4.3. Curva característica, para trajetórias de secagem e molhagem - Cavalcante & Zornberg (2017).

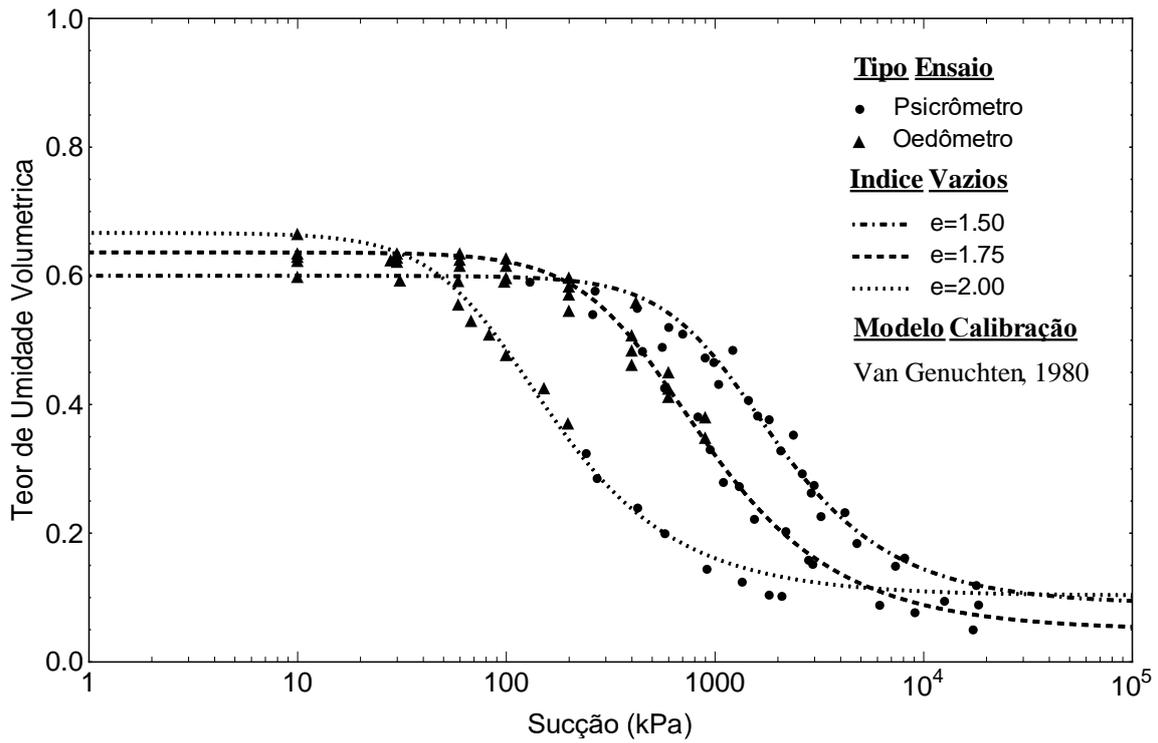


Figura 4.4. Curva característica, para diferente índice de vazios - Van Genuchten (1980).

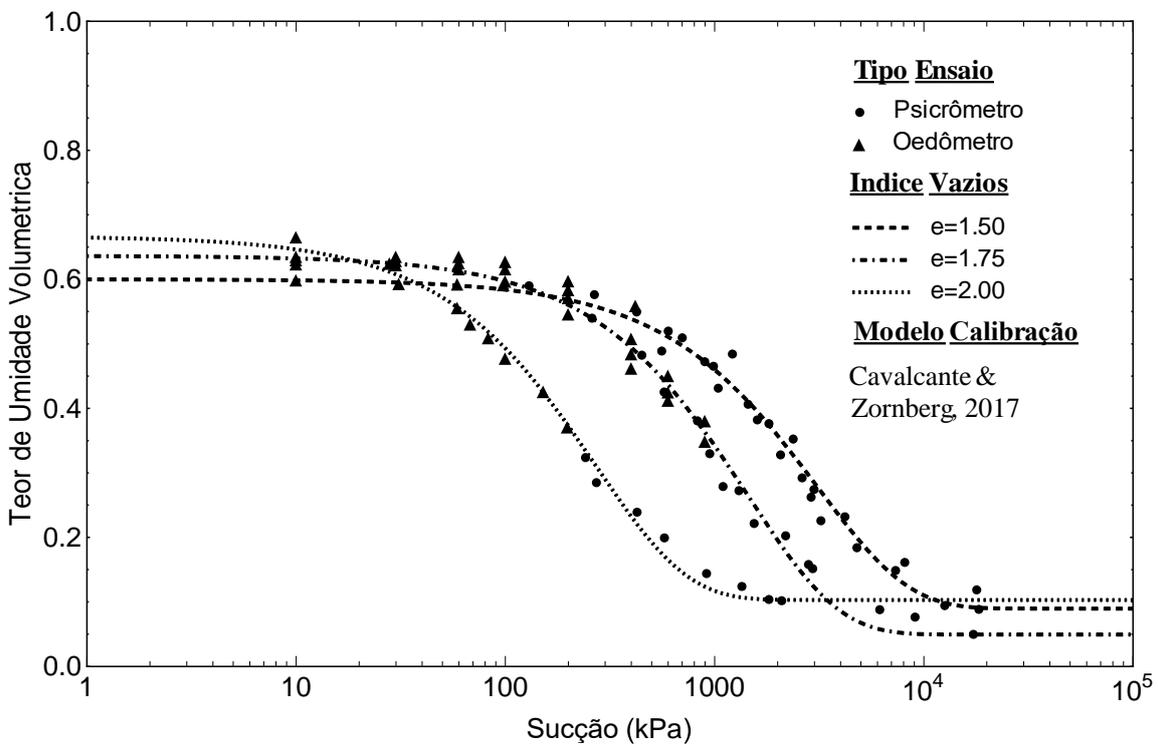


Figura 4.5. Curva característica, para diferente índice de vazios - Cavalcante & Zornberg (2017).

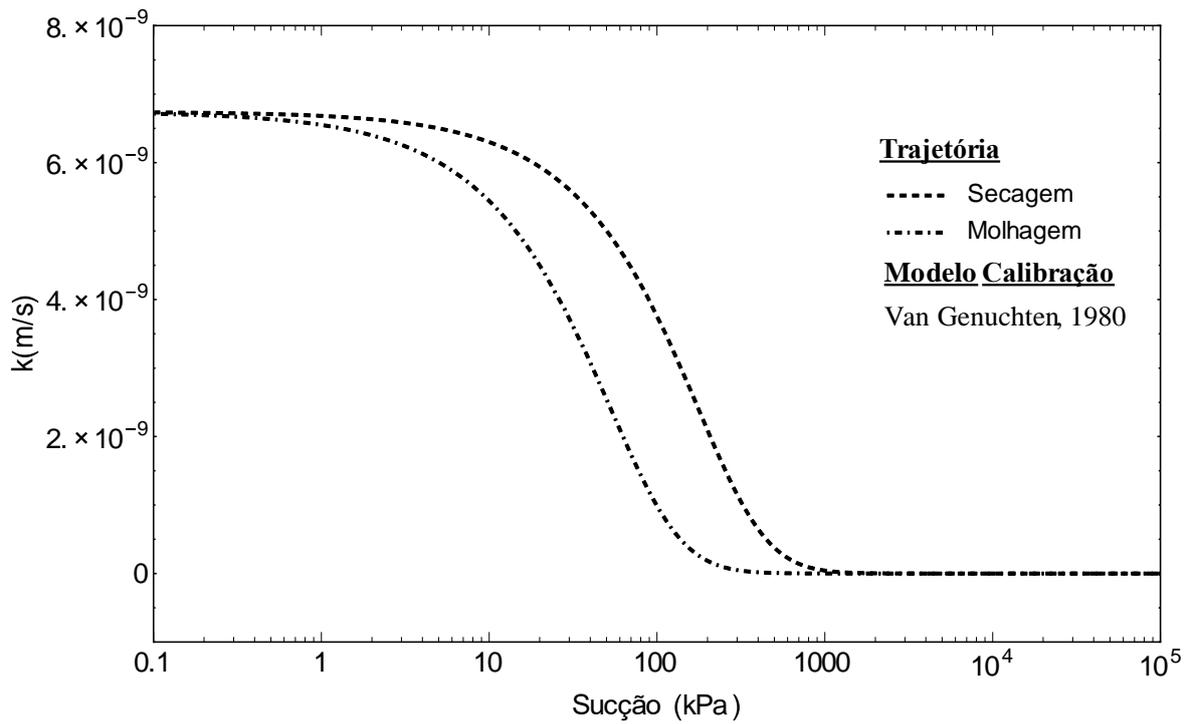


Figura 4.6. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo Van Genuchten (1980), trajetórias de secagem e umedecimento.

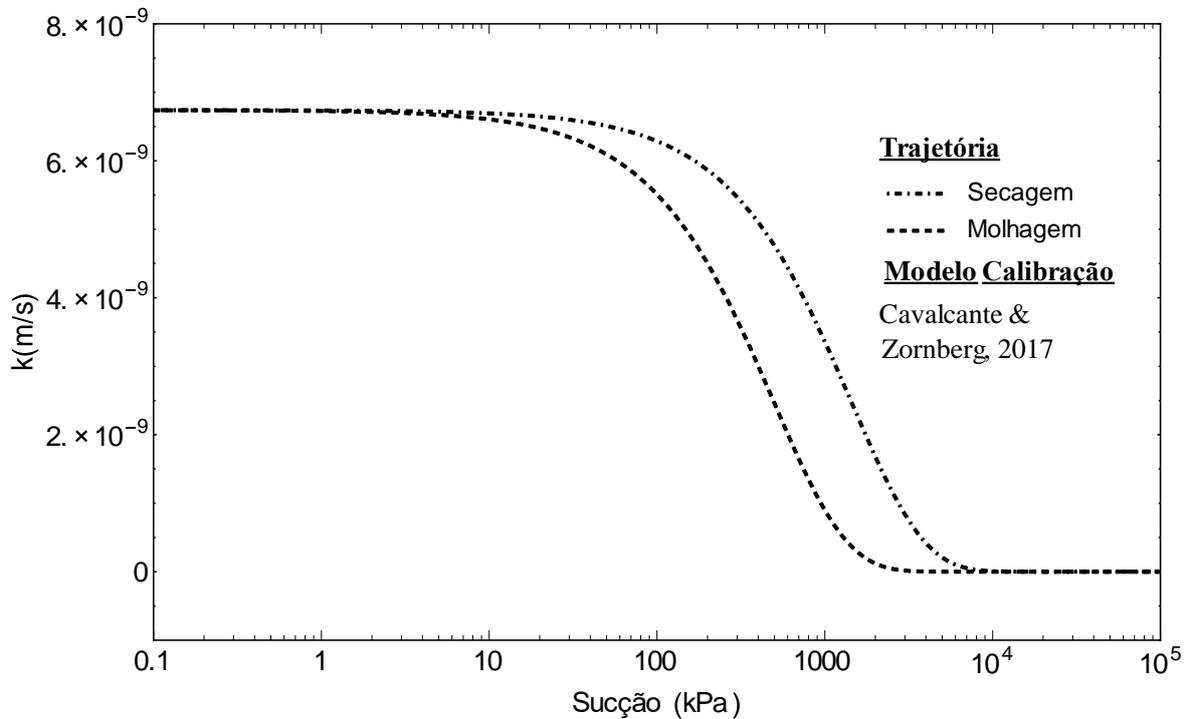


Figura 4.7. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), trajetórias de secagem e umedecimento.

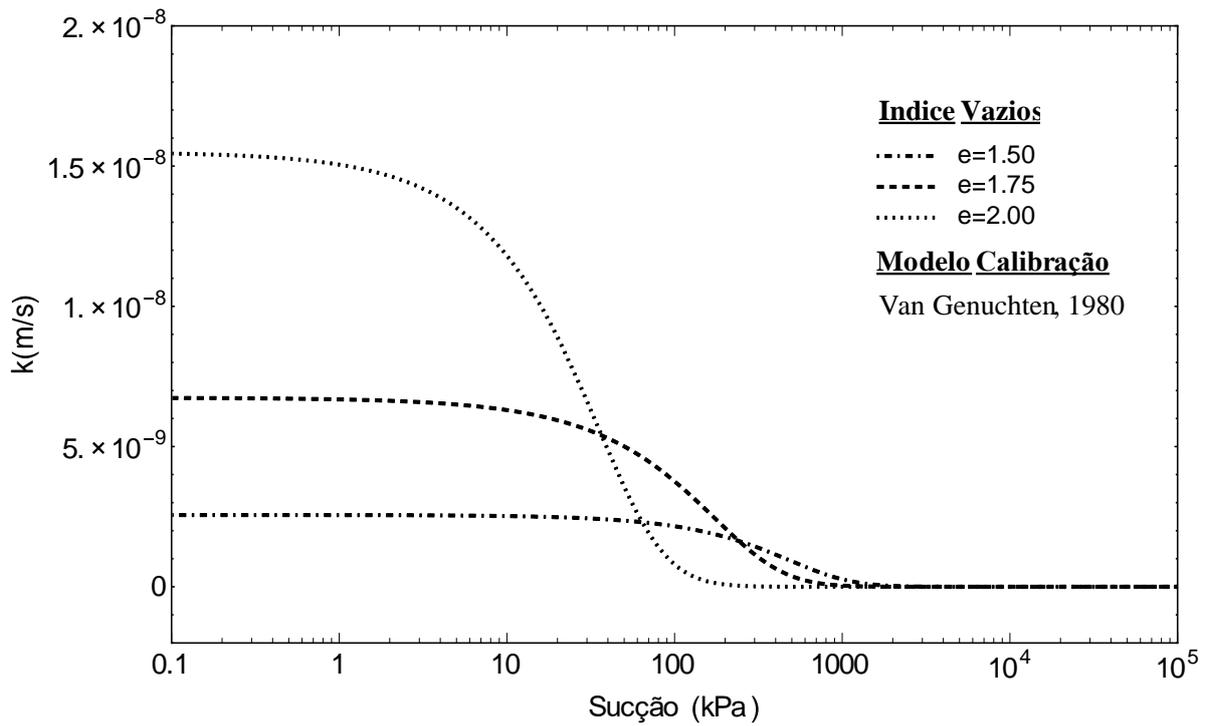


Figura 4.8. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Van Genuchten (1980), trajetória de secagem.

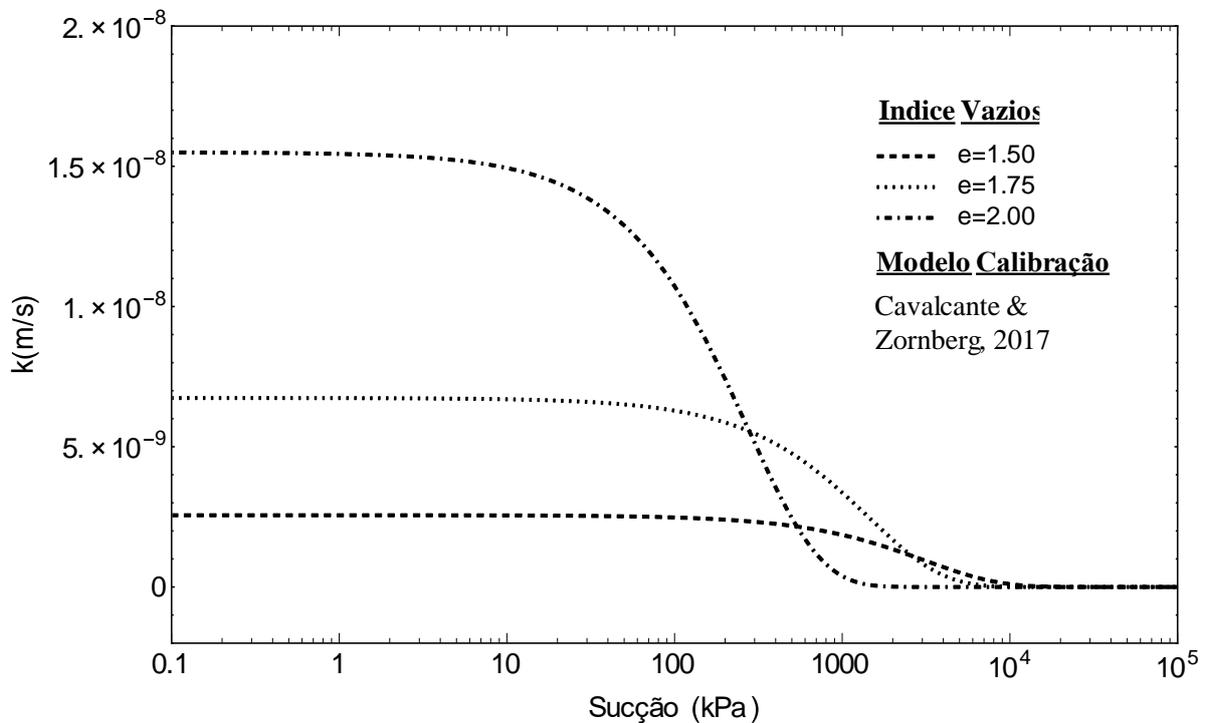


Figura 4.9. Função de condutividade hidráulica não saturada, baseada no modelo de Cavalcante & Zornberg (2017), trajetória de secagem.

