

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

**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
SOLOS TROPICAIS LATERÍTICOS: ABORDAGEM COM
CÁLCULO FRACIONÁRIO**

ALUNO: RICARDO MENDONÇA DE MORAES

**ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE,
D.Sc.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA

PUBLICAÇÃO: G.MD 222/2013

BRASÍLIA / DF: ABRIL/2013

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**TRANSPORTE DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
SOLOS TROPICAIS LATERÍTIOS: ABORDAGEM COM
CÁLCULO FRACIONÁRIO**

RICARDO MENDONÇA DE MORAES

**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, D.Sc. (UnB)
(ORIENTADOR)**

**PROF. NEWTON MOREIRA DE SOUZA, D.Sc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)**

**PROF. SILVIO CRESTANA, D.Sc. (Embrapa Instrumentação/USP-São Carlos)
(EXAMINADOR EXTERNO)**

DATA: BRASÍLIA/DF, 26 de ABRIL de 2013.

FICHA CATALOGRÁFICA

MORAES, RICARDO MENDONÇA DE

Transporte De Contaminantes Inorgânicos Em Solos Tropicais Lateríticos:

Abordagem Com Cálculo Fracionário [Distrito Federal] 2013

xviii, 120 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2013)

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1. Advecção–Dispersão fracionária-Reação 2. Cálculo Fracionário

3. Voo de Lévy

4. Solos lateríticos

I. ENC/FT/UnB

II. Mestre

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Moraes, R. M., (2013). Transporte De Contaminantes Inorgânicos Em Solos Tropicais Lateríticos: Abordagem Com Cálculo Fracionário. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-222/2013, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 120 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Ricardo Mendonça de Moraes

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: Transporte De Contaminantes Inorgânicos Em Solos Tropicais Lateríticos: Abordagem Com Cálculo Fracionário

GRAU / ANO: Mestre / 2013

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.

Ricardo Mendonça de Moraes

ricardo_m_moraes@hotmail.com

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade e bênçãos que me concede.

A meus pais e irmã e família por todo amor, apoio e ajuda que têm me proporcionado ao longo de minha vida.

Ao meu professor e orientador André Brasil pela sua disponibilidade, auxílio e amizade.

Aos meus amigos e colegas de mestrado, e minha namorada pela convivência e atenção.

"The most incomprehensible thing about the world is that it is comprehensible." – Albert Einstein.

OBRIGADO.

RESUMO

O modelo matemático de transporte de contaminantes em meio poroso trata da simulação do processo de contaminação das águas subterrâneas. O modelo simula a movimentação de uma pluma de partículas de contaminantes, chamada de soluto, que se encontra dissolvida em solução aquosa, chamada de solvente, e calcula a concentração e localização da pluma de contaminação após certo tempo. A movimentação das partículas dissolvidas no meio poroso se dá por três fenômenos que ocorrem de forma simultânea, a advecção, que trata da movimentação das partículas pelo próprio fluxo do líquido solvente, a dispersão hidrodinâmica, que causa o espalhamento das partículas e finalmente os fenômenos de interação entre o contaminante e o meio poroso. O modelo comumente usado para simular o transporte de contaminantes é o modelo clássico fundamentado na ADE (*advection-dispersion equation*), a qual adota em seu cálculo uma homogeneidade local, que cria dependência do coeficiente de dispersão com a escala. É sabido que ADE não é capaz de simular de forma satisfatória curvas de chegada mais complexas observadas em ensaios laboratoriais e, adicionalmente, a dispersão que ADE simula é fundamentada na movimentação aleatória descrita pelo movimento Browniano. Neste trabalho é analisada a derivação e aplicação de um modelo de transporte de contaminantes mais completo fundamentado na FADE (*fractional advection-dispersion equation*), onde a ADE é um caso específico. A FADE é fundamentada no cálculo fracionário, e adota no termo da dispersão, ao invés de uma derivada de segunda ordem, uma derivada de ordem fracionária α , com valor racional entre o intervalo de um a dois. A adição do cálculo fracionário no modelo, inclui no índice de derivação uma representação de quão complexo ou heterogêneo é o meio em questão, criando um modelo que simula curvas de chegada com inclinação de cauda maior, e que prediz com maior precisão o transporte em escalas maiores, com um coeficiente de dispersão único. Nesta dissertação, o uso de um modelo fundamentado na FADE é comparado com o modelo clássico fundamentado na ADE, e analisado através de quatro etapas, a calibração ou ajuste dos modelos a casos reais de ensaios laboratoriais feitos com argilas lateríticas brasileiras, o estudo do efeito do aumento da escala de estudo nos modelos, a capacidade do modelo clássico em reproduzir os resultados encontrados com a FADE, e finalmente uma análise probabilística de sensibilidade do modelo fracionário.

ABSTRACT

The Mathematical model of contaminant transport in porous media is used to simulate groundwater contamination. The model simulates the movement of a plume of contaminant particles, called solute, which is dissolved in aqueous solution, called the solvent, and calculates the concentration and location of the plume of contamination after a certain time. The movement of dissolved particles in porous medium takes place in the form of three simultaneously occurring phenomena, advection, which deals with the movement of the particles by the flow of the liquid solvent, the hydrodynamic dispersion, which causes the scattering of particles and finally the interaction phenomena between the contaminant and the porous medium. The model commonly used to simulate the contaminant transport is based on the classical ADE (advection-dispersion equation), which adopts in its calculus a local homogeneity, creating a dependence of the dispersion coefficient with scale. It is known that the ADE is not able to satisfactorily simulate more complex breakthrough curves observed in laboratory tests, and additionally, the ADE simulates a dispersion that is described by the random process of Brownian motion. This dissertation analyzes the derivation and application of a model of contaminant transport based on a more complete FADE (fractional advection-dispersion equation), in which the ADE is a specific case. The FADE is based on the fractional calculus, and uses on the dispersion term, instead of a second-order derivative, a derivative of fractional order α , with rational value between the range of one to two. The addition of fractional calculus in the contaminant model includes in the index derivation, a representation of how complex or heterogeneous the medium in question is, creating a model that simulates breakthrough curves that are heavy-tailed, and more accurately predicts the transport at larger scales, with a constant dispersion coefficient. In this dissertation, the use of a model based on the FADE is compared with the classical model based on the ADE, and analyzed in four steps, the calibration or adjustment of the models to real cases of laboratory tests made with Brazilian lateritic clays, the study of the effect of increasing the scale of study in both models, the ability of the classical model to reproduce the results with the FADE, and finally a probabilistic sensibility analysis of the fractional model.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	3
2	TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO.....	5
2.1	MECANISMOS FÍSICOS.....	5
2.1.1	Advecção.....	5
2.1.2	Dispersão Hidrodinâmica.....	6
2.2	MECANISMOS DE INTERAÇÃO SOLO-CONTAMINANTE.....	9
2.2.1	Sorção e Dessorção.....	10
3	PARADIGMA CLÁSSICO VERSUS PARADIGMA FRACIONÁRIO.....	13
3.1	O MODELO CLÁSSICO.....	13
3.1.1	Derivação da ADE (Advection-Dispersion Equation).....	13
3.1.2	Física Estatística.....	18
3.1.3	Características do Modelo Clássico.....	25
3.2	O MODELO FRACIONÁRIO.....	26
3.2.1	O Teorema do Limite Central Generalizado e a Distribuição Estável.....	26
3.2.2	Cálculo Fracionário.....	36
3.2.3	Derivação da FADE (Fractional Advection-Dispersion Equation).....	45
3.2.4	Modelo Reativo.....	52
4	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	55
4.1	MATERIAIS.....	55
4.2	METODOLOGIA.....	62
4.2.1	Calibração do Modelo.....	62
4.2.2	Efeito da Escala.....	64
4.2.3	Capacidade de Simulação do Modelo Clássico.....	65

4.2.4	Análise Probabilística de Sensibilidade	65
5	RESULTADOS	68
5.1	CALIBRAÇÃO DO MODELO	68
5.1.1	Apresentação dos Resultados	68
5.1.2	Validação da metodologia	77
5.1.3	Discussão dos Resultados	78
5.2	EFEITO DA ESCALA	82
5.2.1	Apresentação dos Resultados	82
5.2.2	Discussão dos Resultados	86
5.3	CAPACIDADE DE SIMULAÇÃO DO MODELO CLÁSSICO	87
5.3.1	Apresentação dos Resultados	87
5.3.2	Discussão dos Resultados	87
5.4	ANÁLISE PROBABILÍSTICA DE SENSIBILIDADE	90
5.4.1	Apresentação dos resultados	90
5.4.2	Discussão dos Resultados	95
6	CONCLUSÕES	97
6.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	99
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Contaminação e o transporte de contaminantes pelo solo.....	1
Figura 2.1 - O mecanismo de advecção, com a propagação do contaminante diluído no fluido na direção de fluxo e com concentração constante.	6
Figura 2.2 - O mecanismo da dispersão hidrodinâmica, onde a concentração da massa contaminante diminui ao longo do transporte.	7
Figura 2.3 - A dispersão mecânica causada pela diferença de velocidade devido à mudança na área dos canais vazios do solo, que faz com que a solução se disperse.	7
Figura 2.4 - Isoterma Linear.....	12
Figura 3.1 - Volume elementar representativo e as decomposições do fluxo que o atravessa. 14	
Figura 3.2 - Partículas se movimentando entre duas células de comprimento Δx	16
Figura 3.3 - Exemplo de <i>Random walk</i> simétrico com (a) 10 e (b) 20 passos.	20
Figura 3.4 - (a) Movimento Browniano sendo representado por um <i>random walk</i> normalizado, com 1000 passos. Observe a ausência de passos abruptos presentes no <i>random walk</i> da Figura 3.3. (b) O movimento Browniano de um conjunto de 10 partículas, agora com 2000 passos. 23	
Figura 3.5 - Histograma da posição final S_n de 10000 repetições de um <i>random walk</i> normalizado para 2000 passos. Mostra-se a validade da aproximação a uma distribuição normal padrão feita pelo teorema do limite central.....	24
Figura 3.6 - Função de densidade normal correspondente ao movimento Browniano, Equação (3.25), com $v = 0$ e $D = 5 m^2/s$	25
Figura 3.7 - A Distribuição estável calculada através do algoritmo ESTAVEL (Apêndice A). (a) Função de densidade de probabilidade com $\beta = 0, \delta = 0, \gamma = 1$. (b) Função de densidade de probabilidade com $\beta = 0, \delta = 0, \gamma = 1$ plotada em escala logarítmica, observa-se o caráter de cauda longa quando $\alpha < 2$	30
Figura 3.8 – (a) Função de densidade de probabilidade com $\alpha = 0.5, \delta = 0, \gamma = 1$. (b) Função de distribuição acumulada da distribuição estável com $\beta = 0$ e $\delta = 0, \gamma = 1$	31
Figura 3.9 – (a) O Voo de Lévy como o resultado de um <i>random walk</i> normalizado com a probabilidade da distancia andada em cada passo seguindo a distribuição de cauda longa de Cauchy com $\delta = 0$ e $\gamma = 1$, para 2000 passos. (b) O mesmo processo para um conjunto de cinco partículas.....	32