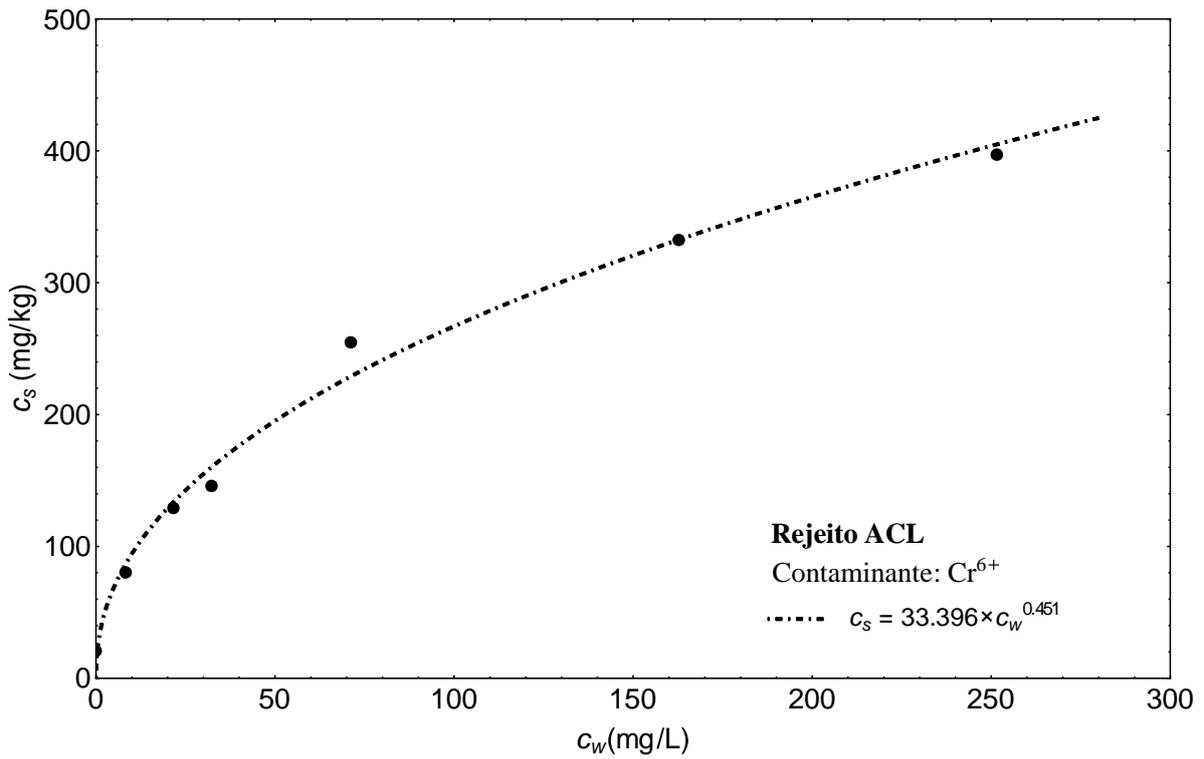


Figura 4.10. Isotherma de sorção do Cr⁶⁺, calibrado pelo modelo de Freundlich.

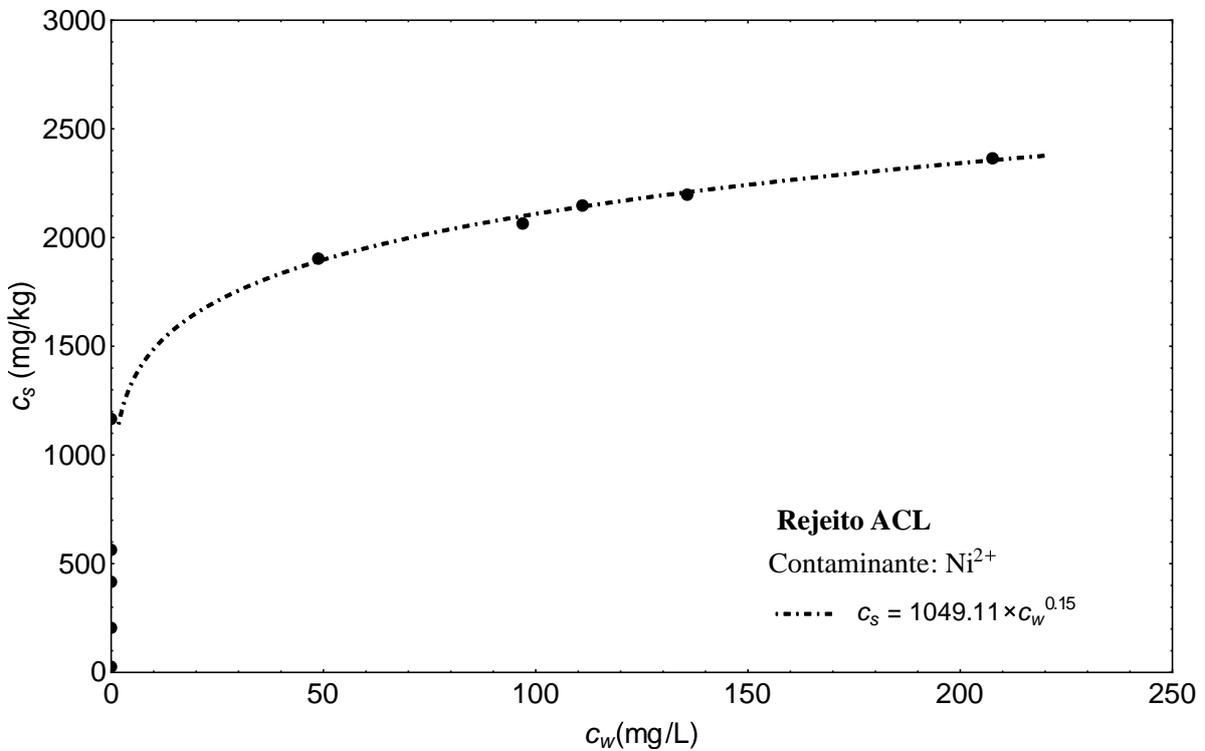


Figura 4.11. Isotherma de sorção do Ni²⁺, calibrado pelo modelo de Freundlich.

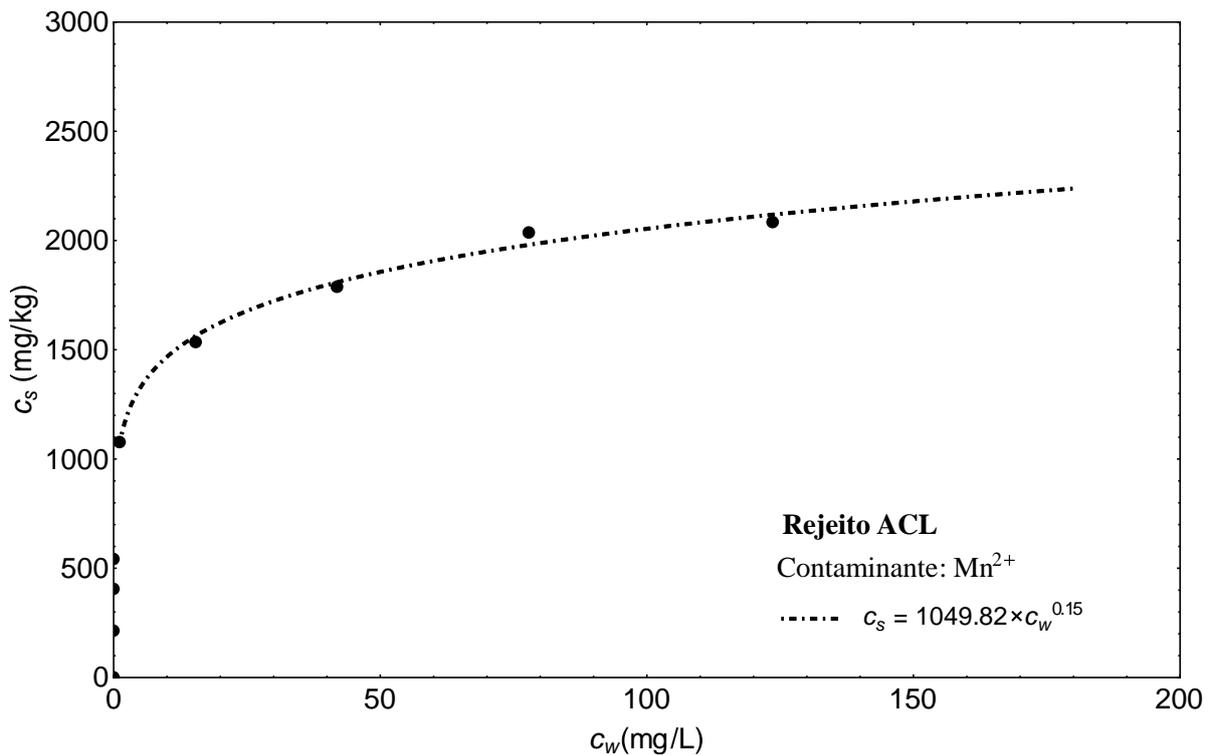


Figura 4.12. Isoterma de sorção do Mn^{2+} , calibrado pelo modelo de Freundlich.

Tabela 4.4. Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich e parâmetros de distribuição (K_L) e fator de retardo (R_L), linearizados pela metodologia de Rao (1974).

Soluto	ρ_d (g/cm ³)	θ_w (cm ³ /cm ³)	c_0 (mg/L)	m	K_f	K_L	R_L	E
Cr ⁶⁺	1.56	0.61	247	0.451	33.40	1.62	5.15	0.0010
Ni ²⁺	1.56	0.61	416	0.150	1049.11	6.23	16.94	0.0015
Mn ²⁺	1.56	0.61	267	0.150	1049.82	9.09	24.25	0.0055

4.5 CURVA DE CHEGADA DO ENSAIO EM COLUNA

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, apresentam-se os dados experimentais das curvas de chegada (sorção – dessorção) do Cr⁶⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺, respectivamente. Esses dados experimentais foram calibrados por dois modelos de transporte de contaminantes: pelo modelo de ADE utilizando a solução analítica proposta por de Brenner (1962) e pelo modelo de ADE-MIM utilizando a solução analítica proposta por Toride *et al.* (1995). As curvas calibradas são apresentadas nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

Os parâmetros calibrados, R_L e P , pelo modelo ADE e os valores de erro são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetros calibrados do modelo ADE – Brenner (1962)

Soluto	R_L	P	D_h (m ² /s)	α_d (m)	E
Cr ⁶⁺	6.8	128	2.60×10 ⁻⁹	0.0008	0.093
Ni ²⁺	25	128	2.60×10 ⁻⁹	0.0008	0.185
Mn ²⁺	25	128	2.60×10 ⁻⁹	0.0008	0.267

Os parâmetros calibrados R_L , P e β do modelo ADE-MIM e os valores de erro são apresentados na Tabela 4.6, nesta calibração só foram ajustados os parâmetros P e β , quanto ao valor de fator de retardo foi utilizado o valor obtido da linearização pela metodologia proposta por Rao (1974) (Tabela 4.4), obtido do ensaio Batch. Na Tabela 4.6 também apresentam-se os valores do teor de umidade volumétrica (θ_w), do teor de umidade volumétrica móvel (θ_m), da fração de água móvel (F), da dispersão hidrodinâmica (D_h), do coeficiente de dispersividade (α_d) e da fração de sítios de sorção (f).

De acordo com os valores de erro pode-se concluir que ambos modelos ajustaram fidedignamente os dados experimentais da curva de chegada, mas segundo o método proposto por Wagenet & Rao (1990), o modelo que melhor se ajusta as condições encontradas no ensaio Batch e no ensaio em coluna, foi o modelo de ADE-MIM.

As curvas de chegada (Figura 4.13, 4.14 e 4.15) apresentaram comportamentos semelhantes na parte ascendente (sorção). No caso da parte descendente (dessorção), observou-se curvas ligeiramente diferentes, apresentando uma assimetria na parte final. Esta assimetria está provavelmente relacionada com o comportamento não linear dos processos de sorção-dessorção e com as condições de não equilíbrio.

Com base no valor do número de Peclet (Tabela 4.6), pode-se concluir que os mecanismos de advecção e dispersão mecânica predominam no ensaio em coluna, sendo desprezíveis os processos de difusão molecular. Nesses casos, praticamente, não existe transferência de massas entre as duas frações de água, sendo o processo predominantemente advectivo.

O fato de que o valor de β seja significativamente menor que um ($\beta < 1$), é um indicativo que o transporte de contaminantes ocorreu sobre condições de não equilíbrio. Os resultados de um valor de β superior a 0.55 (Tabela 4.6) demonstram que mais de 55% da sorção da massa de soluto ocorre instantaneamente (Rodriguez, 2002).

Os valores de fração de sorção f são muito próximos de β para os três contaminantes estudados (Tabela 4.6). Os resultados de um valor de f superior a 0.54 demonstram que mais de 54% da sorção da massa do soluto ocorre instantaneamente (Rodriguez, 2002).

Tabela 4.6. Parâmetros calibrados do modelo ADE-MIM – Toride *et al.* (1995).