Figura 3.10 - Histograma da posição final S_n , normalizada, de 1000 partículas com distribuição de Cauchy (cauda longa), cada walk com 2000 passos. Mostrando a validade da aproximação a uma distribuição estável (neste caso $\alpha = 1$, Cauchy) padrão feita pelo teorema do limite central generalizado.	34
Figura 3.11 - (a) Função de densidade de probabilidade resultante do voo de Lévy, com $\nu = 0$, $D = 5 m^\alpha / s$, $t = 100s$ e $\beta = 0$ (simétrica). Observa-se a igualdade entre o gráfico com $\alpha = 2$ e o gráfico de $t = 100s$ da Figura 3.6. (b) Função de densidade de probabilidade com $\nu = 0$, $D = 5 m^\alpha / s$, $t = 100s$ e $\alpha = 1.8$	35
Figura 3.12 - O gráfico Log-Log do peso adotado pela derivada de Grünwald–Letnikov a cada ponto i	38
Figura 3.13 - A derivada comum é uma função local e a derivada fracionária é uma função não-local.	39
Figura 3.14 - As derivadas de ordem inteira zero e primeira, e as derivadas de ordem fracionária 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 da função quadrática.	42
Figura 3.15 - Derivadas de ordem inteira da função quadrática.	42
Figura 3.16 - Derivadas de ordem inteira da função $g(x) = x^{2.33}$	43
Figura 3.17 - Derivadas de ordem real 1,33 e 2,33 da função $g(x) = x^{2.33}$	43
Figura 3.18 - Ilustração da definição de divergência de fluxo de soluto em diferentes escalas. Linha sólida representam a suposição de homogeneidade local e divergência de ordem inteira multi-escalar. Linhas pontilhadas representam a suposição de heterogeneidade contínua e a resultante divergência de ordem fracionária (Benson et al., 2000).	45
Figura 3.19 – Função erro $erf(z)$ (linha pontilhada) e função erro fracionária $serf_\alpha(z)$ com $\alpha = 1.5$ (linha sólida).	52
Figura 4.1 - Curva Granulométrica para os solos <i>in-situ</i> (3m) e <i>in-situ</i> (7m) de Carvalho (2001), e o solo compactado de Nascentes (2003) (Díaz-Sánchez, 2011).	56
Figura 4.2 - Curvas de chegada experimentais para o solo <i>in-situ</i> (Carvalho, 2001), (a) amostras A2 e A3 e (b) amostras A4, A5 e A6.	59
Figura 4.3 - Curvas de chegada experimentais para o solo compactado (Nascentes, 2003), amostras CP1, CP2 e CP4.	60
Figura 4.4 – Exemplo de solução da FADE para (a) fonte pontual e para (b) fonte contínua, calculada no software Wolfram Mathematica ® com a função <i>StableDistribution</i> . Ambas as soluções para valores de $\nu = 0,8 m/s$, $D_H^\alpha = 0,07 m^\alpha / s$ e $\alpha = 1,8$ (Valores aleatórios).	63

Figura 5.1 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo <i>in-situ</i> , amostra 2, retirada na profundidade de 3 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	71
Figura 5.2 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo <i>in-situ</i> , amostra 3, retirada na profundidade de 3 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	72
Figura 5.3 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo <i>in-situ</i> , amostra 4, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	73
Figura 5.4 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo <i>in-situ</i> , amostra 5, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	74
Figura 5.5 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo <i>in-situ</i> , amostra 6, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	75
Figura 5.6 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo compactado, para os metais (a) cádmio, (b) cádmio (ampliado), (c) zinco, (d) manganês. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	76
Figura 5.7 - Simulação do efeito da escala utilizando os valores calibrados com o solo <i>in-situ</i> para 0,1m e simulação para as profundidades de 0,5m e 1m. Metais de (a) cádmio, (b) chumbo, (c) zinco, (d) cobre. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.	84
Figura 5.8 - Simulação do efeito da escala utilizando os valores calibrados com o solo compactado para 0,1m e simulação para as profundidades de 0,5m e 1m. Metais de (a) cádmio, (b) zinco e (c) manganês. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.....	85
Figura 5.9 - Modelo clássico calibrado para ajustar as curvas criadas com modelo fracionário para o solo <i>in-situ</i> , com os contaminantes (a) cobre (amostra A2), (b) zinco (amostra A3) e (c) cobre (amostra A4), para as profundidades de 0,1, 0,4, 0,9 e 1,6 metros. (Linha solidada) FADE, (Linha pontilhada) ADE.	89
Figura 5.10 – Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo <i>in-situ</i> , amostras retiradas a 3m. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.....	92
Figura 5.11 - Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo <i>in-situ</i> , amostras retiradas a 7m. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância	

da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.....	93
Figura 5.12 - Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo compactado. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.	94
Figura A.1 - Exemplo do arquivo em Excel ® importado pelo algoritmo CALIBRACAO..	120
Figura A.2 - Exemplo do arquivo em Excel ® importado pelo algoritmo ESCALA.	120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Granulometria e limites de consistência e a classificação unificada dos solos....	55
Tabela 4.2 - Peso específico natural (kg/m^3), peso específico seco (kg/m^3), peso específico seco máximo (kg/m^3) e porosidade (natural\compactado).....	56
Tabela 4.3 - Umidade ótima, Condutividade hidráulica (m/dia), índice de vazios (natural\compactado) e grau de saturação.	56
Tabela 4.4 - Concentrações utilizadas por Carvalho (2001) e Nascentes (2003).....	57
Tabela 4.5 - Parâmetros de transporte encontrados por Nascentes (2003).....	60
Tabela 4.6 - Parâmetros de transporte encontrado por Carvalho (2001), para os íons de cádmio e Cobre.	60
Tabela 4.7 - Parâmetros de transporte encontrado por Carvalho (2001), para os íons de chumbo e zinco.....	61
Tabela 5.1 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal cádmio, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.....	69
Tabela 5.2 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal cobre, com o respectivo erro de ajuste do MMQ... ..	69
Tabela 5.3 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal chumbo, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.	69
Tabela 5.4 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal zinco, com o respectivo erro de ajuste do MMQ... ..	70
Tabela 5.5 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Nascentes (2003), com o respectivo erro de ajuste do MMQ.....	70
Tabela 5.6 - Comparação entre os parâmetros do modelo clássico ajustados pela metodologia deste trabalho e os parâmetros apresentados por Díaz-Sanchez (2011), para os pontos experimentais de Carvalho (2001).	78
Tabela 5.7 - Comparação entre os parâmetros do modelo clássico ajustados pela metodologia deste trabalho e os parâmetros apresentados por Díaz-Sanchez (2011), para os pontos experimentais de Nascentes (2003).....	78

Tabela 5.8 - Comparação relativa entre os resultados do processo de calibração dos modelos fracionário e clássico, em ordem crescente de parâmetro α , para os dados experimentais de Nascentes (2001).	79
Tabela 5.9 - Comparação relativa entre os resultados do processo de calibração dos modelos fracionário e clássico, em ordem crescente de parâmetro α , para os dados experimentais de Carvalho (2001).	79
Tabela 5.10 - Valores calibrados das amostras de cádmio, chumbo, zinco e cobre de Carvalho (2001), em ordem crescente de α , utilizados na simulação do efeito da escala.	82
Tabela 5.11 - Valores calibrados das amostras de cádmio, zinco e manganês de Nascentes (2003), em ordem crescente de α , utilizados na simulação do efeito da escala.	83
Tabela 5.12 - Valores dos parâmetros calibrados com os dados de Carvalho (2001), escolhidos para a análise de capacidade de simulação do modelo clássico.	88
Tabela 5.13 - Parâmetros calibrados com o modelo clássico para as curvas de chegada simuladas com o modelo fracionário.	88
Tabela 5.14 – Propriedades estatísticas dos parâmetros calibrados adotadas na análise de sensibilidade.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ADE	Equação Advectiva-Dispersiva (Advection-Dispersion Equation)
CH	argila de alta plasticidade (Clay of High plasticity)
EPA	agência de proteção ambiental (Environment Protection Agency)
FADE	Equação advectiva-dispersiva fracionária (<i>Fractional Advection-Dispersion Equation</i>)
FOSM	<i>First Order Second Moment</i>
iid	independente e identicamente distribuída
IP	índice de plasticidade
LL	limite de liquidez
LP	limite de plasticidade
MH	silte de alta plasticidade (Silt of High plasticity)
USCS	classificação unificada dos solos (Unified Soil Classification System)

LETRAS ARÁBICAS

A	área da seção transversal
c	concentração
(c/c_0)	concentração relativa
D^*	coeficiente de difusão molecular
D_0	coeficiente de difusão molecular aquoso
D_H	coeficiente de dispersão hidrodinâmica
D_m	coeficiente de dispersão mecânica
${}_a D_x^q$	derivação de ordem q nos limites a até x
D_H^α	coeficiente de dispersão fracionário
e	índice de vazios
$E(x)$	expectância de x

F	fluxo
$f(x)$	função de densidade probabilística
$F(x)$	função de probabilidade acumulada
$\hat{g}(x)$	transformada de Fourier da função $g(x)$
h	carga hidráulica
${}_a I_x^q$	integração de ordem q nos limites a até x
k	condutividade hidráulica
K_d	coeficiente de distribuição
l	distância em linha reta
L	largura (da amostra, do corpo de prova)
l_e	distância efetiva
M	massa de soluto
n	porosidade
n_e	porosidade efetiva
$N(0,1)$	distribuição normal padronizada
R	fator de retardo
S	massa de soluto adsorvida pela massa de solo
S_n	posição final em um <i>random walk</i>
S_r	grau de saturação
$S(\alpha, \beta, \delta, \gamma)$	distribuição estável
t	tempo
T	relação entre volume do efluente e volume de poros
v	velocidade linear média de fluxo
V_{ef}	volume do efluente
V_p	volume de poros
$VAR(x)$	variância de x
W_{op}	umidade ótima

x	espaço
X_i	i-ésima variável aleatória

LETRAS GREGAS

α	índice de estabilidade, índice de derivação
α_l	coeficiente de dispersividade longitudinal
β	parâmetro de assimetria
χ_i	variáveis independentes
δ	parâmetro de localização
Δt	incremento de tempo
Δv	volume infinitesimal representativo
Δx	incremento de espaço
γ	parâmetro de escala
$\Gamma(x)$	função gama
$\phi(u)$	função característica
$\varphi(\Delta x)$	erro de aproximação da série de Taylor
μ	média
ρ_d	peso específico seco do solo
$\rho_{d\max}$	peso específico seco máximo do solo
ρ_s	peso específico natural do solo
σ^2, σ	variância, desvio padrão
τ	tortuosidade

ELEMENTOS QUÍMICOS

Cd^{2+}	Cádmio
Cr^{3+}	Crômio
Cu^{2+}	Cobre
Mn^{2+}	Manganês
Pb^{2+}	Chumbo

Zn²⁺

Zinco

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A água, essencial para a vida, muitas vezes não é reconhecida como um recurso precioso. A contaminação das águas, principalmente a subterrânea, ameaça o bem estar da população. Esta contaminação tem sido devida aos produtos químicos, orgânicos e/ou inorgânicos, resíduos industriais perigosos, lixiviados de aterros sanitários, vazamentos de óleo, líquidos tóxicos de atividades agrícolas, tais como, fertilizantes, defensivos e, finalmente, resíduos radioativos em depósitos localizados em formações geológicas profundas (Figura 1.1). Este tipo de problema afeta países industrializados, e cada vez mais países em desenvolvimento também (Bear & Cheng, 2010).

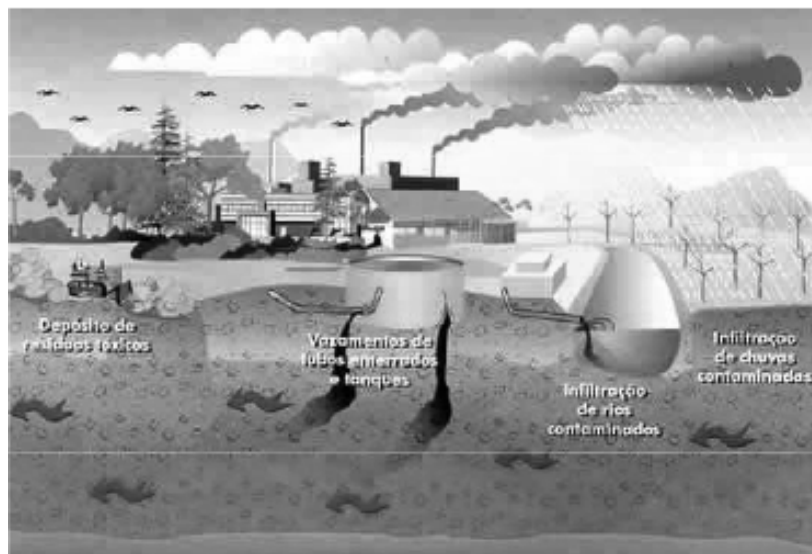


Figura 1.1 - Contaminação e o transporte de contaminantes pelo solo.

O fenômeno de contaminação, de forma mais específica, inicia-se quando soluções líquidas tóxicas dissolvidas na água são derramadas sobre a superfície ou no interior do solo deliberadamente ou por acidente. Uma vez derramado, o contaminante líquido percola o solo através da zona vadosa (zona não-saturada). Vários processos biológicos e químicos ocorrem ao longo do caminho até alcançar o aquífero subjacente. Ao alcançar o aquífero, o

contaminante é transportado pela água para os pontos de afloramento (rios, lagos ou poços de bombeamento). Durante o processo ocorre uma transformação no contaminante que geralmente se reflete na mudança da concentração das espécies químicas dissolvidas devido a reações químicas e transferências de interfaces, como a dissolução da matriz sólida (Bear & Cheng, 2010).