Soluto	v_p (cm/h)	θ_w (cm ³ /cm ³)	θ_m (cm ³ /cm ³)	F	R_L	P	β	D_h (m ² /s)	α_d (m)	f	E
Cr ⁶⁺	1.2	0.61	0.52	0.852	5.15	20	0.76	1.67×10 ⁻⁸	0.005	0.74	0.0385
Ni ²⁺	1.2	0.61	0.52	0.852	16.94	20	0.80	1.67×10 ⁻⁸	0.005	0.80	0.1362
Mn ²⁺	1.2	0.61	0.52	0.852	24.25	20	0.55	1.67×10 ⁻⁸	0.005	0.54	0.2031

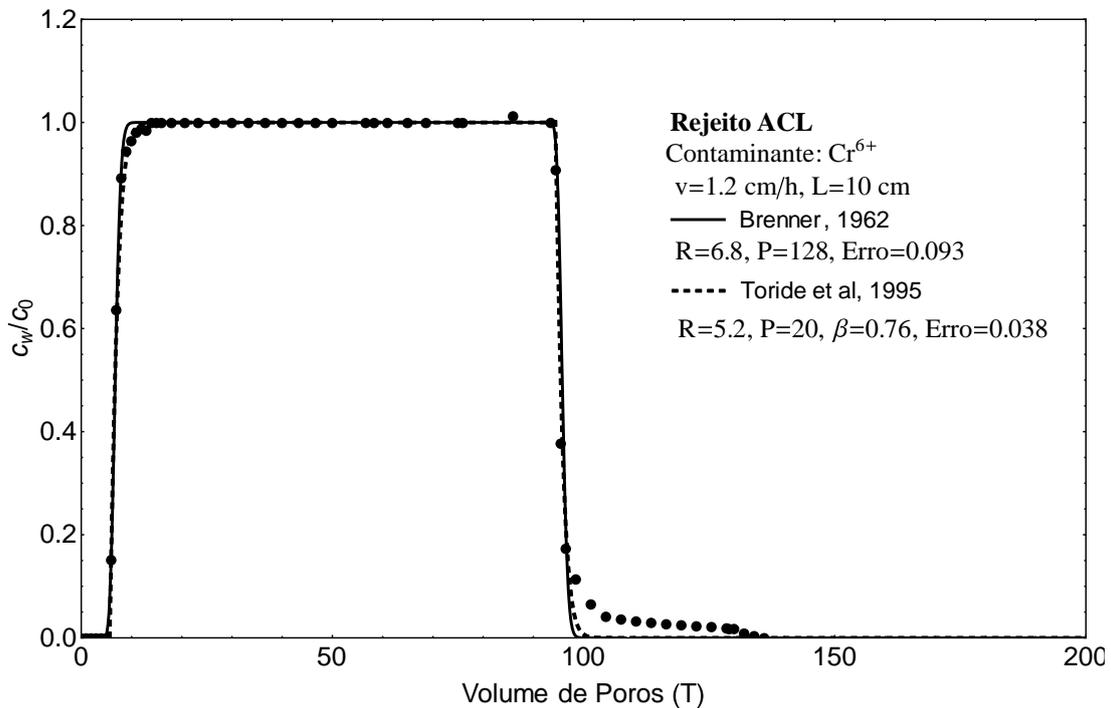


Figura 4.13. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Cr⁶⁺, pelo modelo de Brenner (1962) e Toride *et al.* (1995)

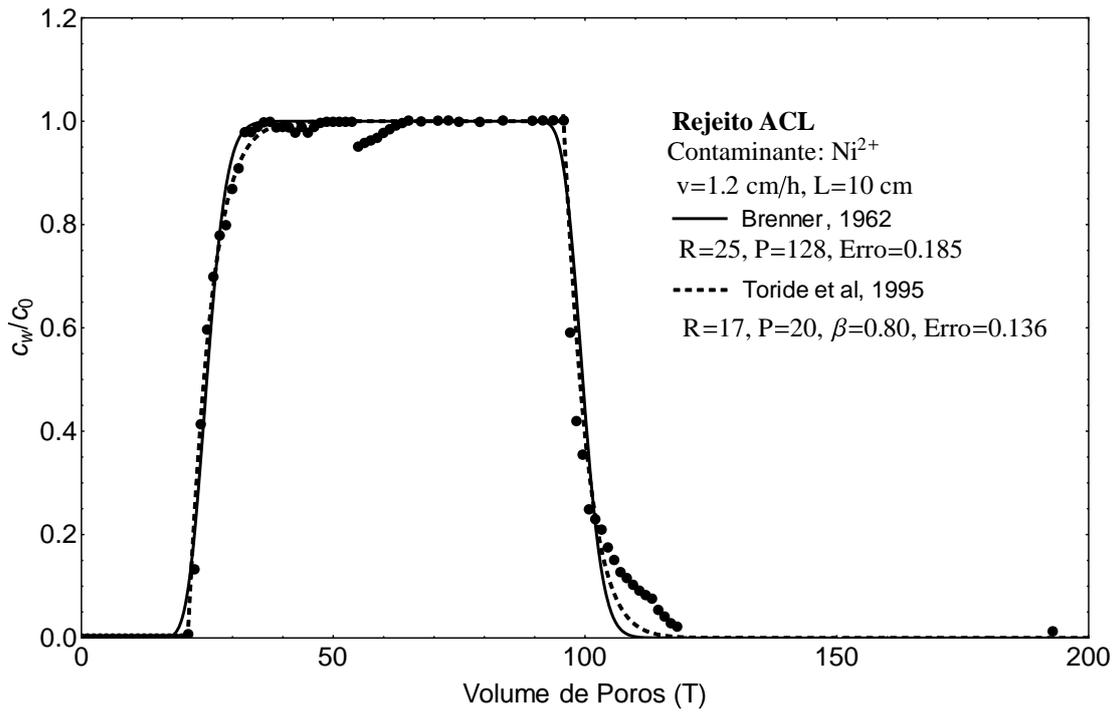


Figura 4.14. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Ni^{2+} , pelo modelo de Brenner (1962) e Toride *et al.* (1995).

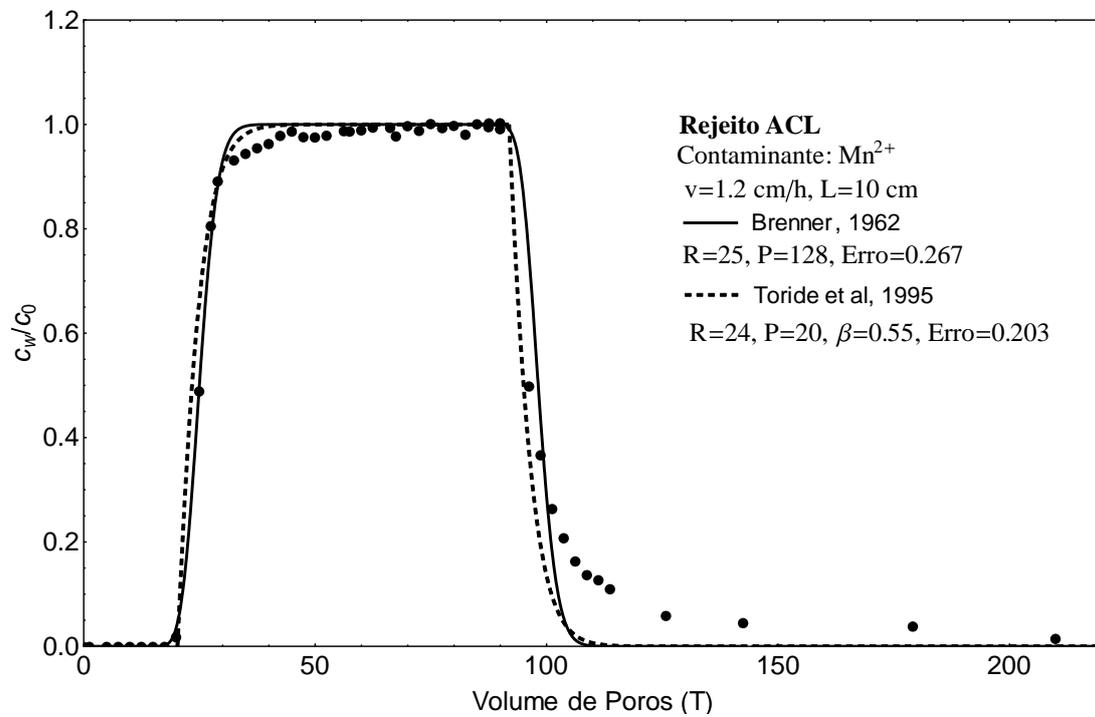


Figura 4.15. Calibração de dados experimentais da curva de chegada do Mn^{2+} , pelo modelo de Brenner (1962) e Toride *et al.* (1995).

5 MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises da modelagem de transporte de contaminantes em rejeito ACL, em condição não saturada. A modelagem foi conduzida através de formulações analíticas e implementações de códigos matemáticas que possibilitaram a análise conjunta do fluxo do soluto e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação.

Para simular o processo de infiltração dos contaminantes e, conseqüentemente, a variação do teor de umidade volumétrica, sob condições não saturadas, utilizou-se a solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017) da equação de Richards para fluxo não saturados. Esta solução analítica nos apresenta uma distribuição do teor de umidade volumétrica dentro do meio poroso variando no espaço unidimensional e no tempo. As distribuições do teor de umidade volumétrica, sob condições não saturadas, substitui a porosidade no modelo ADE, para determinar as plumas de contaminação transientes no rejeito ACL.

Para simular o avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação utilizou-se a solução analítica de Brenner (1962) da ADE, para transporte de contaminantes. Utilizou-se a solução analítica de Brenner (1962) do modelo ADE, porque a solução analítica deste modelo é mais estável e não apresenta instabilidade numérica para a condição inicial e condições de contorno estabelecidas, quando é comparada com a solução analítica de Toride *et al.*, do modelo ADE-MIM.

Para a simulação, considera-se que uma fonte de contaminação contínua é colocada no limite superior do rejeito ACL. Isso é válido, por exemplo, quando uma barragem de rejeito é preenchida ou quando há um acúmulo de água acima do rejeito. Além disso, considera-se que o rejeito ACL já possui um teor de umidade volumétrica inicial igual ao teor de umidade volumétrica residual (θ_r) e, uma concentração inicial igual a zero. Ou seja, que antes do fenômeno de fluxo não saturado ocorrer já existe uma umidade no perfil do rejeito e uma concentração inicial nula. Considera-se ainda que o rejeito é um meio finito, com começo, e com fim.

A Figura 5.1 ilustra como que um acúmulo de soluto acima do rejeito pode representar o caso da primeira simulação.

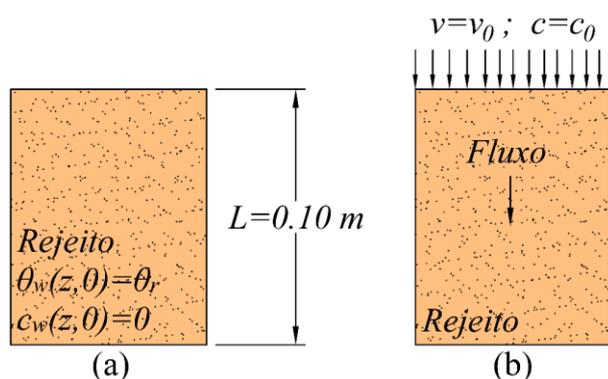


Figura 5.1. Caso representado pela simulação 1D (a) antes do início do fenômeno e (b) no momento inicial do fenômeno.

Na Tabela 5.1 são apresentados os parâmetros utilizados para modelagem unidimensional do transporte de contaminantes em condição não saturada, que descrevem tanto os parâmetros hidráulicos como os parâmetros de transporte de contaminantes.

Tabela 5.1. Parâmetros utilizados na simulação do transporte de contaminante.

Parâmetros de Input		Cr ⁶⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺
Teor de umidade volumétrica saturado	θ_s	0.635	0.635	0.635
Teor de umidade volumétrica residual	θ_r	0.036	0.036	0.036
Distribuição e o tamanho dos poros	δ	0.00201	0.00201	0.00201
Gradiente hidráulico	i	1.1	1.1	1.1
Condutividade hidráulica saturada (m/s)	k_s	5.26×10^{-6}	5.26×10^{-6}	5.26×10^{-6}
Comprimento da coluna (m)	L	0.10	0.10	0.10
Massa específica seca (kg/m ³)	ρ_d	1560	1560	1560
Coefficiente de distribuição (m ³ /kg)	K_d	0.00162	0.00623	0.00909
Coefficiente de difusão molecular (m ² /s)	D_0	5.94×10^{-10}	6.79×10^{-10}	6.88×10^{-10}
Coefficiente de dispersividade (m)	α_d	0.005	0.005	0.005

Os parâmetros de teor de umidade volumétrica saturado (θ_s), teor de umidade volumétrica residual (θ_r) e distribuição e o tamanho dos poros (δ) foram obtidos através da calibração dos dados experimentais da curva característica do rejeito ACL, pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017).

O gradiente hidráulico (i) e a condutividade hidráulica saturada (k_s) média real do rejeito foram obtidos da tese de doutorado de Rodriguez (2002).

O comprimento da coluna (L) e massa específica seca do rejeito (ρ_d) foram obtidos do ensaio em coluna.

Os parâmetros de fator de distribuição (K_d) do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} foram obtidos pela calibração dos dados experimentais do ensaio Batch, pelo modelo empírico de Freundlich e linearizado pela metodologia de Rao (1974).

Os coeficientes de difusão molecular em solução aquosa (D_0) do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} são valores tabelados em Fetter & Fetter (1999).

O coeficiente de dispersividade (α_d) do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} foram obtidos pela calibração dos dados experimentais do ensaio em coluna, pelo modelo ADE-MIM com a solução analítica de Toride *et al.* (1995).

Na Figura 5.2 plotou-se o teor de umidade volumétrica (θ_w) variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nota-se que as curvas de teor de umidade volumétrica, iniciam-se no valor do *teor de umidade volumétrica residual* (θ_r) na condição não saturada. Nesta condição, a sucção mátrica é máxima (Figura 5.3), a condutividade hidráulica (Figura 5.4), o grau de saturação (Figura 5.5) e, conseqüentemente, a velocidade percolação (Figura 5.6) são praticamente nulas. O coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10) iguala-se ao coeficiente de difusão molecular e o fator de retardo é máximo (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13). Nota-se também que as curvas de teor de umidade volumétrica terminam no valor do *teor de umidade volumétrica saturado* (θ_s), na condição saturada. Nesta condição, a sucção mátrica (Figura 5.3) é nula, a condutividade hidráulica (Figura 5.4) é máxima e igual a condutividade hidráulica saturada, k_s , o grau de saturação (Figura 5.5) é máximo e igual a 100%, a velocidade de percolação (Figura 5.6) é máxima e igual a condutividade hidráulica saturada, k_s , devido ao fato que o gradiente hidráulico é igual a um (condição de contorno inferior). O coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10) iguala-se ao coeficiente de dispersão mecânica e o fator de retardo é mínimo (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13). Nesta figura pode-se observar uma zona de transição. Esta zona caracteriza-se pelo incremento acentuado do teor de umidade volumétrica com o aumento do tempo de infiltração.

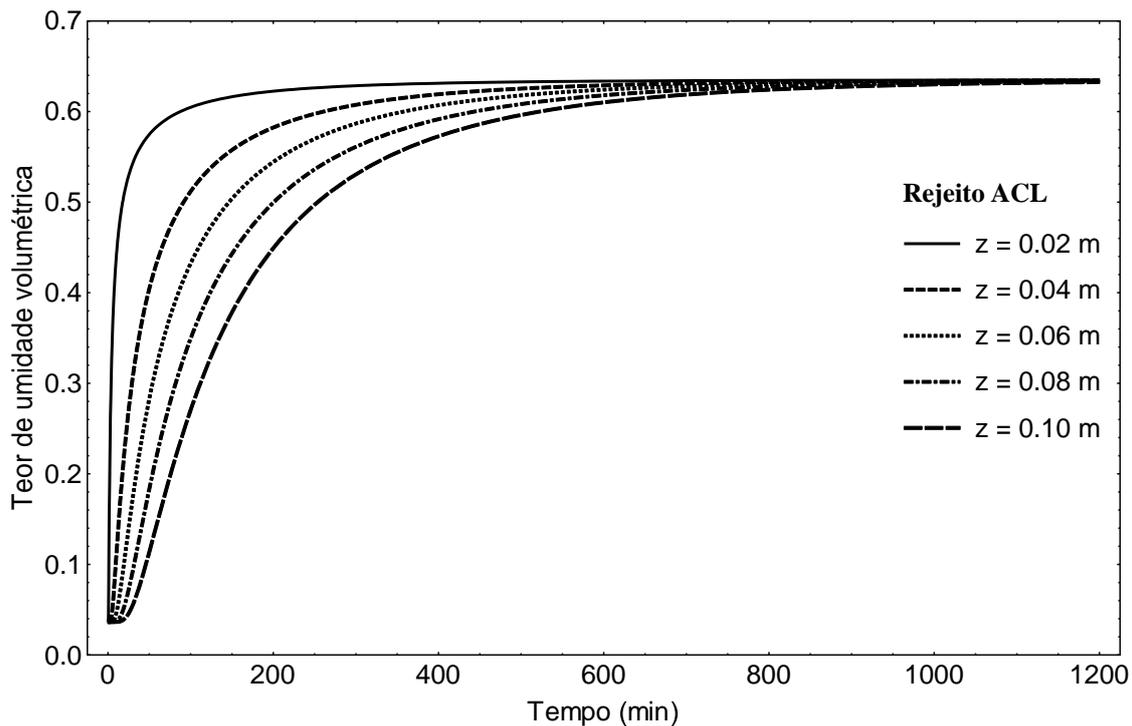


Figura 5.2. Teor de umidade volumétrica por tempo, para várias profundidades.