Assim, é necessário o entendimento do comportamento da movimentação das espécies químicas de contaminantes pelo solo, chamado de transporte de contaminantes. Berkowitz et al. (2008) explicam que a elaboração e a aplicação de modelos matemáticos para simular o transporte de contaminantes são desenvolvidas pelas seguintes razões:

- Prever o tempo de viagem das espécies de contaminantes nos sistemas hídricos superficiais ou nas águas subterrâneas quando ocorrem as calamidades.
- Avaliar o passado, presente e futuro da exposição humana frente aos fenômenos de contaminação.
- Predizer as condições futuras em diversos estágios de mudanças ambientais e estabelecer estratégias de gestão e avaliar a eficácia destes.
- Reduzir os custos de extração de água do solo e controlar a qualidade desta mediante a utilização de modelos de predição mais baratos.
- Melhorar a compreensão dos mecanismos que controlam a dispersão e conhecer o destino dos produtos químicos no meio ambiente mediante a quantificação de suas reações e movimentação.

Em princípio, a estrutura de um modelo de transporte de contaminante é a mesma de um modelo de fluxo. A principal diferença reside no fato de que, em um modelo de fluxo, a quantidade transportada é a massa da fase líquida e, em um modelo de transporte, a quantidade transportada é a massa de espécies químicas contaminantes presentes na fase líquida. No primeiro caso, a quantidade medida é a densidade do líquido, enquanto que no segundo caso a quantidade é a concentração de espécies químicas (Bear & Cheng, 2010).

1.1 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral, simular o movimento de águas e contaminantes inorgânicos em aquíferos considerando que o mesmo possui um comportamento

extremamente complexo em relação ao transporte dessas substâncias. Assim, para atender este objetivo geral serão desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- Simular de forma mais real o fenômeno do transporte de contaminantes em meios heterogêneos por meio da programação de uma ferramenta matemática fundamentada no cálculo fracionário.
- Analisar e avaliar o comportamento e transporte dos solutos caracterizados quando interagem com os solos tropicais lateríticos, especificamente os resultados obtidos com os ensaios laboratoriais dos trabalhos de Carvalho (2001) e Nascentes (2003).
- Comparar os resultados obtidos por meio do modelo fracionário proposto com os do modelo clássico de transporte de contaminantes, o modelo unidimensional advectivo-dispersivo-reativo proposto por Ogata & Banks (1961) analisado na dissertação de mestrado de Díaz-Sánchez (2011).

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos, onde no primeiro capítulo é feita uma introdução ao transporte de contaminantes, demonstra-se sua importância, e descrevem-se também os objetivos da pesquisa.

No capítulo 2 são apresentados os mecanismos de transporte de contaminantes físicos e os mecanismos de interação entre solo e contaminante.

No capítulo 3 é feita a revisão bibliográfica do modelo matemático de transporte de contaminantes fundamentado no cálculo fracionário e no cálculo Newtoniano, mostram-se derivações matemáticas, leis estatísticas e funções probabilísticas correspondentes e movimento aleatório representativo da dispersão física de partículas.

No capítulo 4 são descritos os trabalhos e resultados dos ensaios experimentais conduzidos por Carvalho (2001) e Nascentes (2003), e é descrita a metodologia utilizada nesta pesquisa a fim de alcançar os resultados anteriormente discutidos.

No capítulo 5 são apresentados os resultados encontrados em forma de gráficos e tabelas, e é feita a discussão sobre os mesmos, a fim de apontar as diferenças em relação ao modelo clássico.

E finalmente, no capítulo 6 são descritas as conclusões obtidas pelo autor, assim como apresentadas sugestões para a continuação da pesquisa no tema proposto.

CAPÍTULO 2

2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO

2.1 MECANISMOS FÍSICOS

Os mecanismos físicos de transporte de contaminantes no meio poroso são todos os processos influenciados diretamente por um sistema de fluxo relacionado ao transporte de partículas e de substâncias não reativas. Estes mecanismos físicos, denominados também na literatura como processos hidrodinâmicos, ocorrem na natureza geralmente de forma simultânea, mas para efeito didático podem ser divididos em dois processos básicos: a advecção e a dispersão.

2.1.1 Advecção

A advecção é o mecanismo primário responsável pela movimentação do contaminante no subsolo. A massa contaminante é transportada simplesmente porque a água subterrânea na qual a mesma está dissolvida está sujeita a um sistema de fluxo, que em condições laminar escoar devido à força de gravidade ou devido a pressões externas e é desacelerado pelo atrito interno (viscosidade) e pelo atrito de contato entre água e sedimentos que se deslocam. Assim, um contaminante diluído em uma corrente de água é levado na mesma direção e com a mesma velocidade linear média v de fluxo, sem o espalhamento da massa contaminante, ou com o pico de concentração constante em relação ao tempo t (Figura 2.1). A velocidade linear média é dada pelo quociente entre a velocidade teórica de Darcy e o índice n_e , em uma dimensão:

$$v = -\frac{k}{n_e} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (2.1)$$

onde, k é a condutividade hidráulica do solo, h é a carga hidráulica e n_e representa o volume de poros pelo qual o fluxo acontece dividido pelo volume total, mais comumente aproximado pela porosidade n .

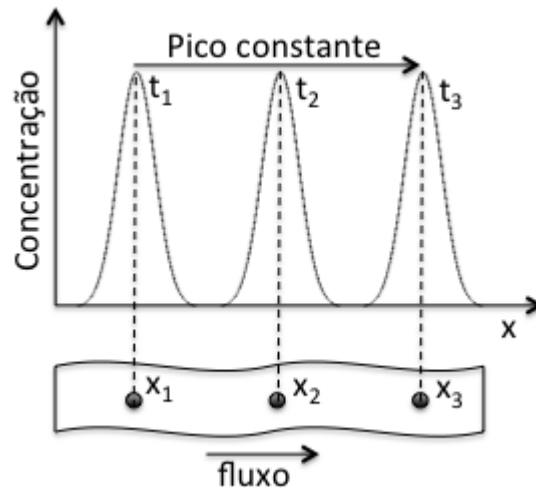


Figura 2.1 - O mecanismo de advecção, com a propagação do contaminante diluído no fluido na direção de fluxo e com concentração constante.

2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão, de forma geral, é um processo transiente e de mistura irreversível, que representa fisicamente a tendência ao espalhamento do contaminante pelos caminhos que ele percorre. As moléculas de contaminante, à medida que são transportadas, tendem a se afastar de sua trajetória principal, algumas com velocidades maiores que as outras, ocasionando assim a diluição da solução, ou diminuição da concentração (Figura 2.2). A dispersão hidrodinâmica, da mesma forma que o próprio mecanismo físico de transporte, pode ser dividida teoricamente em duas parcelas para o melhor entendimento do fenômeno, a dispersão mecânica D_m , como consequência da heterogeneidade da velocidade no interior do sistema, e difusão molecular D^* , devido a diferentes gradientes de concentração. Assim, a somatória destas parcelas expressa o coeficiente de dispersão hidrodinâmica unidimensional ou simplesmente coeficiente de dispersão D_H :

$$D_H = D_m + D^* \quad (2.2)$$

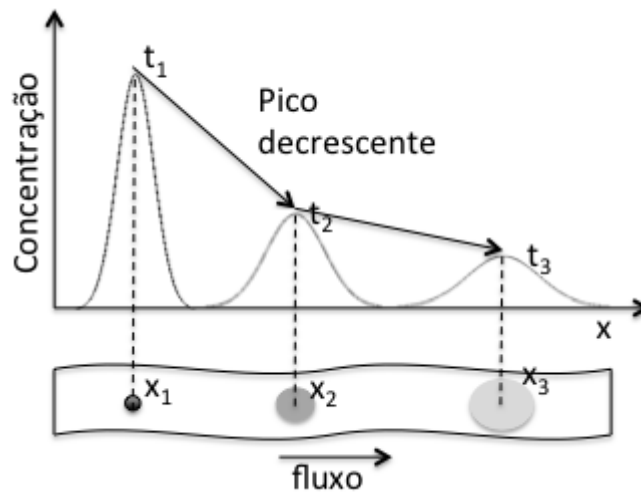


Figura 2.2 - O mecanismo da dispersão hidrodinâmica, onde a concentração da massa contaminante diminui ao longo do transporte.

2.1.2.1 Dispersão Mecânica

Este mecanismo acontece predominantemente na escala macroscópica e está associado à movimentação mecânica dos solutos. O mecanismo ocorre juntamente a advecção, ou seja, precisa de velocidade de fluxo para existir, e consiste no processo de dispersão do soluto causado pela variação da velocidade no transporte do soluto diluído no fluido pelo meio. Esta variação é causada pelas diferentes áreas dos vazios do solo, por onde o transporte acontece, as quais criam canais de percolação tortuosos para a movimentação do soluto, resultando em um campo de velocidades de percolação heterogêneo, o qual gera a dispersão aleatória das partículas de contaminantes (Figura 2.3).

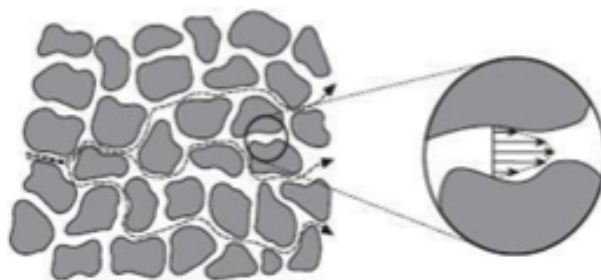


Figura 2.3 - A dispersão mecânica causada pela diferença de velocidade devido à mudança na área dos canais vazios do solo, que faz com que a solução se disperse.

Geralmente, o coeficiente de dispersão mecânica D_m é representado utilizando a velocidade média de percolação do fluido que atravessa os espaços vazios do meio poroso, em uma dimensão:

$$D_m = v \cdot \alpha_l \quad (2.3)$$

onde, α_l é o coeficiente de dispersividade $[L]$, dependente da escala de estudo, que representa o nível ou grau de espalhamento que acontece no determinado meio poroso.

2.1.2.2 Difusão Molecular

A difusão molecular é um processo que ocorre na escala microscópica, resultante da movimentação aleatória das moléculas do soluto no interior da fase líquida. O processo de difusão segue a Lei de Fick que relaciona o fluxo por difusão molecular ao gradiente de concentração através do coeficiente de difusão molecular D^* . Assim, a dispersão por difusão molecular é diretamente proporcional ao gradiente de concentração, e não dependente da velocidade de percolação, de modo que uma partícula de contaminante presente em um fluido, estando a mesma em movimento ou apenas em suspensão, irá se deslocar de um ponto de maior concentração a um ponto de menor concentração.

O coeficiente de difusão molecular D^* é dado pela seguinte expressão:

$$D^* = \tau \cdot D_0 \quad (2.4)$$

onde, D_0 é o coeficiente de difusão molecular $[L^2/T]$ do contaminante medido em solução aquosa e τ é fator de tortuosidade, que varia de 0,2 a 0,4 para solos argilosos compactados, representado por:

$$\tau = \left(\frac{l}{l_e} \right)^2 \quad (2.5)$$

onde, l é a distância em uma escala macroscópica definida pela trajetória reta entre dois pontos de uma linha de fluxo e l_e é a distância real em uma escala microscópica, ou seja, a distância efetiva de transporte entre esses dois pontos. Para $l_e > l$, ou $\tau < 1$, $D^* < D_0$, ou seja, o transporte de contaminantes devido à difusão molecular no meio poroso é menor que o transporte de contaminantes devido à difusão molecular livre em solução aquosa.

Shackelford (1993) explica que 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 diminuição do tamanho das moléculas. Na temperatura ambiente, os coeficientes de difusão molecular da maioria dos produtos químicos estão na ordem de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, o que indica um processo de transporte muito lento.

Na escala macroscópica, em velocidades altas, a dispersão de massa contaminante por dispersão mecânica é muito maior em termos de ordem de grandeza que a dispersão devido à difusão molecular, como consequência dos efeitos do fluxo turbulento. Já para velocidades nulas, o mecanismo de difusão molecular tende a ser o fenômeno dominante. Assim, a velocidade média de percolação determina a importância relativa de cada mecanismo de dispersão que atua no sistema.

2.2 MECANISMOS DE INTERAÇÃO SOLO-CONTAMINANTE

Durante o transporte de contaminantes através do solo, ocorrem interações entre os solutos e os constituintes do solo, que resultam na atenuação ou no retardo do processo de contaminação. Estas interações incluem mecanismos físicos, químicos e biológicos. Os mecanismos de interação química dependem das características químicas dos contaminantes, como por exemplo, sua reatividade, se são orgânicos ou inorgânicos e de seus constituintes, além de depender das características do solo e do pH do sistema (Ritter et al., 1995). O mecanismo biológico ocorre pela presença de micro-organismos existentes no solo, estes

tomam os nutrientes dos contaminantes transformando-os em compostos menos nocivos, sendo que quase sempre, a maior atividade microbiológica acontece na camada superficial do solo, onde existe maior quantidade de matéria orgânica, originada da decomposição de plantas e de animais (Knox et al., 1993). Já os mecanismos físicos são aqueles nos quais acontece a mudança na forma da partícula de contaminante, que conseqüentemente reagirá com a fase sólida, como por exemplo, a hidrólise, reações de oxirredução e dissolução ou precipitação. A maior parte dos mecanismos implica em transferência de massa do soluto da fase líquida para a fase sólida e, em alguns casos, representam o contrário.

Os mecanismos de atenuação ou de retardo podem ser separados segundo Knox et al. (1993) em bióticos e abióticos. Os mecanismos bióticos são aqueles em que atuam os microorganismos existentes no solo. Estes microorganismos tomam os nutrientes dos elementos contaminantes transformando-os em compostos menos nocivos. Quase sempre a maior atividade microbiológica está associada à camada superficial dos solos, onde coexiste a matéria orgânica, originada da decomposição de plantas e de animais. Os mecanismos de atenuação abióticos afetam o transporte de contaminantes por meio de interações destes com a fase sólida do solo (exemplo: sorção, troca iônica) ou por meio da mudança na forma do contaminante, que, conseqüentemente, reagirá com a fase sólida (exemplo: hidrólise, reações de oxi-redução, dissolução/precipitação).

2.2.1 Sorção e Dessorção

Os mecanismos de interação entre o solo e o contaminante, devido à grande variedade de composição dos solos, dos resíduos e das condições físico-químicas dos diferentes solos, acontecem de forma simultânea, tornado extremamente complexa a identificação exata do mecanismo atuante. Logo, usa-se o termo sorção para representar de forma geral o processo no qual há a transferência de massa de soluto, diluído no fluido percolante, para fase sólida, que fica retida no solo, diminuindo a concentração restante do contaminante. Bear & Cheng (2010) definem sorção como o 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.

Berkowitz et al. (2008) explicam também que o fenômeno de sorção é analisado como um mecanismo químico e físico. A 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.

Da mesma forma que a mudança de partículas de contaminantes, da fase líquida para a fase sólida, causa retenção das mesmas na superfície sólida do solo, o caminho inverso também é passível de ocorrer. É chamado de dessorção a transferência ou substituição de íons que se localizam na superfície sólida do solo, sejam por que são produto do próprio processo de formação do solo ou pela percolação de um contaminante anterior, para a solução líquida contaminante que o percola, devido a processos químicos de competição e troca iônica. Este processo causa o aumento da concentração de contaminante na solução pela a presença de novas partículas, provenientes da troca entre íons da solução com íons de contaminante já presente na superfície do solo.

A quantificação do mecanismo de sorção é feita mediante a comparação da concentração de equilíbrio de um composto no adsorvente com a concentração de equilíbrio na solução a uma determinada temperatura. Experimentalmente, é medida pela distribuição do contaminante em um determinado meio poroso através do ensaio de equilíbrio em lote. A análise dos resultados é feita em termos de isotermas, as quais são expressões matemáticas que descrevem a quantidade S de soluto adsorvido $[M/M]$, em função da concentração de soluto c remanescente na solução em equilíbrio $[M/L^3]$, a certa temperatura fixa.

O caso mais simples de relação entre S e c , apesar de não representar de fato o que acontece na prática, é dado pela isoterma linear:

$$S = K_d \cdot c \quad (2.6)$$

onde, K_d é o coeficiente de distribuição $[L^3/M]$ expresso pela inclinação da reta resultante (Figura 2.4).

Vale a pena comentar que para casos mais complexos, onde a isoterma linear, Equação (2.6), não é satisfatória, existem modelos não lineares de relação entre a massa de soluto adsorvido S e a concentração c , como é o caso da isoterma não linear de Freundlich:

$$S = Kc^N \quad (2.7)$$

onde, N é o coeficiente exponencial e K é o coeficiente de partição de Freundlich. E a isoterma não linear de Langmuir:

$$S = \frac{S_m bc}{1 + bc} \quad (2.8)$$

onde, b representa a taxa cinética e S_m a quantidade máxima de soluto adsorvido pelo solo. Para o uso nesta dissertação a isoterma linear é satisfatória.

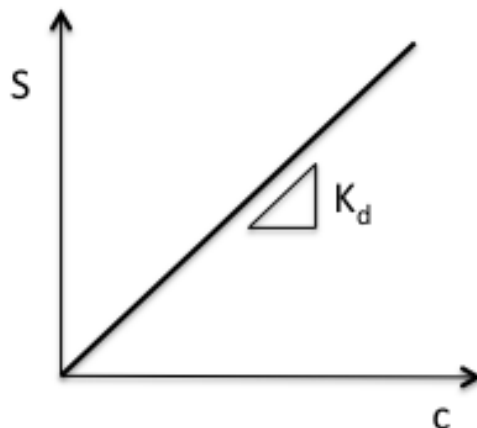


Figura 2.4 - Isotherma Linear.

CAPÍTULO 3

3 PARADIGMA CLÁSSICO VERSUS PARADIGMA FRACIONÁRIO

3.1 O MODELO CLÁSSICO

3.1.1 Derivação da ADE (Advection-Dispersion Equation)

A equação mais conhecida e empregada atualmente para modelar o fenômeno do transporte de contaminantes em solos é a equação advectiva-dispersiva. Denominada neste texto de ADE (*advection-dispersion equation*) com o objetivo de manter a nomenclatura usada nas bibliografias pesquisadas, é dada, em três dimensões, por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v\nabla c + D_H\nabla^2 c \quad (3.1)$$

onde, ∇ é o operador divergente $div \cdot F = \nabla \cdot F = \partial F / \partial x + \partial F / \partial y + \partial F / \partial z$, c é a concentração de soluto [M/L^3], v é a velocidade linear média [L/T], x é o domínio espacial [L], t é o tempo [T] e D_H é o coeficiente de Dispersão hidrodinâmico [L^2/T].

A ADE é derivada admitindo-se as seguintes hipóteses gerais:

- A lei de Darcy é válida e o gradiente de carga hidráulica é o único mecanismo significativo para a geração de fluxo de água e contaminante.
- O meio poroso é homogêneo, isotrópico e saturado.
- Não se consideram mudanças das condições do fluxo no tempo (fluxo estacionário).

Assim, parte-se da equação de continuidade, $-n\partial c/\partial t = div F$, neste caso conservação de massa, onde a diferença de massa que entra e sai de um volume elementar representativo é igual à taxa de variação de massa (Figura 3.1):

$$\begin{aligned}
F_x dydz - (F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx) dydz + F_y dx dz - (F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy) dx dz + \\
+ F_z dy dx - (F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz) dy dx = -n \frac{\partial c}{\partial t} dx dy dz
\end{aligned} \tag{3.2}$$

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} dx dy dz + \frac{\partial F_y}{\partial y} dx dy dz + \frac{\partial F_z}{\partial z} dx dy dz = -n \frac{\partial c}{\partial t} dx dy dz \tag{3.3}$$

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = -n \frac{\partial c}{\partial t} \tag{3.4}$$

onde, n representa a porosidade efetiva do meio (fetter, 1993) e F é o fluxo advectivo-dispersivo de massa por área por tempo.

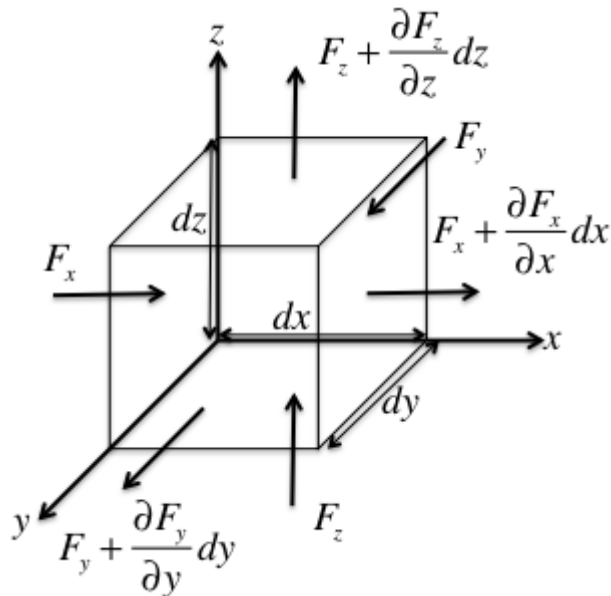


Figura 3.1 - Volume elementar representativo e as decomposições do fluxo que o atravessa.

Se o transporte advectivo $[M]/[T]$ na direção x é dado por $n(v_x c) dA$, e o transporte dispersivo $[M]/[T]$ por $n(D_H \partial c / \partial x) dA$, onde dA é a área transversal elementar perpendicular a direção de fluxo, então o fluxo advectivo-dispersivo $[M]/[T][L^2]$ na direção x , por área é:

$$F_x = v_x n c - n D_H \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.5)$$

Substituindo o fluxo na Equação (3.4), considerando transporte somente na direção x :

$$\frac{\partial}{\partial x} (v_x n c - n D_H \frac{\partial c}{\partial x}) = -n \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.6)$$

Considerando a porosidade n constante, tem-se a ADE em uma dimensão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D_H \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.7)$$

O transporte dispersivo é fundamentado na Lei de Fick, relação constitutiva que pode ser facilmente deduzida conforme o modelo de diferenças finitas apresentado a seguir para a difusão de partículas entre duas células (Schumer et al., 2001) (Figura 3.2):

Seja a concentração em cada célula dada por:

$$c = \frac{M}{\Delta v} \quad (3.8)$$

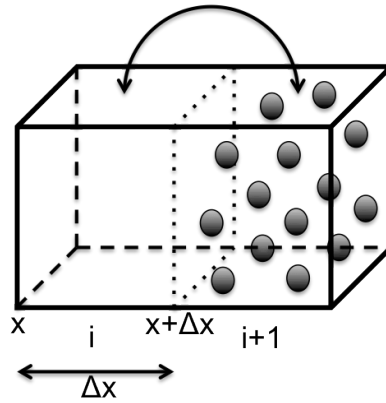


Figura 3.2 - Partículas se movimentando entre duas células de comprimento Δx .

onde, M é a massa de soluto e Δv o volume da célula. A probabilidade de uma partícula da célula i pular para a célula $i+1$ é igual à de uma partícula da célula $i+1$ pular para a célula i . Assim, dado um incremento de tempo Δt , a massa de partículas que vai da esquerda para a direita (fluxo positivo) pode ser dada por:

$$M = \frac{1}{2} c_i \cdot \Delta x \cdot A \quad (3.9)$$

onde, A é a área da seção transversal. De forma semelhante, a massa de partículas que vai da direita para a esquerda (fluxo negativo) é:

$$M = \frac{1}{2} c_{i+1} \cdot \Delta x \cdot A \quad (3.10)$$

Dessa forma, o fluxo resultante de massa ($F = \Delta M / \Delta t$) por área é:

$$F = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} (c_i - c_{i+1}) \quad (3.11)$$

Sabendo que c_i e c_{i+1} equivalem a $c(x,t)$ e $c(x+\Delta x,t)$ respectivamente, e sendo a aproximação da série de Taylor para x em avanço, no tempo t , dada por:

$$c(x+\Delta x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial^n c(x,t)}{\partial x^n} \frac{\Delta x^n}{n!} = c(x,t) + \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Delta x + \varphi(\Delta x) \quad (3.12)$$

Admitindo erro $\varphi(\Delta x)$ nulo, e substituindo na Equação (3.11):

$$F = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} [c(x,t) - c(x,t) - \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Delta x] \quad (3.13)$$

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.14)$$

onde o termo $\Delta x^2/2\Delta t$ corresponde ao coeficiente de dispersão hidrodinâmica D_H . Assim, chega-se na Lei de Fick, relação constitutiva que relaciona o fluxo difusivo de solutos ao gradiente de concentração por meio do coeficiente de dispersão, o sinal negativo indica que o transporte se dá na direção da menor concentração.