Na Figura 5.3 plotou-se a sucção mátrica variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nesta figura, pode-se observar como era esperado uma sucção mátrica máxima, quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é mínimo, e igual ao teor umidade volumétrica residual (θ_r) na condição não saturada. Também se observa uma sucção mátrica mínima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada (θ_s), na condição saturada. Nesta figura também se observa uma zona de transição. Esta zona caracteriza-se pelo decréscimo acentuado da sucção mátrica com o acréscimo do teor de umidade volumétrica.

Na Figura 5.4 plotou-se a condutividade hidráulica variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nesta figura se observa como era esperado que a condutividade hidráulica é mínima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é mínimo e igual ao θ_r , na condição não saturada. Também se observa, que a condutividade hidráulica é máxima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é máximo e igual ao θ_s , na condição saturada. Nesta figura também se observa uma zona de transição. Esta zona caracteriza-se pelo acréscimo acentuado da condutividade hidráulica com o incremento do teor de umidade volumétrica.

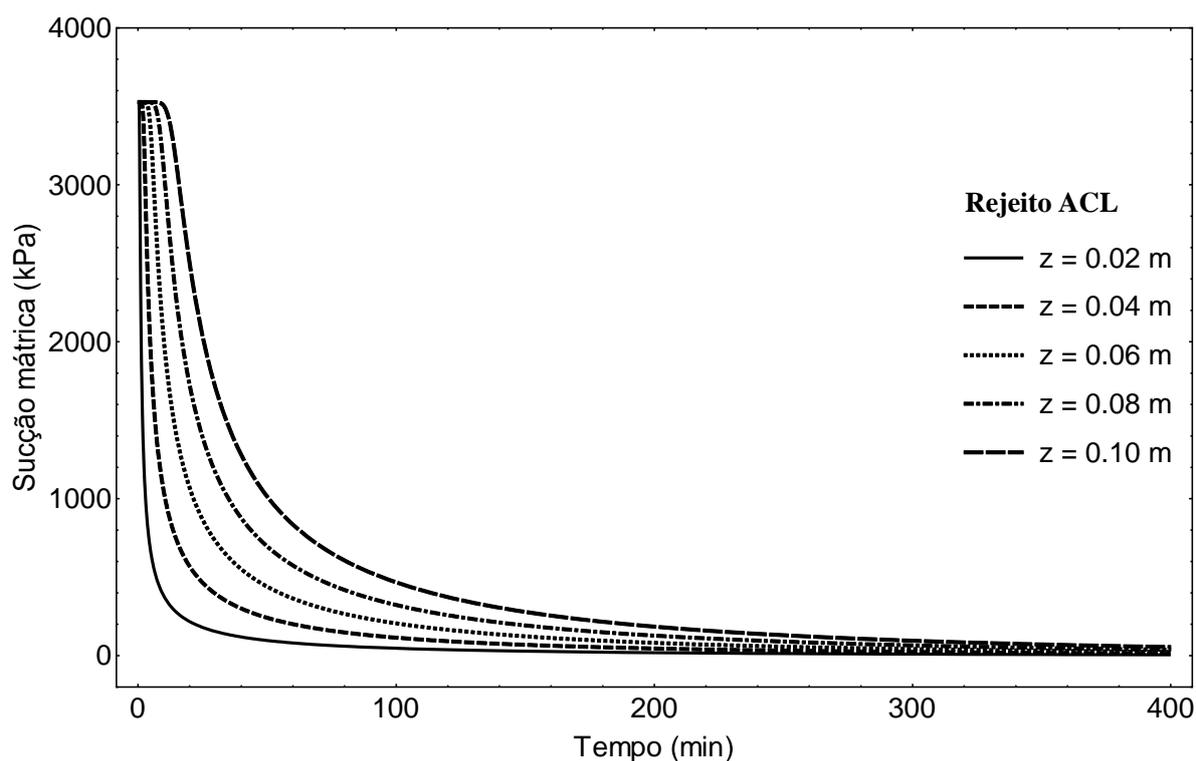


Figura 5.3. Sucção mátrica por tempo, para várias profundidades.

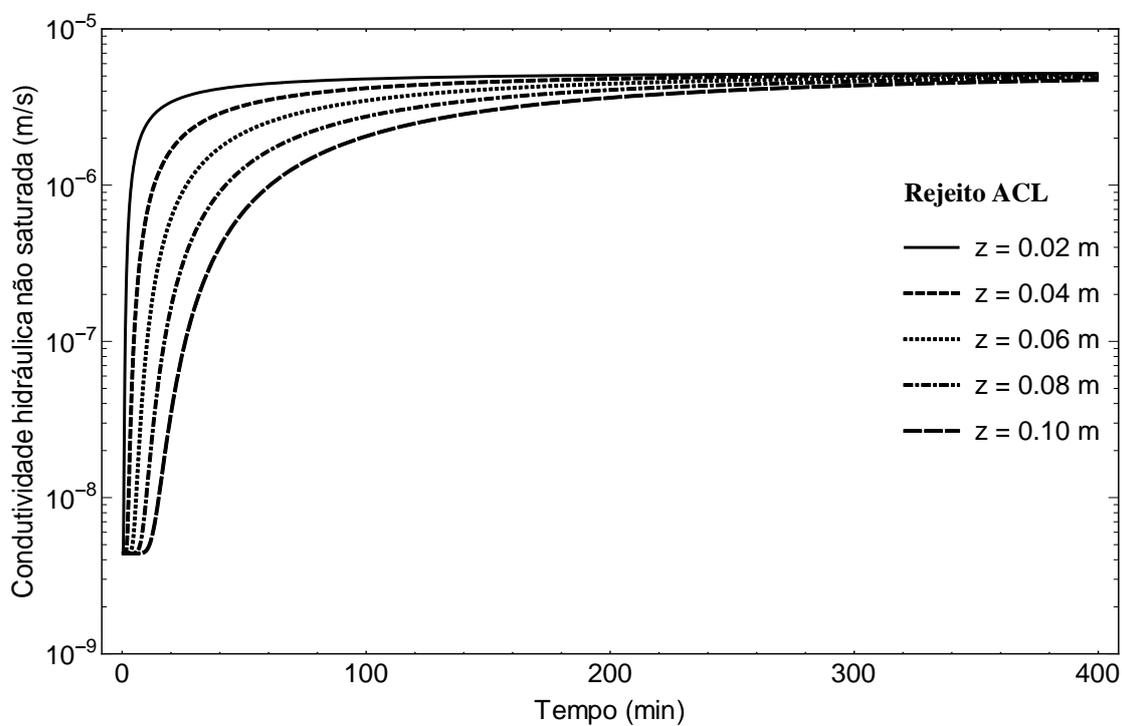


Figura 5.4. Condutividade hidráulica não saturada por tempo, para várias profundidades.

As curvas do grau de saturação (Figura 5.5), da velocidade de percolação (Figura 5.6) e da tortuosidade (Figura 5.7) apresentaram o mesmo comportamento que a curva de condutividade hidráulica, devido ao fato que estas grandezas são diretamente proporcionais ao teor de umidade volumétrica, portanto, pode-se dizer que estas curvas possuem formatos semelhantes.

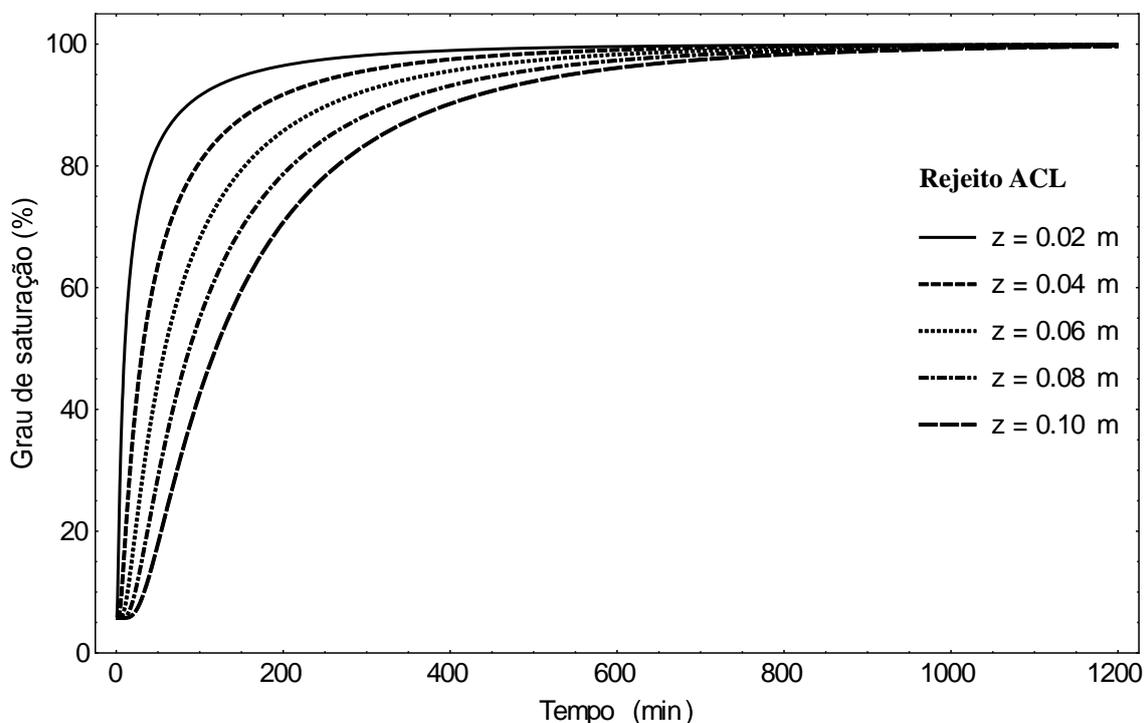


Figura 5.5. Grau de saturação por tempo, para várias profundidades.

Nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, plotou-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nestas figuras se observa que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é mínimo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é mínima e igual ao θ_r , na condição não saturada. Neste caso o coeficiente de dispersão hidrodinâmica iguala-se ao coeficiente de difusão molecular, devido ao fato de que a velocidade de percolação é nula, portanto o transporte de contaminantes acontece apenas na escala microscópica. Por outro lado, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é máximo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é igual ao θ_s , na condição saturada. Neste caso, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica iguala-se ao coeficiente de dispersão mecânica, portanto o transporte de contaminantes acontece predominantemente na escala macroscópica. Estas figuras apresentam uma zona de transição. Esta zona caracteriza-se pelo acréscimo acentuado do coeficiente de dispersão hidrodinâmica com o acréscimo do teor de umidade volumétrica.

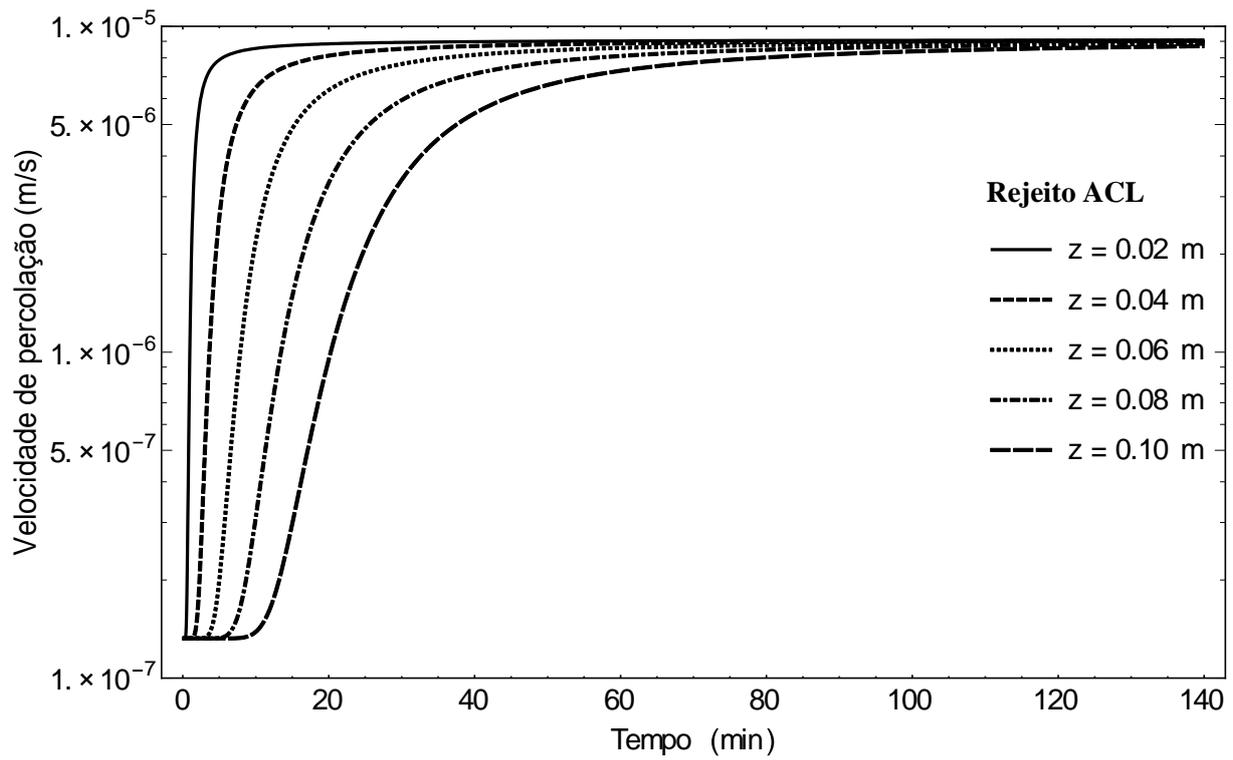


Figura 5.6. Velocidade de percolação contaminado por tempo, para várias profundidades.

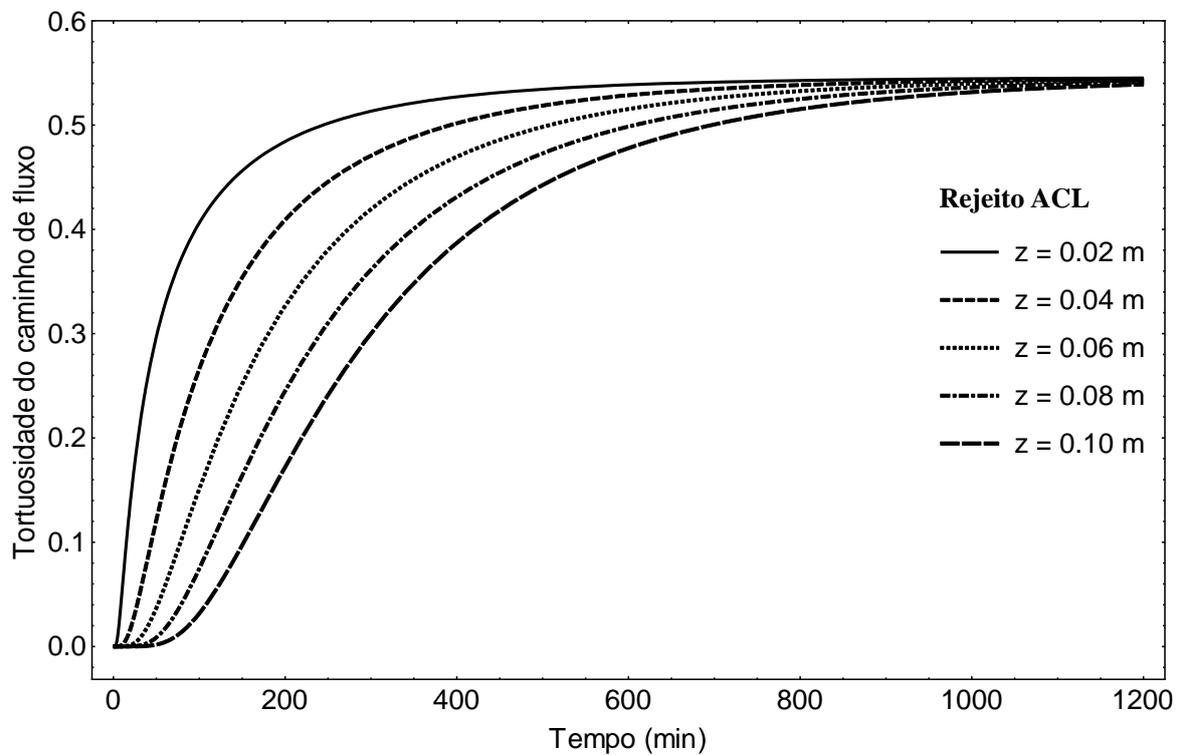


Figura 5.7. Tortuosidade dos caminhos de fluxo por tempo, para várias profundidades.