Dessa forma, a Lei de Fick compõe o transporte dispersivo apresentado na Equação (3.5) que dá origem a ADE.

Para a solução de equações diferenciais parciais como a ADE, é necessário se definir as condições de contorno de problema, que representam os domínios de fronteira do problema, neste caso, o valor da concentração $c(x,t)$ para os valores de fronteira do espaço x . Como o transporte de contaminantes se trata de um problema transiente, é necessário também se definir a condição inicial, que expressa o valor da variável dependente, neste caso a concentração $c(x,t)$ para o tempo inicial $t=0$.

A ADE, Equação (3.1), com condição inicial do tipo pico pode ser resolvida por meio de transformadas de Fourier. Com a transformada de Fourier de uma função $g(x)$ definida por $\hat{g}(k) = \int e^{-ikx} g(x) dx$, e a transformada do operador divergente $\nabla g(x)$ por $(ik)\hat{g}(k)$, obtém-se:

$$\frac{d\hat{c}}{dx} = -v(ik)\hat{c} + D_H(ik)^2\hat{c} \quad (3.15)$$

com condição inicial $c(x, 0) = 1$, e condição de contorno $\partial c(\pm\infty, t)/\partial x = 0$, a equação diferencial ordinária acima tem solução:

$$\hat{c} = \exp[-v(ik)t + D_H(ik)^2 t] \quad (3.16)$$

cuja transformada inversa é a função de densidade probabilística de uma distribuição normal multivariada, que para uma dimensão se torna a distribuição normal conhecida, com média vt e desvio padrão $\sqrt{2D_H t}$, dada pela expressão:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_H t}} \exp\left[-\frac{(x - vt)^2}{4D_H t}\right] \quad (3.17)$$

3.1.2 Física Estatística

Utilizando agora a abordagem lagrangeana, baseada na física estatística, na qual analisa-se o movimento de uma única partícula que se movimenta pelo espaço, onde o objetivo é, sabendo que o movimento da partícula é aleatório, encontrar a função de distribuição de probabilidade da localização da partícula no espaço em um determinado tempo. Assim, o modelo estocástico do *random walk* (andar do bêbado) é empregado para simular a localização da partícula.

O *random walk* é uma descrição matemática de um caminho formado por vários passos aleatórios consecutivos. Primeiramente utilizado por Karl Pearson em 1905, pode representar, por exemplo, o caminho feito por uma molécula ao atravessar um gás ou líquido, o dinheiro restante de um apostador ao longo de vários jogos, entre outros modelos.

O *random walk* mais simples de se construir é aquele onde o caminho é restrito a uma só dimensão no espaço, e é dado pela sucessão de passos X_i , onde X é uma variável aleatória, independente e identicamente distribuída, ou iid, o que significa dizer que todas as variáveis aleatórias X_i possuem a mesma distribuição de probabilidade e são mutualmente independentes. Assim, a posição final S_n , após n passos, é dada por:

$$S_n = \sum_{i=1}^n X_i \quad (3.18)$$

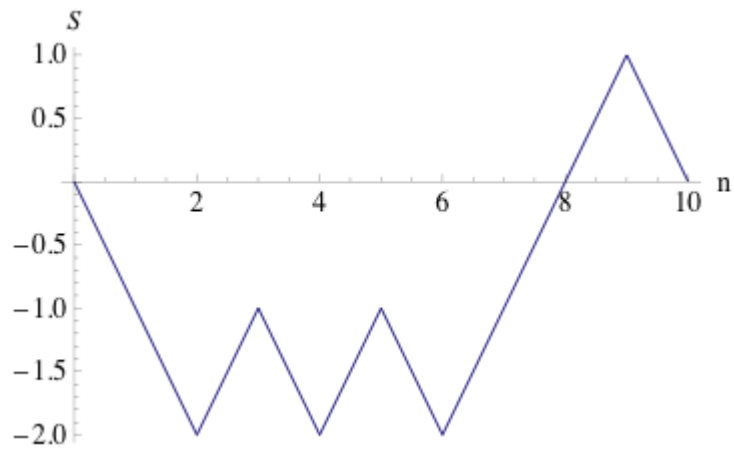
onde, $X_i = \pm 1$ (equivalente a um passo i para frente, $X_i = 1$, ou para trás, $X_i = -1$) com a probabilidade de $X_i = 1$ igual a de $X_i = -1$, $p = 50\%$, o que é dito como um *random walk* unidimensional e simétrico. Observa-se uma importante propriedade estatística da variável aleatória X , que é a sua expectância (neste caso, média), $E(X) = \mu = 0$, e variância, $\text{VAR}(X) = E((X - \mu)^2) = \sigma^2 = 1$.

O algoritmo RANDOMWALK foi desenvolvido no software Mathematica®, para exemplificar a movimentação aleatória descrita por um *random walk*. Parte-se de um ponto inicial $S_0, X_0 = 0$ e chega-se a diferentes posições finais, conforme a Figura 3.3.

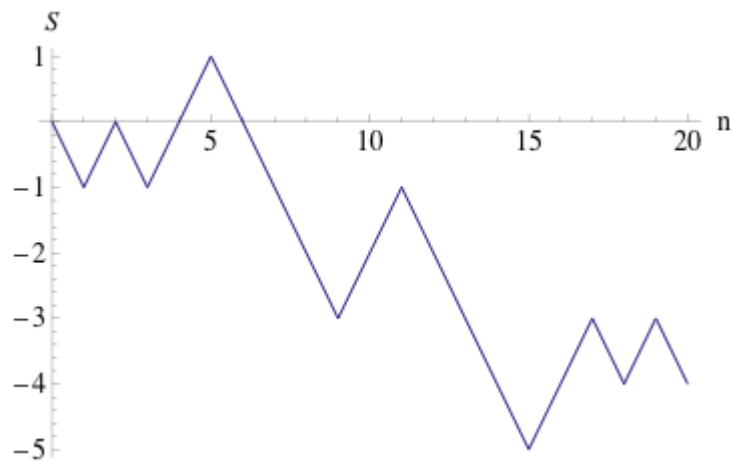
3.1.2.1 Lei dos Números Grandes e o Teorema do Limite Central

A lei dos números grandes é um teorema estatístico que descreve a média \overline{X}_n de um número muito grande (infinito) de amostras n de uma variável aleatória X , independente e identicamente distribuída (iid). Tal lei expressa que a média da variável aleatória X_n irá convergir, em termos de valor pontual, ao valor esperado μ (média) da própria variável aleatória, com probabilidade de 100%, ou:

$$\Pr(\lim_{n \rightarrow \infty} \overline{X}_n = \mu) = 1 \quad (3.19)$$



(a)



(b)

Figura 3.3 - Exemplo de *Random walk* simétrico com (a) 10 e (b) 20 passos.

Ou seja, quanto maior for a amostragem de certa variável aleatória iid, com média μ , mais próximo do valor μ será também a média total da amostragem. Ao se aplicar a lei dos números grandes ao *random walk* descrito acima, tem-se que conforme o número de passos n aumente, S_n / n irá tender a se igualar a média $\mu = 0$ de X_i .

Já o teorema do limite central, enuncia de que maneira, ou com que proporção, a convergência descrita na lei dos números grandes acontece. O teorema expressa que a soma S_n de n variáveis aleatórias iid X , todas com média μ e variância finita $\sigma^2 < \infty$, quando devidamente normalizada, irá tender em termos de distribuição, a uma distribuição normal padronizada, à medida que n tende ao infinito, ou:

$$\frac{X_1 + \dots + X_n - n\mu}{\sigma n^{1/2}} \rightarrow N(0,1) \quad (3.20)$$

Ou seja, da mesma forma que se padroniza uma variável aleatória x , que possui distribuição probabilística normal, diminuindo-a da média e dividindo-a pelo desvio padrão, $Z = (x - \mu)/\sigma$, se obtém a distribuição normal padronizada, ao aplicar-se o mesmo conceito a posição final ou soma de passos S_n , que possui média e desvio padrão:

$$\mu_n = E(S_n) = E\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = n\mu \quad (3.21)$$

$$\sqrt{\sigma_n^2} = \sqrt{VAR(S_n)} = \sqrt{VAR\left(\sum_{i=1}^n X_i\right)} = \sqrt{n\sigma^2} = \sigma\sqrt{n} \quad (3.22)$$

obtém-se convergência, em termos de distribuição, a distribuição normal padronizada $N(0,1)$ à medida que $n \rightarrow \infty$.

A importância do teorema para este trabalho, é que o mesmo pode ser aplicado ao *random walk*, pois o mesmo também trata da soma de n variáveis aleatória iid. Assim, tem-se que a probabilidade da posição final normalizada de uma partícula regida por um *random walk*, irá convergir à probabilidade normal padronizada da seguinte maneira:

Considera-se um intervalo de tempo Δt para andar cada passo n , com objetivo de alcançar um tempo final t , ou $n = t/\Delta t$. Assim, aplica-se o teorema do limite central ao *random walk* unidimensional e simétrico, e tem-se que:

$$\frac{S_n - (t/\Delta t)\mu}{\sigma(t/\Delta t)^{1/2}} \rightarrow N(0,1) \quad (3.23)$$

a medida que $n = t/\Delta t \rightarrow \infty$.

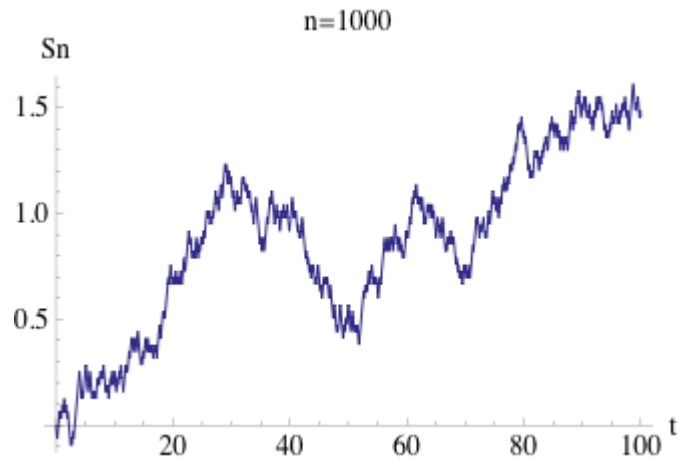
Desta forma, tem-se que um *random walk* com escala normalizada pelo teorema do limite central, passa a representar o movimento Browniano (Benson, 1998; Schumer et al., 2009).

A Figura 3.4 mostra o movimento Browniano como resultado do *random walk* com escala normalizada, calculado com o algoritmo BROWN (Apêndice A), desenvolvido no software Mathematica®, para diferentes números de passos e para varias partículas.

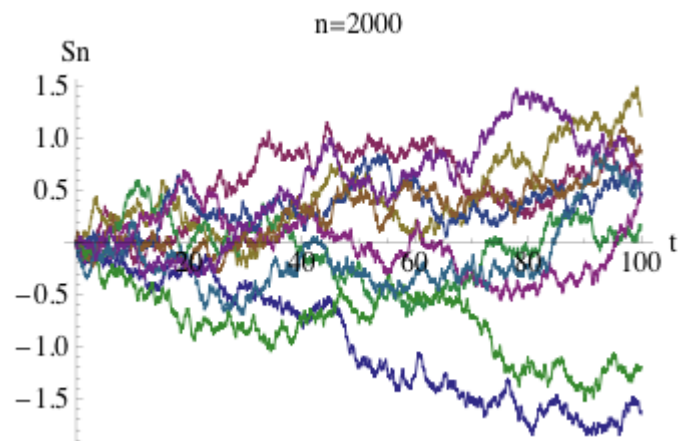
O movimento Browniano foi descoberto em 1827 pelo biólogo Robert Brown, e mais tarde descrito por Einstein em 1905, que equaciona e resolve o movimento de partículas Brownianas com a equação da difusão, cuja solução é a função de densidade da distribuição de probabilidade normal. O movimento Browniano descreve a movimentação aleatória e incessante que partículas suspensas em um dado fluido estão sujeitas devido à colisão com os átomos e moléculas do fluido ou gás no qual estão contidas (Scott, 2011).