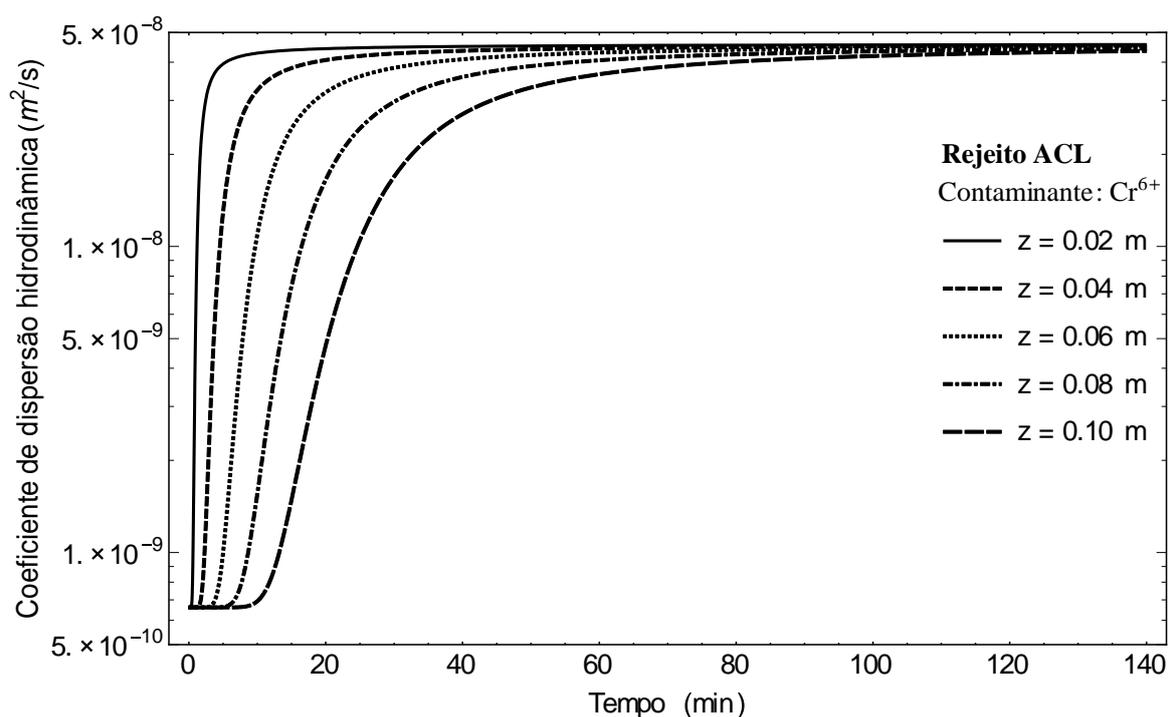


Figura 5.8. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades

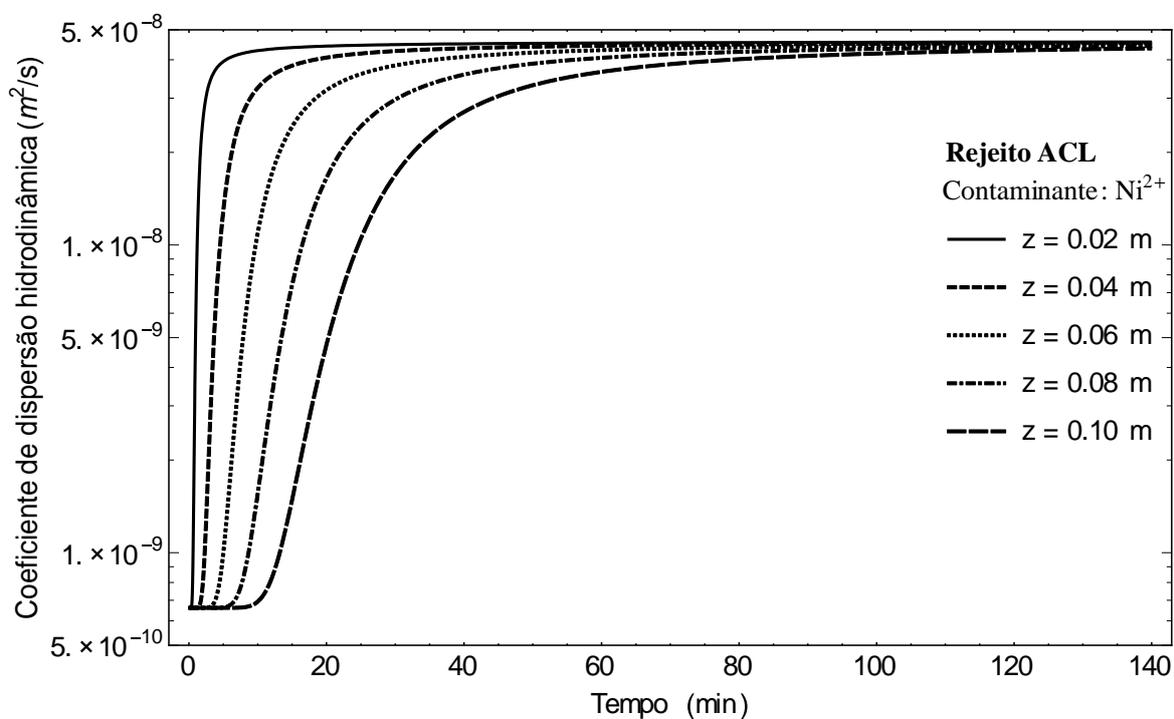


Figura 5.9. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.

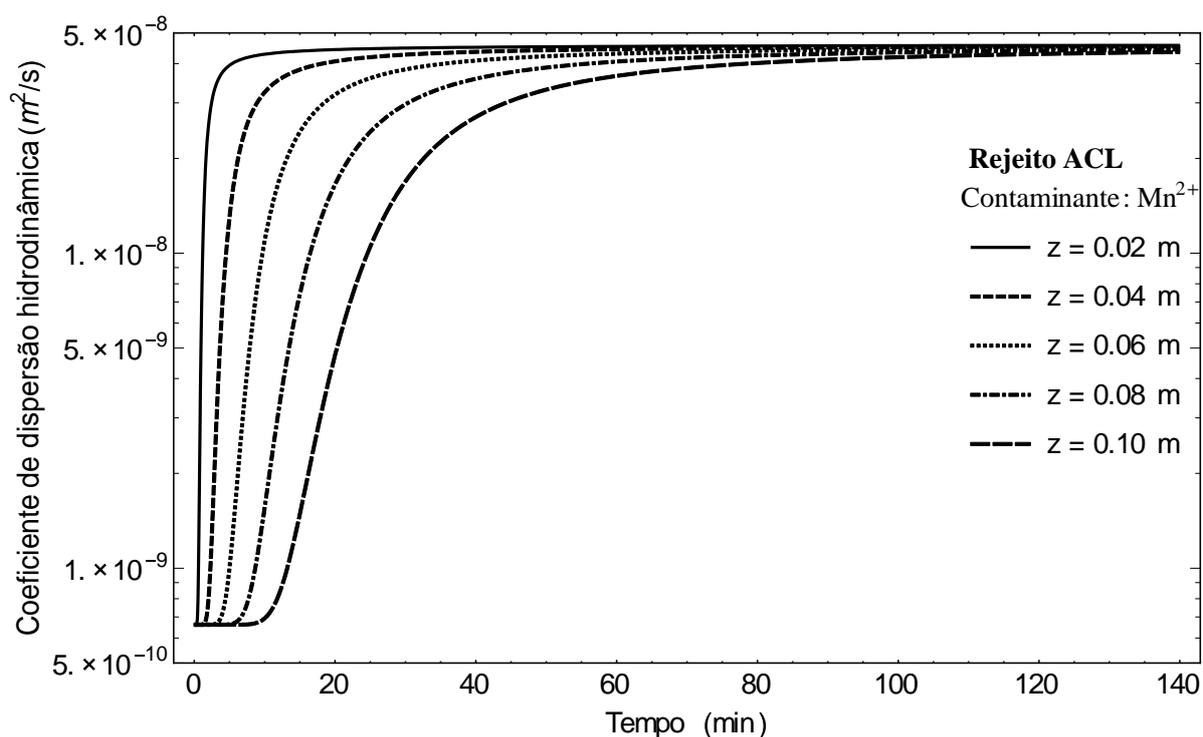


Figura 5.10. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.

Nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 plotou-se o fator de retardo do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nestas figuras se observa que o fator de retardo é máximo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, θ_r , na condição não saturada. Portanto, pode-se dizer que o transporte de contaminantes acontece apenas na escala microscópica e é devido ao mecanismo de difusão molecular, uma vez que a velocidade de percolação é praticamente nula. Além disso, o fator de retardo é mínimo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5.2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada, θ_s , conseqüentemente, a velocidade de percolação também é máxima, na condição saturada. Portanto, pode-se dizer que o transporte de contaminantes acontece predominantemente na escala macroscópica e é devido principalmente ao mecanismo de advecção e ao mecanismo de dispersão mecânica. Estas figuras também apresentam uma zona de transição. Esta zona caracteriza-se pelo decréscimo acentuado do fator de retardo como o acréscimo do teor de umidade volumétrica.

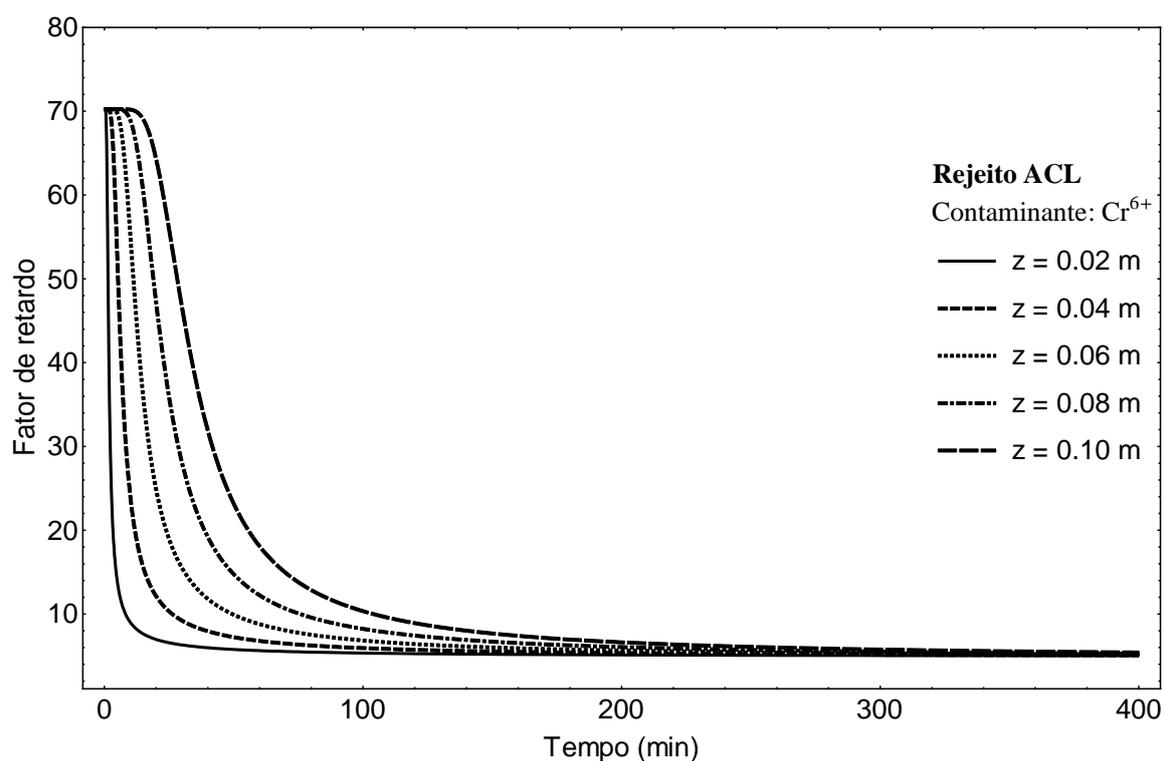


Figura 5.11. Fator de retardo do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades.

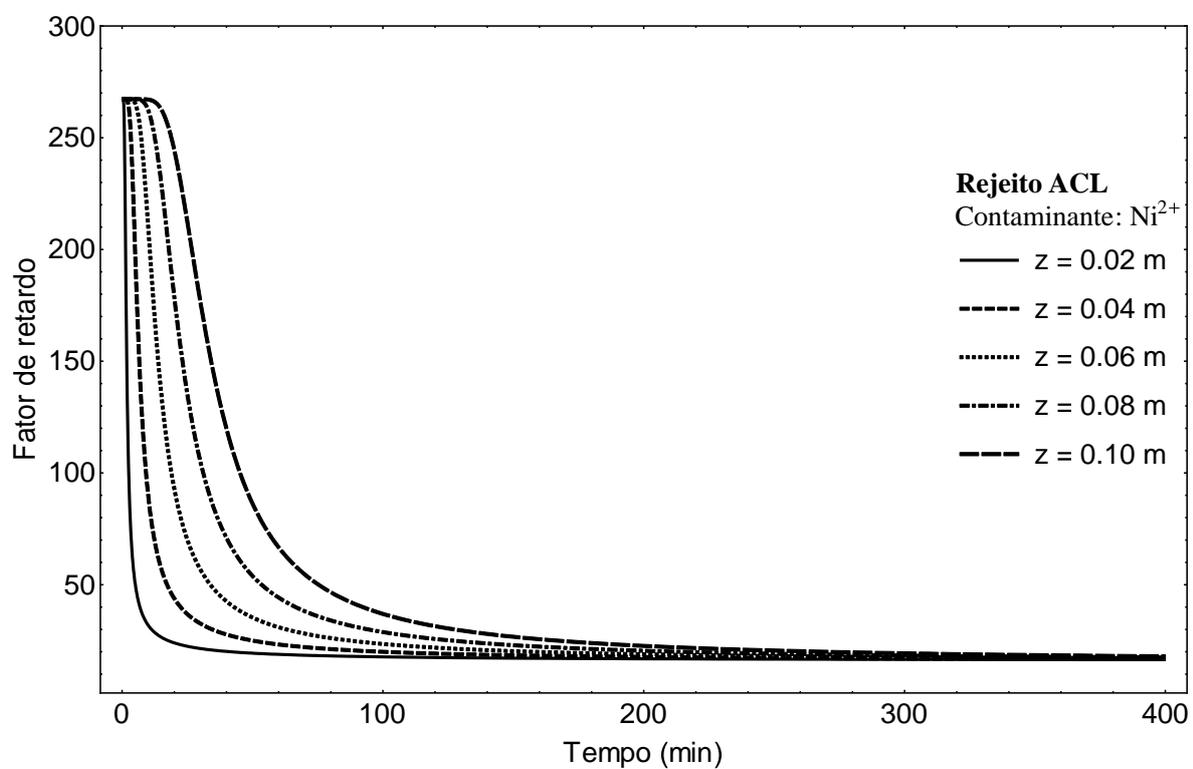


Figura 5.12. Fator de retardo do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.