Sabe-se então, pelo teorema do limite central, que a localização de uma partícula sujeita ao movimento Browniano é dada pela função de densidade de probabilidade da distribuição normal:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.24)$$



(a)



(b)

Figura 3.4 - (a) Movimento Browniano sendo representado por um *random walk* normalizado, com 1000 passos. Observe a ausência de passos abruptos presentes no *random walk* da Figura 3.3. (b) O movimento Browniano de um conjunto de 10 partículas, agora com 2000 passos.

normalizada pelos valores de média e variância do *random walk*, Eq. (3.21) e Eq. (3.22):

$$c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{2Dt}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{2 \cdot 2Dt}\right] \quad (3.25)$$

onde, $v = \mu/\Delta t$ e $D = \sigma^2/2\Delta t$, e admitindo que as partículas são lançadas ao mesmo tempo e não afetam umas as outras, podendo-se substituir a localização de partículas pela concentração (Bhattacharya e Gupta, 1990). A Equação (3.25) mostra que o movimento Browniano representa uma difusão de partículas que se espalham em proporção a $t^{1/2}$.

Sabe-se que a média e variância são medidas da variável aleatória X que na verdade representam uma distancia Δx andada em cada passo. Com isso, observa-se equivalência entre as unidades dos coeficientes v e D_H , como mostrados no item 3.1.1, Equação (3.14).

A Figura 3.6 exemplifica a aproximação feita pelo teorema do limite central e a Figura 3.6 mostra a função de densidade de probabilidade, Equação (3.25). Foi calculado utilizando o algoritmo BROWN (Apêndice A), um *random walk* com 2000 passos, e em seguida montado um histograma com a posição final apresentada quando recalculado o mesmo *random walk* 10000 vezes, resultando em uma distribuição normal.

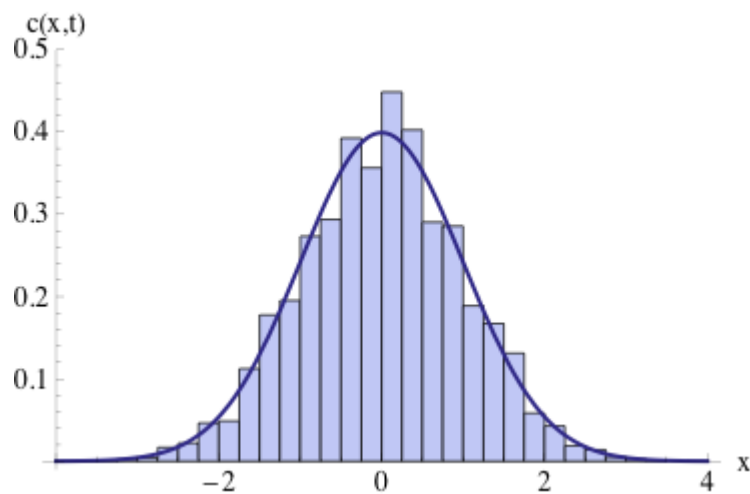


Figura 3.5 - Histograma da posição final S_n de 10000 repetições de um *random walk* normalizado para 2000 passos. Mostra-se a validade da aproximação a uma distribuição normal padrão feita pelo teorema do limite central.

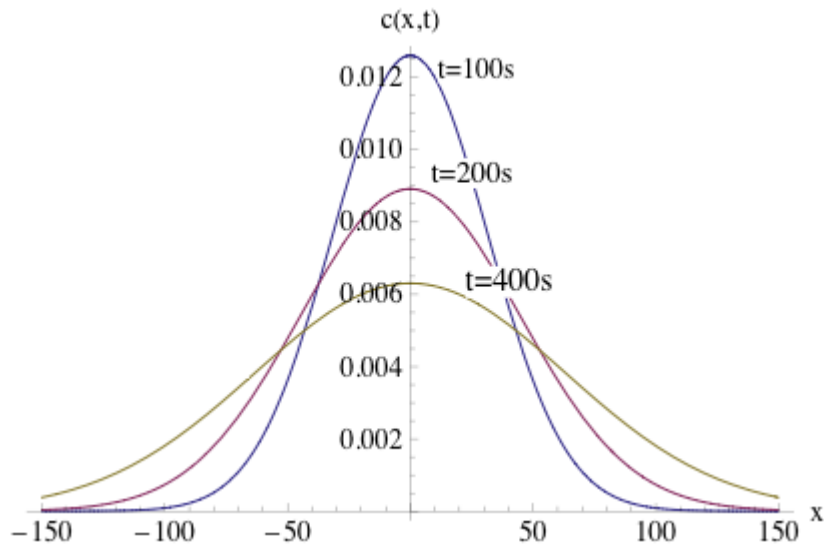


Figura 3.6 - Função de densidade normal correspondente ao movimento Browniano, Equação (3.25), com $v = 0$ e $D = 5 \text{ m}^2/\text{s}$.

Logo, comparando as equações (3.17) e (3.25), observa-se que o movimento Browniano é de fato o modelo o qual partículas de contaminante regidas pela ADE estão sujeitas. E mais interessante ainda, é o fato de que a solução determinística de uma equação diferencial parcial (ADE) representa a mesma função de probabilidade de um processo aleatório (movimento Browniano). Mostrando que um comportamento altamente aleatório, caótico, deixado se passar um longo tempo, pode ser modelado por meios determinísticos (Schumer et al., 2009).

3.1.3 Características do Modelo Clássico

Para validação do teorema do limite central, base do movimento Browniano que a ADE esta sujeita, a variável aleatória iid precisa ter variância finita, o que restringe a distância andada em cada passo a não ter grandes desvios do valor médio.

Uma partícula que obedece ao processo descrito pelo movimento browniano e consequentemente a ADE, é dita estar sobre comportamento local ou Fickiano (Schumer et al., 2009), onde as mesmas se deslocam, em um pequeno intervalo de tempo, de um ponto para outro próximo, com o centro de massa da concentração de partículas dado pela velocidade média de transporte $x = x_0 + vt$, e espalhamento ao redor do centro de acordo com o desvio padrão $\sigma = (2D_H t)^{1/2}$.

Benson (2000) escreve que solutos que se movem dentro de aquíferos geralmente não possuem comportamento Fickiano, logo não podem ser descritos por uma equação de segunda ordem devido a grandes desvios em relação ao processo aleatório descrito pelo movimento Browniano. Dessa forma, para simular movimentação maior, adota-se os parâmetros da ADE como sendo aleatórios e correlacionados, o que gera um coeficiente efetivo de dispersão que é local e dependente da escala. Tal solução é bastante útil, pois possui solução analítica, porém assume que um modelo gaussiano é válido para qualquer escala, o que não é verdade, visto que no cálculo desta solução é usado um modelo Fickiano, ou local, apenas para uma pequena escala. Assim, é interessante o desenvolvimento de um modelo não-local, onde a movimentação de partículas possua variância infinita, e onde a ADE seja um caso específico deste modelo, assim como o movimento Browniano seja um caso específico de um processo aleatório mais complexo.

3.2 O MODELO FRACIONÁRIO

3.2.1 O Teorema do Limite Central Generalizado e a Distribuição Estável

Como visto anteriormente, a soma de uma variável aleatória iid com distribuição normal e variância finita irá convergir, em termos de distribuição, à distribuição normal segundo o teorema do limite central. Se agora, considerar-se uma variável aleatória iid que possua uma distribuição probabilística com cauda longa (por exemplo, as distribuições de Cauchy, de Lévy e de Pareto), na qual a cauda da função de densidade de probabilidade apresenta inclinação maior que a da distribuição exponencial, aumenta-se a probabilidade de ocorrerem valores mais distantes da média. Esse tipo de distribuições são caracterizadas por não possuírem alguns ou nenhum momento estatístico, o que gera uma variável com esse tipo de distribuição a ter variância infinita. Ao se usar, por exemplo, a função de densidade de probabilidade $f(x)$ da distribuição de Cauchy, a integral $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (X_i - \mu)^2 f(x) dx$ diverge, mostrando que de fato, a mesma possui variância infinita, invalidando o teorema do limite central. Assim, para variáveis aleatórias com distribuições com cauda longa, que possuem variância infinita, necessita-se de outro teorema para avaliar sua convergência.

Gnedenko e Kolmogorov (1954) apresentam o teorema do limite central generalizado:

$$\frac{X_1 + \dots + X_n - \delta n}{\gamma n^{1/\alpha}} \rightarrow S(\alpha, \beta, 0, 1) \quad (3.26)$$

o qual descreve que a soma normalizada de variáveis aleatórias iid irá convergir, em termos de distribuição, a uma distribuição estável padrão $S(\alpha, \beta, 0, 1)$, com parâmetros $\delta = 0$ e $\gamma = 1$

Uma distribuição estável (Nolan, 2009), também chamada de distribuição α -estável de Lévy, é caracterizada por quatro parâmetros, o índice de estabilidade $\alpha \in (0, 2]$, o parâmetro de assimetria $\beta \in [-1, 1]$, um parâmetro de localização $\delta \in \mathbb{R}$ (semelhante a média μ) e um parâmetro de escala $\gamma > 0$ (semelhante ao desvio padrão σ). Observa-se o uso de δ e γ , ao invés de μ e σ , justamente para diferenciação em relação à média e desvio padrão, pois a média μ de uma distribuição estável só existe para $\alpha > 1$ e o desvio padrão só é finito para $\alpha = 2$ e diferente de σ . Distribuições α -estáveis, ou estáveis, não possuem função de densidade de probabilidade que possa ser expressa de forma analítica em espaço real, a não ser em certos casos, e por isso, é definida em termos de sua função característica $\phi(u)$, a qual é uma descrição em termos da transformada reversa de Fourier da função de densidade de probabilidade $f(x)$ de uma variável aleatória X , dada por:

$$\phi(u) = E(e^{iuX}) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iux} f(x) dx \quad (3.27)$$

A transformada de Fourier se relaciona com a função característica de forma $\hat{f}(-u) = \phi(u)$. A transformada de Fourier de uma função e a função original é um par único, o que garante que a função característica defina a função de densidade e vice-versa (Benson, 1998). Assim, a função característica de uma distribuição estável é dada por (Nolan, 2009):

$$\phi(u) = \exp(-\gamma^\alpha |u|^\alpha [1 - i\beta \tan(\frac{\pi\alpha}{2}) \text{sgn}(u)] + i\delta u) \quad (3.28)$$

para $\alpha \neq 1$, e:

$$\phi(u) = \exp(-\gamma|u|[1 + i\beta \frac{\pi}{2} \operatorname{sgn}(u) \log|u|] + i\delta u) \quad (3.29)$$

para $\alpha = 1$, onde sgn é a função sinal:

$$\operatorname{sgn}(x) = \begin{cases} -1, & x < 0. \\ 0, & x = 0. \\ 1, & x > 0. \end{cases} \quad (3.30)$$

Existe também uma segunda forma de função característica para as densidades α -estáveis onde a função é contínua em todos os parâmetros, porém esta é mais simples e apenas recomendada para análises numéricas (Nolan, 2009). As duas formas de representação se tornam iguais apenas quando $\beta = 0$ e o termo imaginário desaparece, chamada assim de distribuição estável simétrica. A função de densidade de probabilidade $f(x)$ e a função de probabilidade acumulada $F(x)$ da distribuição estável têm propriedade refletiva, ou seja, $f(x | \alpha, \beta, \delta, \gamma) = f(-x | \alpha, -\beta, \delta, \gamma)$ e $F(x | \alpha, \beta, \delta, \gamma) = 1 - F(-x | \alpha, -\beta, \delta, \gamma)$. Nesta dissertação será usada a função característica expressa acima, que corresponde à parametrização com $k = 1$ de Nolan (2009), pelo seu comum uso e melhores propriedades algébricas.