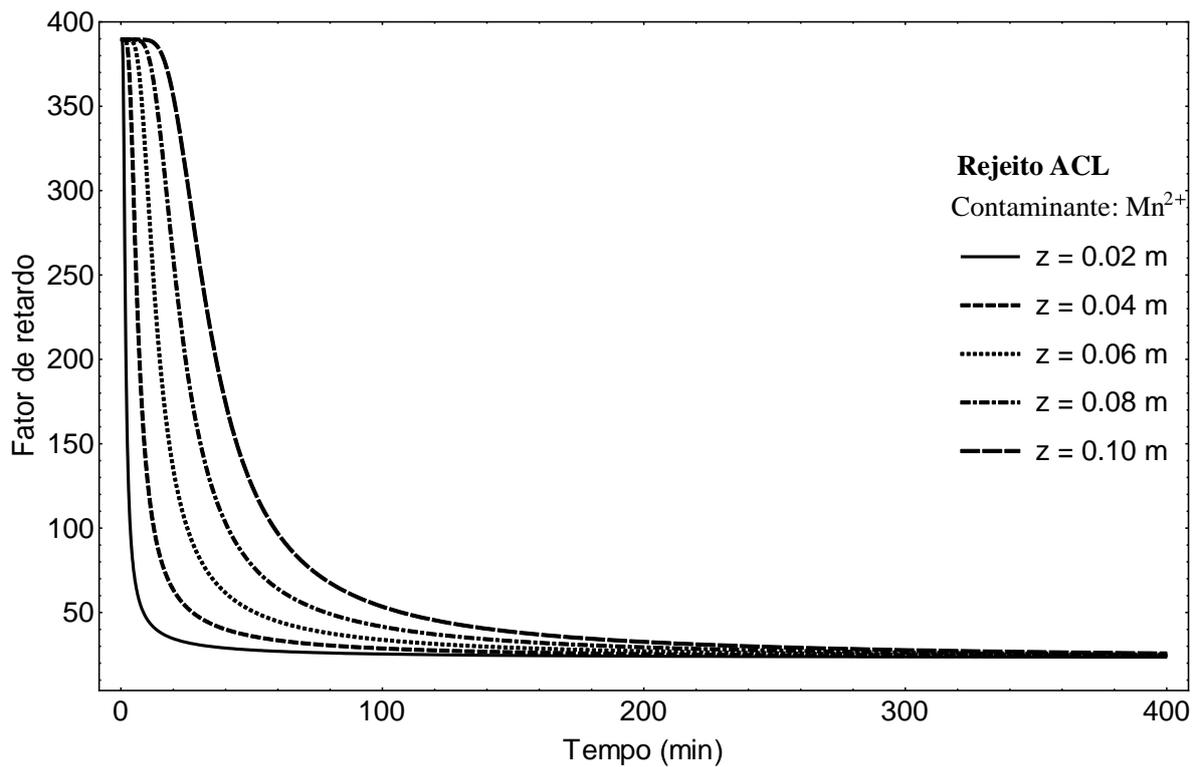


Figura 5.13. Fator de retardo do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.

Nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 plotou-se a pluma de contaminação do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , variando como o tempo, para cinco profundidades específicas. Analisando as figuras obtidas, nota-se, como era esperado, que à medida que a profundidade de análise aumenta, o tempo de estabilização das colunas também aumentam. Nestas figuras, pode-se observar que quanto maior é o fator de retardo, maior é o tempo de estabilização da coluna. Com base nessas figuras, pode-se concluir que o maior valor do tempo de estabilização é do Mn^{2+} , seguido do Ni^{2+} e, por último, do Cr^{6+} . Este aspecto é positivo do ponto de vista ambiental, porque mostra a capacidade do rejeito ACL em reter e diminuir o avanço destes metais através de sua matriz porosa. Nestas figuras, também se pode observar, que à medida que o tempo de infiltração aumenta, a concentração normalizada também aumenta até atingir seu valor máximo.

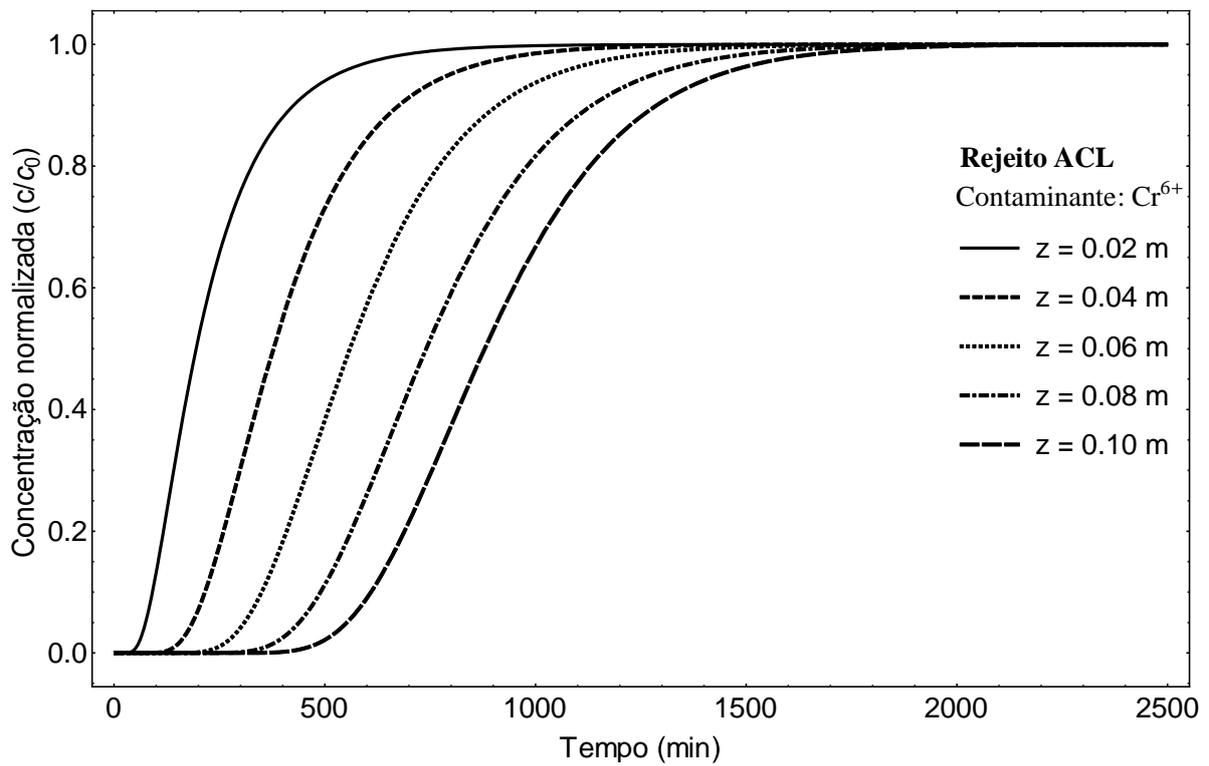


Figura 5.14. Concentração normalizada do Cr^{6+} por tempo, para várias profundidades.

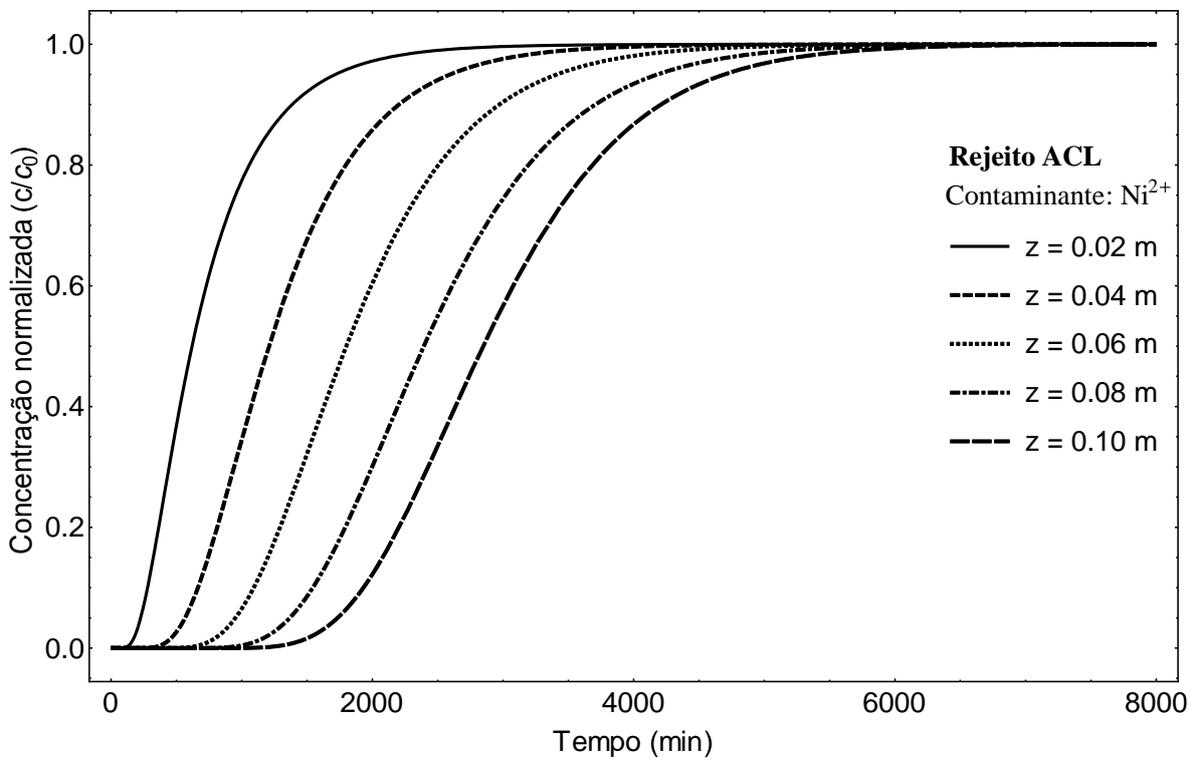


Figura 5.15. Concentração normalizada do Ni^{2+} por tempo, para várias profundidades.

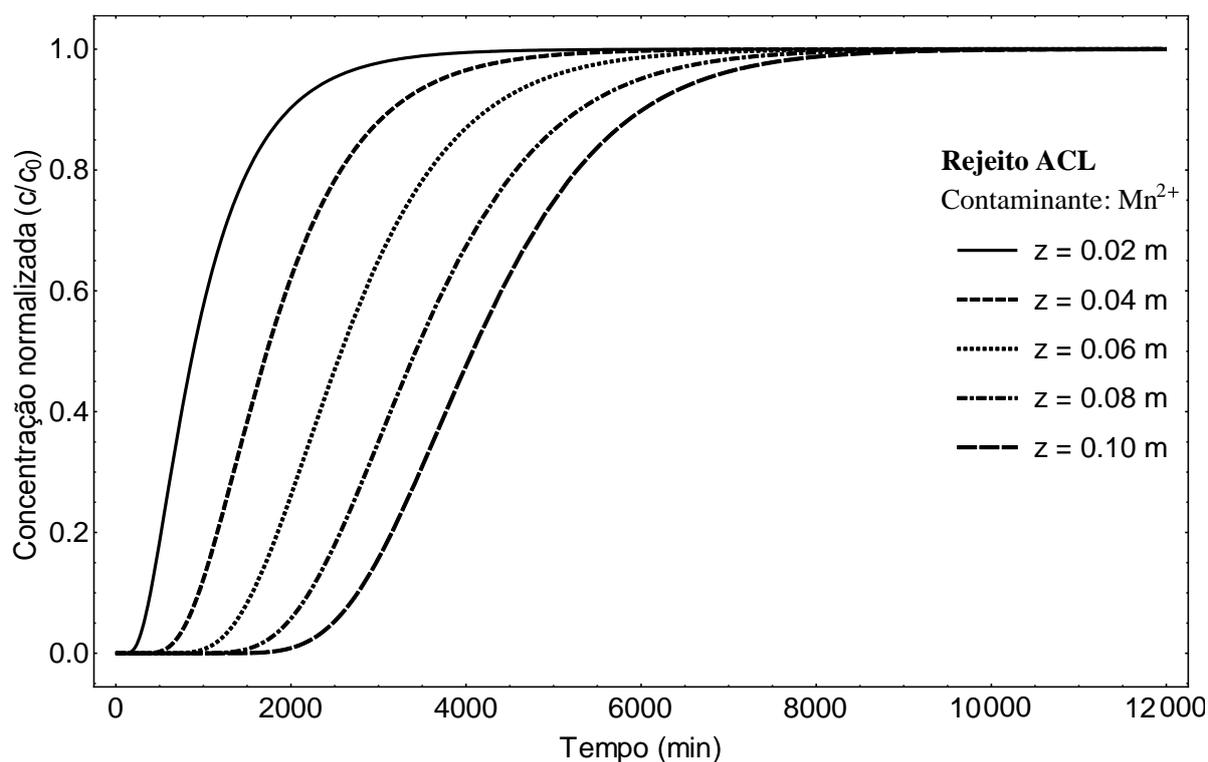


Figura 5.16. Concentração normalizada do Mn^{2+} por tempo, para várias profundidades.

Nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 plotou-se a pluma de contaminação do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , variando com a profundidade, para cinco tempos de infiltração. Analisando-se as figuras obtidas, nota-se, como era esperado que no limite superior do rejeito ACL, a concentração normalizada é máxima e igual a um ($c_w/c_0 = 1$). Nas figuras também se observa que à medida que a pluma de contaminação se desloca a concentração normalizada diminui até atingir a seu valor mínimo ($c_w/c_0 = 0$), no limite inferior do rejeito ACL, caracterizando o efeito do mecanismo de dispersão hidrodinâmica. Nestas figuras, também, pode-se observar que para qualquer profundidade específica, por exemplo, a metade da coluna, as concentrações normalizadas são diferentes dependendo do tempo de infiltração. Portanto pode-se dizer que quanto maior é o tempo de infiltração, maior é a concentração normalizada.

Com isto, conclui-se que os modelos constitutivos de Cavalcante & Zornberg (2017) conseguiram representar adequadamente o processo de infiltração do contaminante e, conseqüentemente, a variação do teor de umidade volumétrica, no espaço e no tempo sob condições não saturadas, e a solução analítica de Brenner (1962) conseguiu representar adequadamente a pluma de contaminação no espaço e no tempo, através do rejeito ACL.

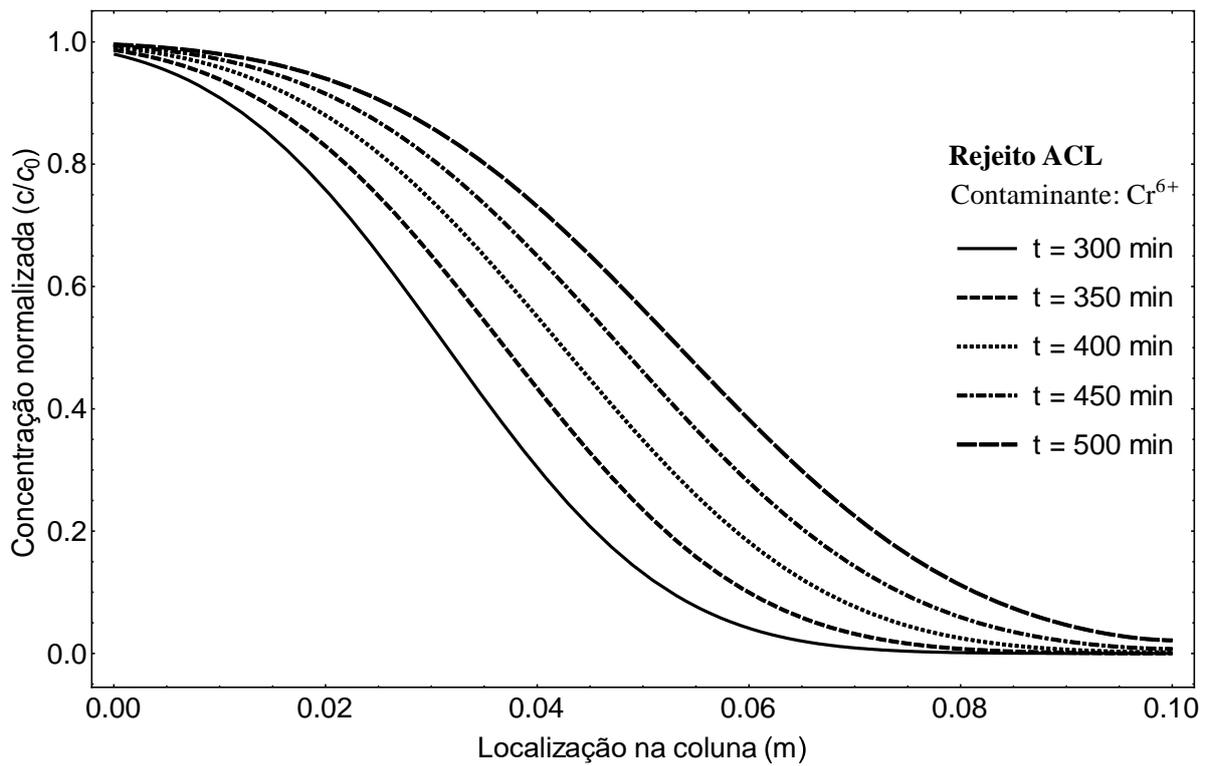


Figura 5.17. Concentração normalizada do Cr^{6+} por profundidade, para vários tempos.