Como citado anteriormente, a distribuição estável não possui formulação geral explícita para a função de densidade de probabilidade, a não ser três casos. Quando $\alpha = 1$ e $\beta = 0$, resultando na densidade da distribuição de Cauchy:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (x - \delta)^2} \quad (3.31)$$

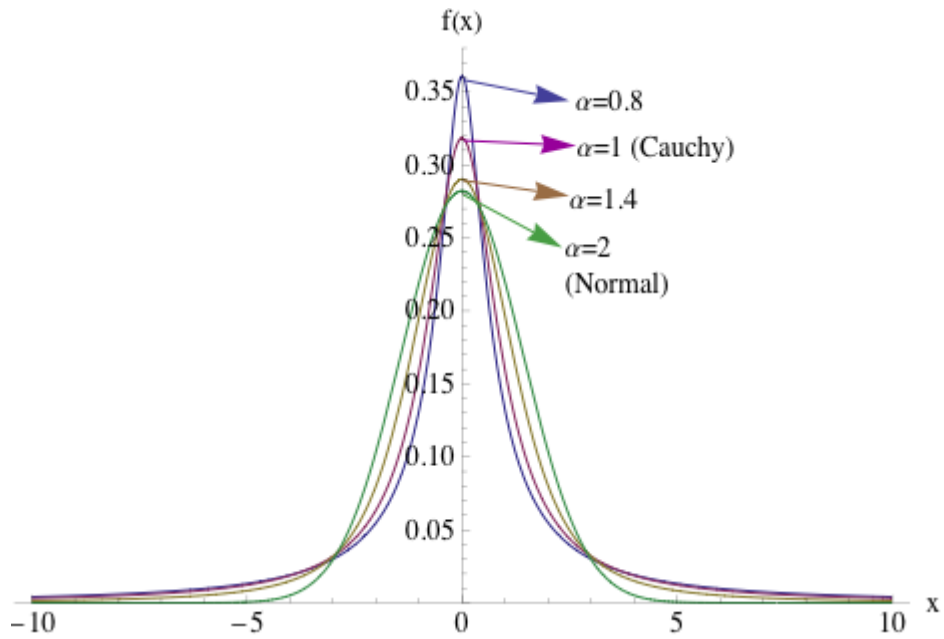
quando $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1$, resultando na densidade da distribuição de Lévy:

$$f(x) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \frac{e^{\left(\frac{-\gamma}{2(x-\delta)}\right)}}{(x-\delta)^{3/2}} \quad (3.32)$$

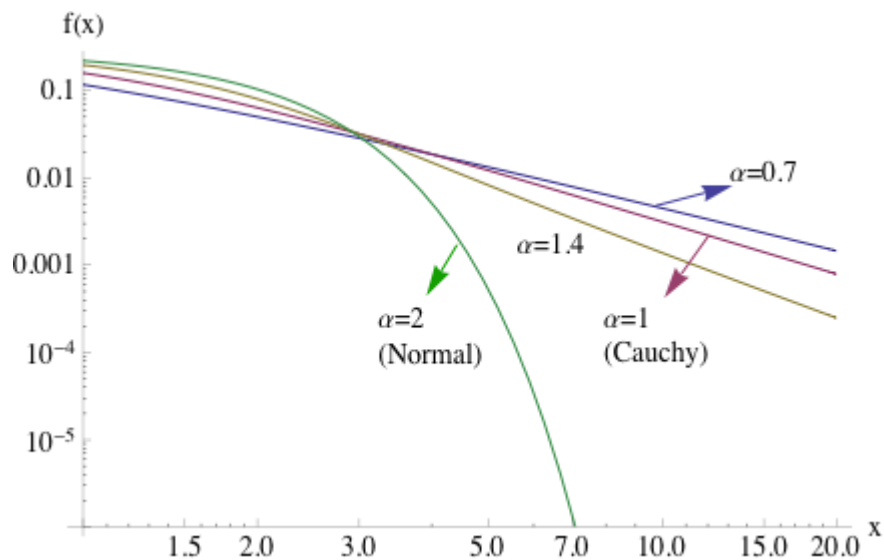
para $x > \delta$. Ambas com parâmetros de localização e escala δ e γ respectivamente.

Finalmente, quando $\alpha = 2$, o parâmetro β não tem influencia e a função resultante é a densidade da distribuição normal, Eq. (3.24), com média $\mu = \delta$ variância $\sigma^2 = 2\gamma^2$. Com isso, pode-se perceber que as três distribuições resultantes são casos específicos de uma distribuição mais geral, a distribuição estável, e conseqüentemente, que o teorema clássico do limite central é de fato, também, um caso específico do teorema generalizado, para $\alpha = 2$.

Devido à impossibilidade de se expressar a função de densidade de probabilidade geral da distribuição estável no espaço real, vários autores apresentam aproximações numéricas da transformada inversa de Fourier de sua função característica $\phi(u)$ apresentada acima. McCulloch (1996) e Nolan (2009) apresentam a solução através de integração numérica, Feller (1966) apresenta solução em forma de uma expansão em série. Nesta dissertação será usada a solução numérica já contida dentro da função *StableDistribution* do software Mathematica®, onde o algoritmo ESTAVEL (Apêndice A) foi desenvolvido. A Figura 3.7 apresenta a função de densidade de probabilidade da distribuição estável, e a Figura 3.8 apresenta a função de probabilidade acumulada da distribuição estável.

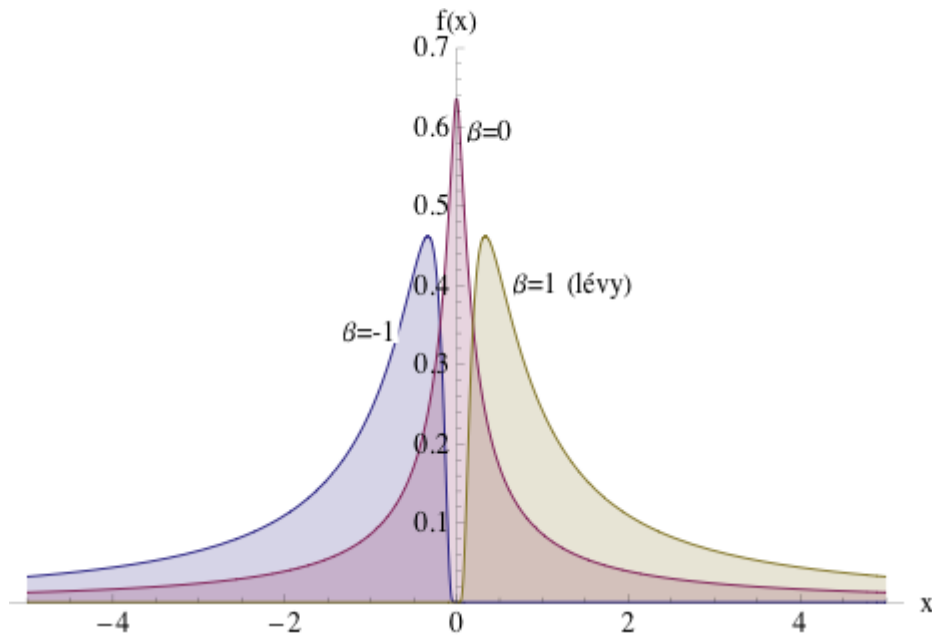


(a)

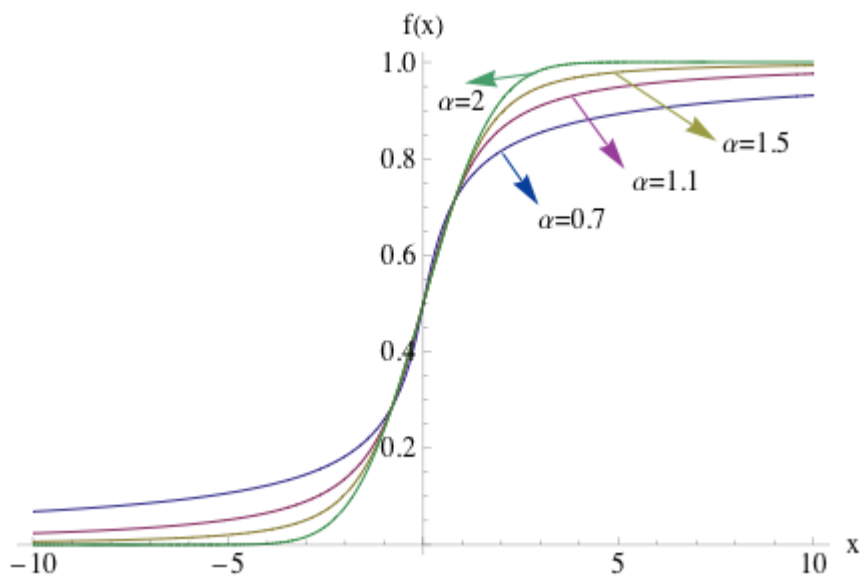


(b)

Figura 3.7 - A Distribuição estável calculada através do algoritmo ESTAVEL (Apêndice A).
 (a) Função de densidade de probabilidade com $\beta = 0, \delta = 0, \gamma = 1$. (b) Função de densidade de probabilidade com $\beta = 0, \delta = 0, \gamma = 1$ plotada em escala logarítmica, observa-se o caráter de cauda longa quando $\alpha < 2$.



(a)



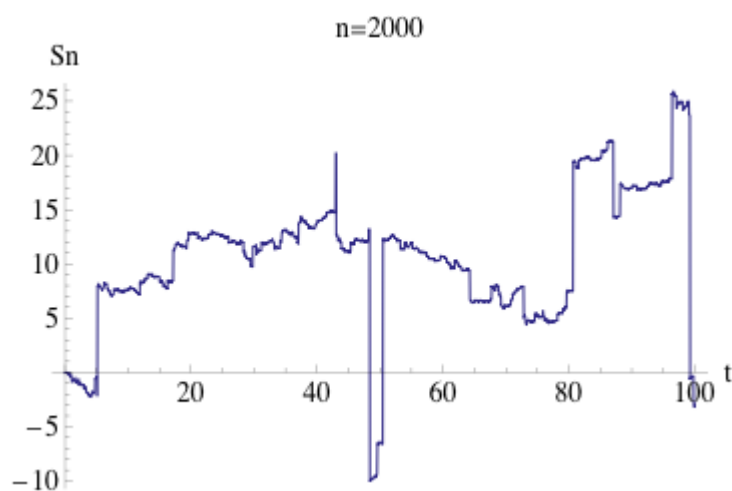
(b)

Figura 3.8 – (a) Função de densidade de probabilidade com $\alpha = 0.5$, $\delta = 0$, $\gamma = 1$. (b) Função de distribuição acumulada da distribuição estável com $\beta = 0$ e $\delta = 0$, $\gamma = 1$.

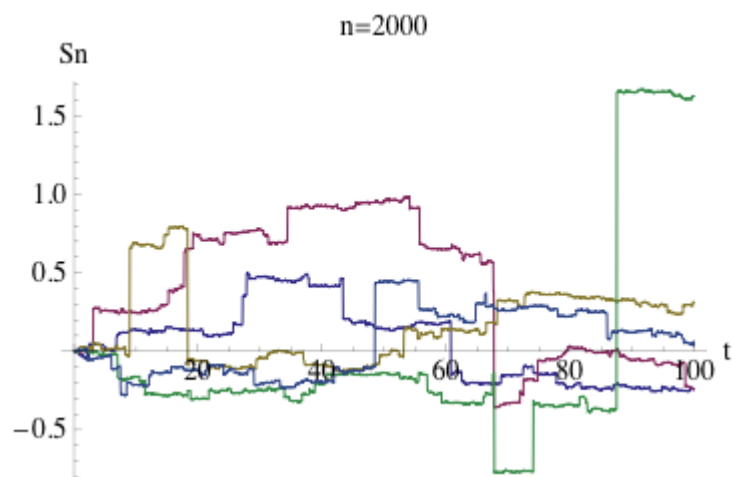
Aplica-se então o teorema do limite central generalizado, Equação (3.26), a um *random walk* onde cada passo, ou variável aleatória iid X_i , segue uma distribuição estável, e com isso tem-se que o processo irá convergir a um novo tipo de movimento aleatório chamado de *Lévy Flight*, ou *Lévy Walk*, ou Voo de Lévy (Benson, 1998; Benson, 2001; Schumer et al., 2009). Assim, da mesma forma que um *random walk* converge ao movimento Browniano segundo o

teorema do limite central, um *random walk* convergirá ao Voo de Lévy segundo o teorema do limite central generalizado.

O algoritmo LEVY (Apêndice A) foi desenvolvido para simular o Voo de Lévy a partir de um *random walk* com distribuição de cauda longa, especificamente com a distribuição de Cauchy. A Figura 3.9 apresenta o voo de Lévy, calculado com o algoritmo LEVY (Apêndice A), para uma única partícula e para um conjunto de cinco partículas.



(a)



(b)

Figura 3.9 – (a) O Voo de Lévy como o resultado de um *random walk* normalizado com a probabilidade da distancia andada em cada passo seguindo a distribuição de cauda longa de Cauchy com $\delta = 0$ e $\gamma = 1$, para 2000 passos. (b) O mesmo processo para um conjunto de cinco partículas.