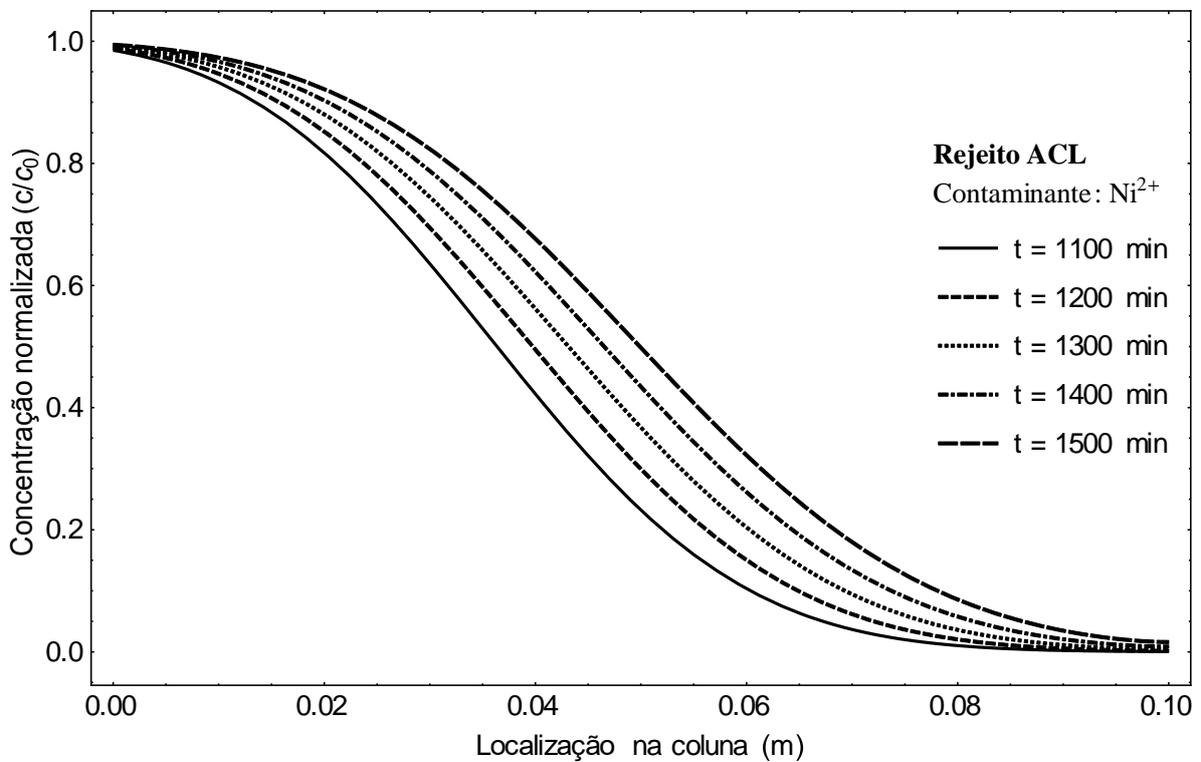


Figura 5.18. Concentração normalizada do Ni^{2+} por profundidade, para vários tempos.

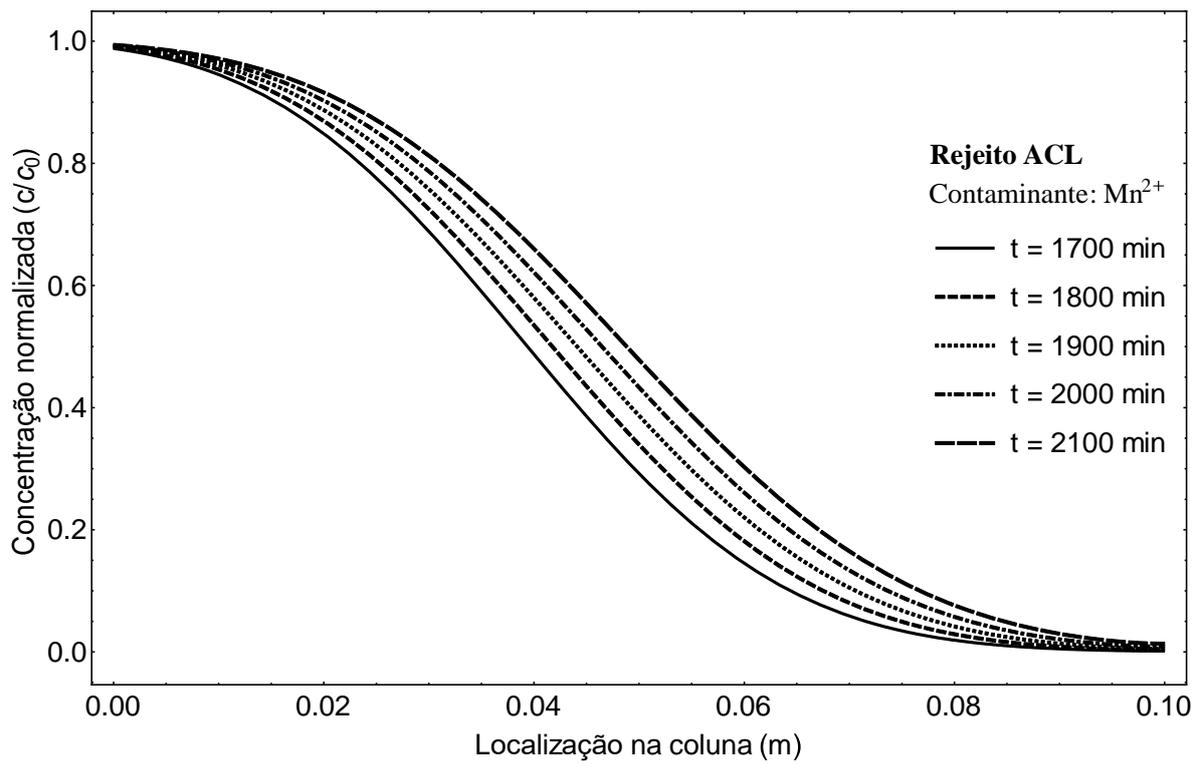


Figura 5.19. Concentração normalizada do Mn^{2+} por profundidade, para vários tempos.

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir dos resultados da calibração do modelo e das simulações de transporte de contaminantes em condição não saturada. Por último, são propostas as principais sugestões para pesquisas futuras.

6.1 CONCLUSÕES

- ✓ Com base nos dados experimentais da curva característica do rejeito ACL, conclui-se que a sucção osmótica é desprezível. Este fato é importante, tendo em vista que o modelo de Cavalcante & Zornberg (2017) adotado nesta dissertação despreza os efeitos oriundos da sucção osmótica.
- ✓ Os modelos constitutivos propostos por Cavalcante & Zornberg (2017), possuem um único parâmetro de ajuste comparados com outros modelos constitutivos, como por exemplo o modelo de van Genuchten (1980). Isto implica em que esses modelos constitutivos sejam de fácil compreensão e manipulação matemática. Com exceção do δ , todos os outros parâmetros (θ_r , θ_s , e k_s) do modelo constitutivo podem ser obtidos diretamente a partir de ensaios geotécnicos. Esses modelos constitutivos ajustaram fidedignamente os dados experimentais da curva característica do rejeito ACL, para trajetórias de molhagem e secagem.
- ✓ A solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017) da equação de Richards para de fluxo não saturado, representa a variação do teor de umidade volumétrica no espaço unidimensional e no tempo. Ter o controle do teor de umidade volumétrica foi fundamental para modelar o processo de infiltração do contaminante e, conseqüentemente, o avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação no espaço e no tempo, sob condições não saturadas, no rejeito ACL. Além disso nos permite utilizar as diversas soluções analíticas obtidas para transporte de contaminantes em condição saturada, para condições não saturadas, substituindo a porosidade pelo teor de umidade volumétrica.
- ✓ A função de condutividade hidráulica não saturada foi obtida por meio dos modelos constitutivos propostos por Cavalcante & Zornberg (2017), que se baseiam em modelos estatísticos de previsão da condutividade hidráulica, a partir dos parâmetros obtidos do ajuste da curva característica e da condutividade hidráulica saturada. Esses parâmetros contribuíram para uma boa representação da condutividade hidráulica do rejeito ACL e,

consequentemente, para a determinação da velocidade de percolação, empregada na determinação do fluxo de massa de contaminante, pelo mecanismo de advecção e pelo mecanismo de dispersão hidrodinâmica.

- ✓ Com base na função de condutividade hidráulica não saturada, conclui-se que na condição saturada, os índices de vazios maiores conduzem maior quantidade de água (maior condutividade hidráulica saturada). Por isso, solos de textura grossa apresentam maior valor de condutividade hidráulica na saturação. O contrário ocorre na condição não saturada, índice de vazios menores conduzem maior quantidade de água, devido ao fato de que os poros menores possuem maior capacidade de reter a água em sua estrutura. Por isso, solos de textura fina apresentam maior valor de condutividade hidráulica quando comparados aos solos de textura grossa, na condição não saturada.
- ✓ Com base na calibração dos dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , conclui-se que o maior valor do fator de retardo é do Mn^{2+} , seguido do Ni^{2+} e, por último, do Cr^{6+} . Também se conclui que o fator de retardo para os solutos estudados é superior a 5, isso implica que o rejeito ACL possui uma capacidade de sorção para os solutos estudados. Este aspecto é positivo do ponto de vista ambiental, porque mostra a capacidade do rejeito ACL em reter e diminuir o avanço destes metais através de sua matriz porosa.
- ✓ Com base no valor do número de Peclet ($P = 20$), conclui-se que os mecanismos de advecção e dispersão mecânica predominam no transporte de contaminantes durante o ensaio em coluna, sendo desprezível o mecanismo de difusão molecular. Neste caso, praticamente, não existe transferência de massas entre as duas frações de água, sendo o processo predominantemente advectivo.
- ✓ A solução analítica Cavalcante & Zornberg (2017) conseguiu representar adequadamente o processo de infiltração do contaminante e, consequentemente, a variação do teor de umidade volumétrica sob condições não saturadas no espaço e no tempo, e a solução analítica de Brenner (1962) conseguiu representar adequadamente a pluma de contaminação no espaço e no tempo através do rejeito ACL, dentro das condições iniciais e de contorno estabelecidas em nosso problema. Ter o controle do teor de umidade volumétrica foi fundamental para analisar a influência deste, nos mecanismos de transporte de contaminantes e na pluma de contaminação.

- ✓ Como era esperado no processo de simulação de transporte de contaminantes, quando o rejeito ACL está em *condição não saturada* o teor de umidade volumétrica é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, isto implica que a condutividade hidráulica e, conseqüentemente, a velocidade de percolação, sejam praticamente nulas. Além disso, o fator de retardo é máximo. Portanto, nesta condição, o transporte de contaminantes acontece apenas na escala microscópica e pelo mecanismo de difusão molecular, devido ao fato que a velocidade de percolação é nula. Com o avanço da infiltração, o teor de umidade volumétrica aumenta até atingir seu valor máximo e é igual ao teor de umidade volumétrica saturada, portanto, a condutividade hidráulica e a velocidade de percolação também aumentam até atingirem seus valores máximos, e o fator de retardo decresce até atingir seu valor mínimo. Isto acontece quando o rejeito está em *condição saturada*. Portanto, o transporte de contaminantes acontece predominantemente na escala macroscópica, e é devido principalmente aos mecanismos de advecção e dispersão mecânica.

6.2 SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos nesta dissertação, assim como os conhecimentos adquiridos no desenvolvidos desta pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras:

- ✓ Estudar os mecanismos de dispersão de contaminantes através de modelos de transporte de contaminantes mais elaborados, que considerem sorção e dessorção sob condições de não equilíbrio (curvas de chegada assimétricas), através, de abordagens que envolvam modelos numéricos por exemplo, calculo fraccionário, autômatos celulares e diferenças finitas.
- ✓ Criação ou adoção de trabalhos experimentais de maior escala, com a finalidade de proporcionar melhor esclarecimento à simulação de curvas de chegada para profundidades maiores do que as que foram calculadas.
- ✓ Analisar a influência da velocidade do fluido utilizada nos ensaios em coluna, no fator de retardo calculado e nos parâmetros hidrodispersivos.
- ✓ Simulação dos processos de contaminantes em meios poroso em condição não saturada, nos espaços bi e tridimensionais utilizando soluções analíticas e numéricas.
- ✓ Analisar a influência da mudança climática nos processos hidráulicos (precipitação, escoamento superficial, evapotranspiração e infiltração), hidrogequímicos, e seu efeito no transporte de contaminantes, através da zona não saturada do meio poroso em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- ABELIUK, R., & WHEATER, H. S. (1990). *Parameter identification of solute transport models for unsaturated soils*. Journal of hydrology, 117(1-4), 199-224.
- ABRÃO, P.C. (1987). *Sobre a Deposição de Rejeitos de Mineração no Brasil*. Simpósio sobre Barragens de Rejeito e Disposição de Resíduos Industriais e de Mineração, REGEO'87, Rio de Janeiro, RJ, pp.1-9.
- ÁLVAREZ, J., HERGUEDAS, A. Y ATIENZA, J. (1995). *Modelación numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio*. Colección monografías INIA, número 91. 69 pp.
- ARORA, K. R. (1989). *Soil Mechanics and Foundation Engineering*. Standard Publishers.
- ASSIS, A.P. & ESPÓSITO, T. (1995). *Construção de Barragens de Rejeito Sob uma Visão Geotécnica*. III Simpósio sobre Barragens de Rejeito e Disposição de Resíduos, REGEO'95, ABMS/ABGE/CBGB, Ouro Preto, MG, I: 259-273.
- BEAR, J. & CHENG., A. (2010). *Modeling Ground Water Flow and Contaminant Transport*. Ed, Springer, New York, NY. USA.
- BEAR, J. (1975). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. 2a Ed. Nova Iorque: American Elsevier Publishing Company, 764 p.
- BOND, W. J., & WIERENGA, P. J. . (1990). *Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns*. Water Resources Research, 26(10), 2475-2481.
- BORGES, L. P. (2016). *Método Discreto Iota-delta: uma nova abordagem numérica para o problema de fluxo não saturado em meios porosos e fraturados*. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM- 274/2016, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 132 p.
- BROOKS, R.H.; COREY, A.T. (1964). *Hydraulic properties of porous media*. Colorado State University (Fort Collins), Hydrology Paper, n. 3.
- BRUSSEAU, M. L. (1993). *The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil*. Water Resources Research, 29(4), 1071-1080.
- BRUSSEAU, M. L., RAO, P. S. C., & GILLHAM, R. W. (1989). *Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 19(1), 33-99.
- BUCKINGHAM, E. (1907). *Studies of the movement of soil moisture*. U.S.D.A.: Bur. of Soils, Bulletin 38 (de Fredlund y Rahardjo, 1993).

- CAVALCANTE, A. L. B. & ZORNBERG, J. G. (2017). *Efficient approach to solving transient unsaturated flow problems. I: Analytical solutions*. International Journal of Geomechanics, 04017013.
- CAVALCANTE, A.L.B. (2000). *Efeito Do Gradiente de Permeabilidade da Estabilidade de Barragens de Rejeito Alteadas Pelo Método de Montante*. Dissertação de Mestrado, Publicação GMD-069A/00, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 190 p.
- CAVALCANTE, A.L.B. (2004). *Modelagem e Simulação do Transporte por Arraste de Sedimentos Heterogêneos Acoplado ao Mecanismo de Tensão-deformação-poropressão Aplicado a Barragens de Rejeitos*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-019/04, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 313 p.
- CAVALCANTE, A.L.B. (2015). *Notas de Aula da Disciplina de Transporte de Contaminantes e Sedimentos*. Publicação G.AP-AB008/15, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Brasília-DF, UnB.
- CHAMMAS, R. (1989). *Barragens de Contenção de Rejeitos*. Curso de Especialização em Engenharia de Barragens (CEEBA), UFOP, Ouro Preto, MG, 29p.
- CHILDS, E. C.; COLLIS-GEORGE, G. N. (1950). *The permeability of porous materials*. Proc. Royal Society of London, Series A, London, U.K., 201, pp. 381-390.
- COATS, K.H. & SMITH, B.D. (1964). *Dead-end pore volume and dispersion in porous media*. Society of Petroleum Engineers Journal. March, p. 73-84.
- DARCY, H. (1856). *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Dalmont, Paris.
- DAS, B. M. (2007). *Fundamentos de engenharia geotécnica*. Thomson. São Paulo.
- DE SMEDT, F. D., & WIERENGA, P. J. (1984). *Solute transfer through columns of glass beads*. Water Resources Research, 20(2), 225-232.
- ESPÓSITO, T. (1995). *Controle Geotécnico da Construção da Barragem de Rejeito – Análise da Estabilidade de Taludes e Estudos de Percolação*. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 159p.
- ESPÓSITO, T. (2000). *Metodologia Probabilística e Observacional Aplicada a Barragens de Rejeito Construídas por Aterro Hidráulico*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-004A/00, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 363 p.
- FERNANDES, M. A. (2011). *Condutividade hidráulica não saturada de um solo arenoso: aplicação do infiltrômetro de disco*. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011, 161 p.

- FETTER, C. W., & FETTER, C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology* (Vol. 500). New Jersey: Prentice hall.
- FETTER, C.W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. New York: Macmillan, Publishing Co.
- FETTER, C.W. (2008). *Contaminant Hydrogeology*. Ed. 2nd, Waveland Press, Inc. London, U.K. 234 p.
- FITYUS, S. G., SMITH, D. W., & BOOKER, J. R. (1999). *Contaminant transport through an unsaturated soil liner beneath a landfill*. Canadian Geotechnical Journal, 36(2), 330-354.
- FONTES, M. P., & SELIM, H. (2012). *Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption*. CRC Press: Boca Raton, FL.
- FREDLUND, D. G.; RAHARDJO, H. (1993). *Soil mechanics for unsaturated soils*. New York: John Wiley & Sons, INC, 1993. 517p.
- FREDLUND, D.G.; RAHARDJO, H.; FREDLUND, M.D. . (2012). *Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice*. Published By John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey: Copyright © 2012 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 939 p.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, Inc. NY, U.S.A. 604.p.
- FREEZE, R. A. (1997). *Groundwater contamination*. Technical analysis and social decision making (pp. 146-182). American Geophysical Union.
- GARDNER, W. R. (1958). *Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table*. Soil Science, v.85, n.4, p.228-232,.
- GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P. (1977). *Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand*. Soil Science Society of America Journal, v. 41, p. 665-670.
- GERKE, H. H. (2006). *Preferential flow descriptions for structured soils*. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, Germany, v. 169, n. 3, p.382-400.
- GERKE, H. H., & GENUCHTEN, M. V. (1993). *A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media*. Water Resources Research, 29(2), 305-319.
- GERSCOVICH, D.M.S. (2001). *Equações para modelagem da curva característica aplicadas a solos brasileiros*. In: 4º Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados, ÑSAT01, Porto Alegre, Anais..., v. 1, p. 76-92.
- GILHAM, R. W. (1987). *Processes of Contaminant Migration in Groundwater*. CSCE-Centennial Symposium on Management of Waste Contamination of Groundwater, volume 28, número 7, páginas 239-269.

- HALLIDAY, D., RESNICK, R. & WALKER, J. . (2012). *Fundamentos da física, volume 2: gravitação, ondas e termodinâmica*. LTC. Rio de Janeiro. 288 p.
- HILLEL, D. (1971). *Soil and water: Physical principles and processes*. New York: Academic Press, INC, 1971. 288p.
- HILLEL, D. (2003). *Introduction to environmental soil physics*. Academic press.
- JAYNES, D. B.; LOGSDON, S. D.; HORTON, R. (1995). *Field Method for Measuring Mobile/ Immobile Water Content and Solute Transfer Rate Coefficient*. Soil Science Society of America Journal, v. 59, p. 352-356.
- KAMRA, S. K., LENNARTZ, B., VAN GENUCHTEN, M. T., & WIDMOSER, P. (2001). *Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns*. Journal of Contaminant Hydrology, 48(3), 189-212.
- KOOKANA, R.S.; SCHULLER, R.D.; AYLMOORE, L.A.G. (1993). *Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions*. Journal of Contaminant Hidrology, v.14, p. 93-115.
- LOPES, M.C.O. (2000). *Disposição Hidráulica de Rejeitos Arenosos e Influência nos Parâmetros de Resistência*. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-068A/2000, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF,157p.
- MALLANTS, D., VAN GENUCHTEN, M. T., SIMÚNEK, J., JACQUES, D., E SEETHARAM, S. (2011). *Leaching of contaminants to groundwater*. In Swartjes, F. A., editor, *Dealing with Contaminated Sites*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- MARAQA, M. A. (2001). *Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media*. Journal of contaminant hydrology, 50(1), 1-19.
- MARINHO, F. A. M. (1997). *Medição de sucção em solos*. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS (ÑSAT'97), 3, 1997, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 1997. vol. 2, p. 373-398.
- MARINHO, F.A.M. (2005). *Os Solos Não Saturados: Aspectos Teóricos, Experimentais e Aplicados*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Estruturas e Fundações, Universidade de São Paulo, São Paulo, 201 p.
- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., & HARRIOTT, P. (2005). *Unit operations of chemical engineering*. Seventh edition. Chemical engineering Series. McGraw-Hill's Science, p. 836-841.
- MILLER, C. T.; GLENN, A. W.; KELLEY, C. T. e TOCCI. (1998). *Robust Solution of Richard's Equation for Nonuniform Porous Media*. Water Resources Research, v. 34, n. 10, p. 2599-2610.

- MILONAS, J. (2006). *Análise do Processo de Reconstituição de Amostras para Caracterização do Comportamento de Barragens de Rejeitos de Minério de Ferro em Aterro Hidráulico*. Dissertação de Mestrado. Publicação G.DM-148/06, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 146 p.
- NARASIMHAN, T. (2004). *Darcy's law and unsaturated flow*. Vadose Zone Journal. Soil Science 829 Society of America, V. 3, p. 1059.
- NIELSEN, D. R.; VAN GENUCHTEN, M. T. E BIGGAR, J. (1986). *Water Flow and Solute Transport Processes in Unsaturated Zone*. Water Resources Research, v.22, n. 9, p. 89S-108S.
- NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J.M.; SELIM, H.M.; Van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. DAVIDSON, J.M.; NIELSEN, D.R. (1984). *On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol*. Water Resources Research, 20(8), 1123-1130.
- OGATA, A. & BANKS, R.B. (1961). *A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media*. U.S. Geological Survey Professional Paper 411-A.
- OGATA, A. (1970). *Theory of Dispersion in a Granular Medium*. U.S. Geological Survey Professional Paper 411-I.
- OTÁLVARO, I. (2009). *Comportamento Hidromecânico de um Solo Tropical Compactado*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-082/13, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 122 p.
- PASSOS, N. C. (2009). *Barragem de Rejeito: Avaliação dos Parâmetros Geotécnicos de Rejeito de Minério de Ferro utilizando Ensaios de Campos—Um Estudo de Caso*. Trabalho de Conclusão de curso—Departamento de Construção Civil, do setor de Tecnologia, da Universidade do Pará.
- PEREIRA, J.H.F. (1996). *Numerical Analysis of the Mechanical Behavior of Collapsing Earth Dams During First Reservoir Filling*. PhD Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 449 p.
- PERKINS, T.K. & JOHNSON, O.C. (1963). *A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media*. Society of petroleum engineers journal, 3:70-84.
- PRESOTTI, E.S. (s.d.). *Influencia do teor de ferro nos parâmetros de resistencia de um rejeito*. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Progama de Pós Graduação do Departamento de Engenharia Civil, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 153p.
- RAO, P. S. C. (1974). *Pore-Geometry Effects on Solute Dispersion in Aggregated Soils and Evaluation of a Predictive*. Ph.D. dissertation, University of Hawaii.
- RIBEIRO, L. (2000). *Simulação Física do Processo de Formação dos Aterros Hidráulicos Aplicado a Barragens de Rejeitos*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-005A/00,

- Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 235 p.
- RIBEIRO, L. F., ASSIS, A., & ESPÓSITO, T. J. (1998). *Efeito das Variáveis de Deposição Hidráulica no Comportamento Geotécnico de Barragens de Rejeito*. In XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, COBRAMSEG, ABMS, Brasília, DF (pp. 1869-1876).
- RICE, R. C., BOWMAN, R. S., & JAYNES, D. B. (1986). *Percolation of water below an irrigated field*. Soil Science Society of America Journal, 50(4), 855-859.
- RICHARDS, L.A. (1931). *Capillary conduction of liquids through porous mediums*. Physics 1 (5): 318–333.
- RODRÍGUEZ PACHECO, R. L. (2002). *Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico*. Tesis Doctoral Universidad Politecnica de Cataluña, 461p.
- ROHM, S. A. (2004). *Solos não saturados – monografia geotécnica nº4*. São Carlos: EESC/USP, Departamento de Geotecnia, 2004, 135p.
- ROWE, R. K., QUIGLEY, R.M. & BOOKER, J. R. (1995). *Clayey Barrier System for Waste Disposal Facilities*. ed. FN SPON, 390 p.
- RUSSO, F. M. (2007). *Comportamento de Barragens de Rejeito Construídas por Aterro Hidráulico: Caracterização Laboratorial e Simulação Numérica do Processo Construtivo*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-044/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental Universidade de Brasília, Brasília, DF, 292 p.
- SAMARASINGHE, A.M., HUANG, J.H.F., DRNEVICH, V.P.M. (1982). *Permeability and consolidation of normally consolidated soils*. Journal of Geotechnical Engineering Division Proceedings of ASCE 108 (6), 835–850.
- SÁNCHEZ, L.E. (1995). *Manejo de Resíduos Sólidos en Minería*. II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental, UNESCO, vol.1, pp.239-250.
- SANTOS, A. (2004). *Influência do Teor de Ferro na Condutividade Hidráulica Saturada de um Rejeito de Minério de Ferro*. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, Programa de Pós Graduação do Departamento de Engenharia Civil, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 188p.
- SCHLINDWEIN, S. L. (1998). *Parametrização do transporte dispersivo de solutos em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte em modelagem*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, p. 173-179.
- SCHLINDWEIN, S. L. (1998). *Parametrização do transporte dispersivo de solutos em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte em modelagem*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, p. 173-179.

- SCHULIN, R.; WIERENGA, P. J.; FLÜHER, H.; LEUENBER. (1987). *Solute transport through a stony soil*. Soil Science Society of America Journal, v. 51, p. 36-42.
- SELIM, H. M., & AMACHER, M. C. (1996). *Reactivity and transport of heavy metals in soils*. CRC Press.
- SHACKELFORD, C. D. (1993). *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. Chapman & Hall. Inc., London, UK, Cap.
- SHACKELFORD, C.D. & REDMOND, P.L. (1995). *Solute Breakthrough Curves for Processed Kaolin at Low Flow Rates*. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE, 121(1): 17- 32.
- SHACKELFORD, C.D. (1994). *Critical Concepts for Column Testing*. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 120(10): 1804-1828.
- SHEPARD, T. A. & CHERRY, J. A. (1980). *Contaminant Migration in Seepage from Uranium Mill Tailings Impoundments, an Overview*. Proceedings of the Third Symposium on Uranium Mill Tailings Management, Colorado State University.
- SILVA, M. T. (2009). *Metodologia para Determinação de Parâmetros para Solos Não Saturados Utilizando Ensaios com Umidade Conhecida*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 109p.
- ŠIMŮNEK, J., & VAN GENUCHTEN, M. T. (2008). *Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS*. Vadose Zone Journal, 7(2), 782-797.
- ŠIMŮNEK, J., JARVIS, N. J., VAN GENUCHTEN, M. T., & GÄRDENÄS, A. (2003). *Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone*. Journal of Hydrology, 272(1), 14-35.
- SMITH, G.N.; SMITH, I.G.N. . (1998). *Elements of soils mechanics*. 7th ed. London, Ed.Blackwell science, 494p.
- SOARES, R. M. C. (2005). *Resistência ao cisalhamento de um solo coluvionar não saturado do Rio de Janeiro*. RJ. Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio, 196p.
- SOSA, E.R. (2016). *Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental*. Tese de Doutorado em Geotecnia. Publicação: G.TD-123/16. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 170p.
- SRIDHARAN, A., & NAGARAJ, H. B. (2005). *Hydraulic conductivity of remolded fine-grained soils versus index properties*. Geotechnical & Geological Engineering, 23(1), 43-60.

- TINJUM, J.M.; BENSON, C.H.; BLOTZ, L.R. (1997). *Soil-water characteristic curves for compacted clays*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, v. 123 n. 11, p. 1060-1069.
- TORIDE, N., LEIJ, F. J., & VAN GENUCHTEN, M. T. (1993). *A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production*. Water Resources Research, 29(7), 2167-2182.
- TORIDE, N., LEIJ, F. J., & VAN GENUCHTEN, M. T. (1995). *The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or filed tracer experiments*. Riverside: US Salinity Laboratory.
- VAN DER PERK, M. (2007). *Soil and Water Contamination: From Molecular To Catchment Scale*. Ed, Taylor & Francis, London, UK, 171-214 p.
- VAN GENUCHTEN, M. T., & ALVES, W. J. (1982). *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation (No. 157268)*. United States Department of Agriculture, Economic Research Service.
- VAN GENUCHTEN, M. T., & DALTON, F. N. (1986). *Models for simulating salt movement in aggregated field soils*. Geoderma, 38(1), 165-183.
- VAN GENUCHTEN, M. T., & WAGENET, R. J. (1989). *Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions*. Soil Science Society of America Journal, 53(5), 1303-1310.
- VAN GENUCHTEN, M. T., NAVEIRA-COTTA C., SKAGGS T.H., RAOOF A., AND PONTEDEIRO E.M. (s.d.). *The use of numerical flow and transport models in environmental analyses, in Application of Soil Physics in Environmental Analyses. Measuring, Modelling and Data Integration*, edited by W. G. Teixeira et al., pp. 349–376, Springer, Cham, Switzerland.
- VAN GENUCHTEN, M. T., PONTEDEIRO, E. M., E COTTA, R.M. (2009). *Modeling nonequilibrium contaminant transport processes in soils and groundwater*. In International Symposium on Convective Heat and Mass Transfer in Sustainable Energy, Tunisia.
- VAN GENUCHTEN, M. T., WIERENGA, P. J., & KLUTE, A. (1986). *Solute dispersion coefficients and retardation factors*. Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods, 1025-1054.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. & PARKER, J.C. (1984). *Boundary Conditions for Displacement Experiments Through Short Laboratory Soil Columns*. Soil science society of American journal. 48: 703-708.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. & WIERENGA, P. J. (1976). *Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions*. Soil Science Society of America Journal, v. 40, p. 473-480.

- VAN GENUCHTEN, M.Th. (1980). *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Science Society of America Journal 44 (5): 892–898.
- VANAPALLI, S.K.; FREDLUND, D.G.; PUFAHL, D.E. (1999). *The influence of soil structure and stress history on the soil-water characteristic of a compacted till*. Géotechnique, v.49 n.2 abril, p. 143-159.
- VICK, S. G. (1983). *Planning, design and analysis of tailing dams*. John Wiley & Sons, New York, USA, 369 P.
- WAGENET, R. J., & RAO, P. S. C. (1990). *Modeling pesticide fate in soils*. Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling., 351-399.
- ZHENG, C. B. (1995). *Applied Contaminant Transport Modeling, Theory and Practice*. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.