O voo de Lévy, nomeado ao matemático francês Paul Pierre Lévy, descreve um processo aleatório onde os passos andados a cada incremento são definidos segundo uma distribuição de cauda longa, a qual pode ser gerada a partir da distribuição estável. O andar ou o voo de Lévy é usado para representar transporte anômalo, como a movimentação dispersiva em materiais desordenados e a super difusão em fluxos turbulentos. Um *random walk* com passos seguindo uma distribuição de cauda longa, que corresponde ao voo de Lévy, possui um aspecto de auto similaridade, onde uma serie de passos pequenos são seguidos por passos maiores, e com certo tempo, seguidos de passos maiores ainda (Figura 3.9) (Zumofen et al., 1990).

Dessa forma, usa-se a função de densidade de probabilidade da distribuição estável com parâmetros de localização e escala normalizados pelo teorema do limite central generalizado, δn e $\gamma \sqrt[n]{n}$ respectivamente, define-se novamente que $n = t/\Delta t$ e tem-se a concentração de partículas sujeitas ao Voo de Lévy em um dado x no tempo t :

$$c(x, t) = f(x | \alpha, \beta, vt, \sqrt[\alpha]{Dt}) \quad (3.33)$$

onde, $v = \delta/\Delta t$ e $D = \gamma^\alpha/\Delta t$, e admite-se que as partículas são lançadas ao mesmo tempo e não afetam umas as outras. Dessa forma, quando $\alpha = 2$ e $\beta = 0$, tem-se a distribuição estável normal, com média $\mu = \delta = vt$ e desvio padrão $\sigma = \gamma\sqrt{2} = \sqrt{2Dt}$ correspondentes aos valores encontrados pela derivação lagrangeana da ADE, Equação (3.25). O que prova que o teorema do limite central, o movimento Browniano e a distribuição normal são casos específicos do teorema do limite central generalizado, do Voo de Lévy e da distribuição estável respectivamente.

A Figura 3.10, similarmente a Figura 3.6, calculada com o algoritmo LEVY (Apêndice A), mostra o histograma da posição final de um *random walk* de uma variável com distribuição de Cauchy, com 2000 passos, calculado 10000 vezes, exemplificando o teorema do limite central generalizado.

A Figura 3.11, calculada com o algoritmo LEVY (Apêndice A), exemplifica a função de densidade de probabilidade da distribuição estável, que representa a probabilidade de

localização de uma partícula sujeita ao voo de Lévy, resultante da aplicação do teorema do limite central generalizado, conforme a Equação (3.33).

Uma partícula que esta sujeita ao voo de Lévy, em comparação ao movimento Browniano, tem algumas vantagens em termos de aproximação ao processo físico real. Devido ao fato da distância percorrida a cada incremento de tempo ter variância infinita, isso significa que grandes desvios da velocidade média de percolação possam ocorrer ocasionalmente. Outro fato, é que o transporte da partícula é regido por uma difusão que se propaga em proporção a $t^{1/\alpha}$, onde quanto mais distante de 2 for o valor de α , maior será o espalhamento da difusão relacionada, podendo também ser assimétrica. Assim, diz-se que a partícula tem comportamento não local ou não-Fickiano, e está sujeita a super-difusão ou difusão anômala (Meerschaert et al., 2001; Schumer et al., 2009).

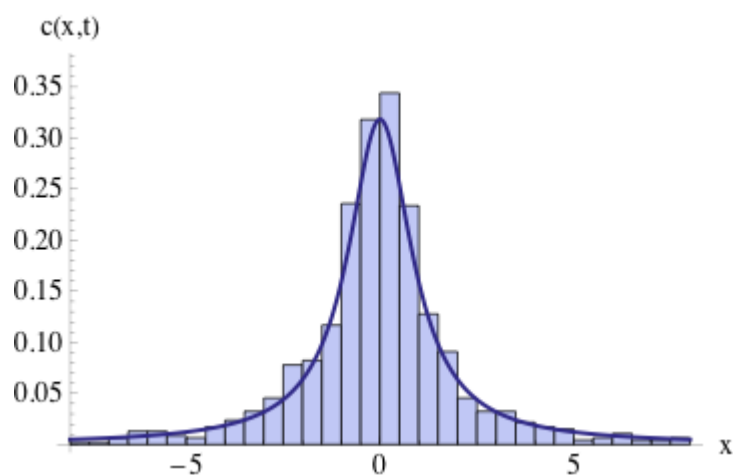
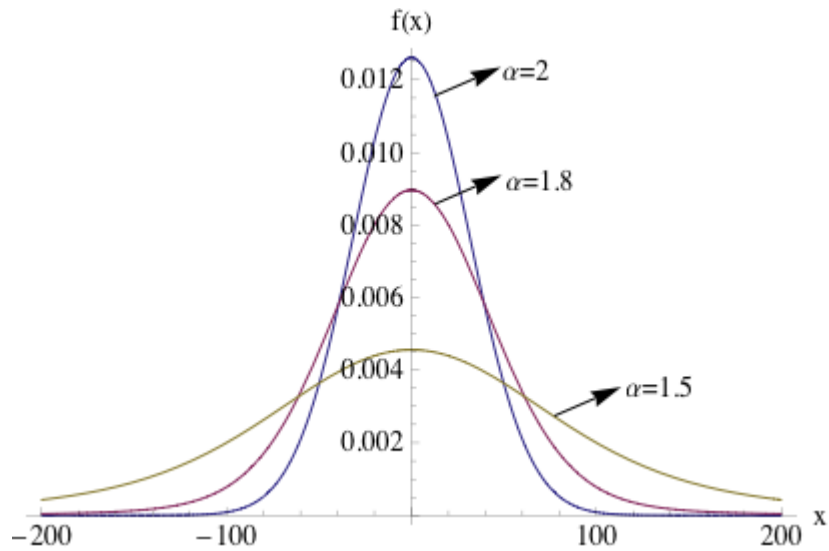
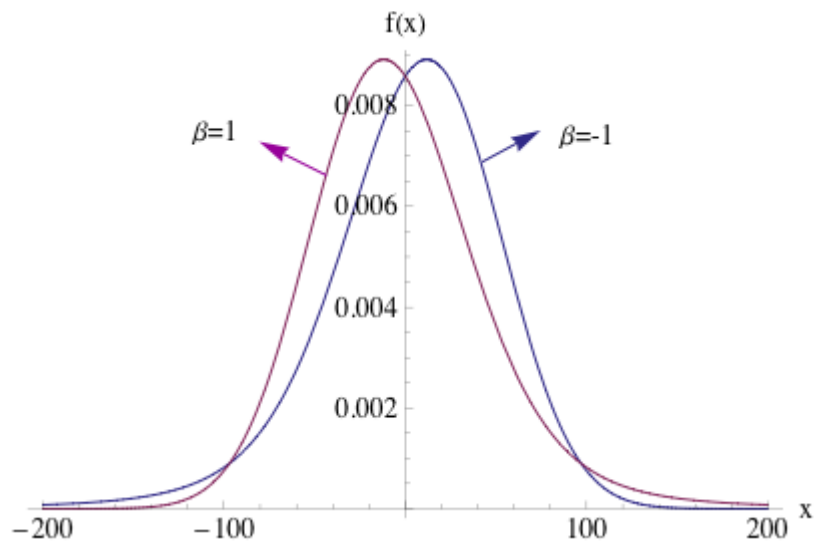


Figura 3.10 - Histograma da posição final S_n , normalizada, de 1000 partículas com distribuição de Cauchy (cauda longa), cada walk com 2000 passos. Mostrando a validade da aproximação a uma distribuição estável (neste caso $\alpha = 1$, Cauchy) padrão feita pelo teorema do limite central generalizado.



(a)



(b)

Figura 3.11 - (a) Função de densidade de probabilidade resultante do voo de Lévy, com $\nu = 0$, $D = 5m^\alpha/s$, $t = 100s$ e $\beta = 0$ (simétrica). Observa-se a igualdade entre o gráfico com $\alpha = 2$ e o gráfico de $t = 100s$ da Figura 3.6. (b) Função de densidade de probabilidade com $\nu = 0$, $D = 5m^\alpha/s$, $t = 100s$ e $\alpha = 1.8$.

O modelo de transporte de contaminantes fundamentado na ADE prediz curvas de chegada com formato sigmoidal ideal que não é encontrado em resultados experimentais, Benson (1998), Pachepsky et al. (2000) e Schumer et al. (2009) enumeram várias publicações onde

essa característica é notada. Nos resultados experimentais em questão, é observado inclinação de cauda nas curvas de chegada que é diferente da ideal simulada pela ADE. A Figura 3.7(b) mostra que a distribuição estável, de acordo com o parâmetro α , possui várias inclinações de cauda. Logo, um modelo que generalize a distribuição normal característica da ADE em uma distribuição estável, possibilita simular de forma mais precisa curvas experimentais com inclinações diversas, encontradas em laboratório.

Como mostrado, a generalização do teorema do limite central gera um tipo de movimento aleatório mais geral, chamado de voo de Lévy, que tem como função probabilística de localização a distribuição estável. Assim, torna-se interessante a formulação de um modelo matemático de transporte de contaminantes que agregue essas noções generalizadas. A base para a construção de tal modelo mais geral é o cálculo fracionário.

3.2.2 Cálculo Fracionário

O cálculo fracionário foi inicialmente discutido quando Gottfried Leibniz inventa a notação de derivação $d^n y/dx^n$ em 1665, onde o matemático francês l'Hôpital pergunta o que seria se n fosse $1/2$, Leibniz admite que a pergunta é um paradoxo do qual futuramente conclusões úteis serão tiradas. Mais tarde estudado por matemáticos como Euler, Lagrange, Lacroix, Fourier, Abel, Heaviside, Liouville, Riemann e outros, todos com contribuições, porém diferentes definições. Somente em 1869 no trabalho de Sonin aparece o que hoje é chamada a definição de Riemann-Liouville. O cálculo fracionário se preocupa com as derivadas e integrais de ordem racional e não apenas com as de ordem inteira. A matemática do cálculo fracionário é uma extensão do cálculo comum. Durante muito tempo se pensava ser uma ferramenta matemática com aplicação limitada, porém, atualmente está sendo usada em muitos campos da engenharia, como fluxo, redes elétricas, teoria eletromagnética, probabilidade e estatística (Miller & Ross, 1993).

A derivada $p \in \mathbb{N}$ de uma função $d^p g(x)/dx^p$ é aproximada pela derivada de Grünwald-Letnikov (Podlubny, 1999):

$$\frac{d^p g(x)}{dx^p} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^p} \sum_{r=0}^p \binom{p}{r} (-1)^r g(x - rh) \quad (3.34)$$

onde, $\binom{p}{r} = \frac{p!}{r!(p-r)!}$ é o coeficiente binomial.

Assim, a primeira derivada da função $g(x)$, para $p=1$, é $[g(x)-g(x-h)]/h$. A definição de Grünwald–Letnikov pode ser modificada para um índice real $\alpha \in \mathbb{R}$:

$$\frac{d^\alpha g(x)}{dx^\alpha} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^\alpha} \sum_{r=0}^{\infty} \binom{\alpha}{r} (-1)^r g(x-rh) \quad (3.35)$$

onde, $\binom{\alpha}{r} = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(r+1)\Gamma(\alpha-r+1)}$ é o coeficiente binomial fracionário, e Γ é a função gama dada por:

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt \text{ para } n > 0 \in \mathbb{R} \quad (3.36)$$

É fácil de ver que a Equação (3.34) é um caso particular da Equação (3.35) quando α é um número inteiro. E a mais importante característica desta definição é que fica claro que o operador fracionário é uma função não local (Figura 3.13), ou seja, depende do comportamento da função como um todo, diferente da derivada comum que leva em consideração apenas o intervalo onde se está avaliando a derivada. Pode-se provar essa característica da seguinte forma (Schumer et al., 2001):

O peso w_i que a derivada de Grünwald–Letnikov dá a cada ponto i distante $(x-rh)$ é:

$$w_i = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(i+1)\Gamma(\alpha-i+1)} \quad (3.37)$$

Assim, a derivada fracionária leva em consideração a função como um todo, adotando menor peso em pontos mais afastados, e a relevância desses pontos mais distantes decresce mais rapidamente para derivadas de ordem maior (Figura 3.12). Derivadas de ordem p inteira só consideram $p+1$ pontos distantes.

Cauchy generalizou a integração múltipla em seu operador I^n para n integrais iteradas:

$$I^n g(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^x (x-t)^{n-1} g(t) dt \quad (3.38)$$

para $n \in \mathbb{N}$.

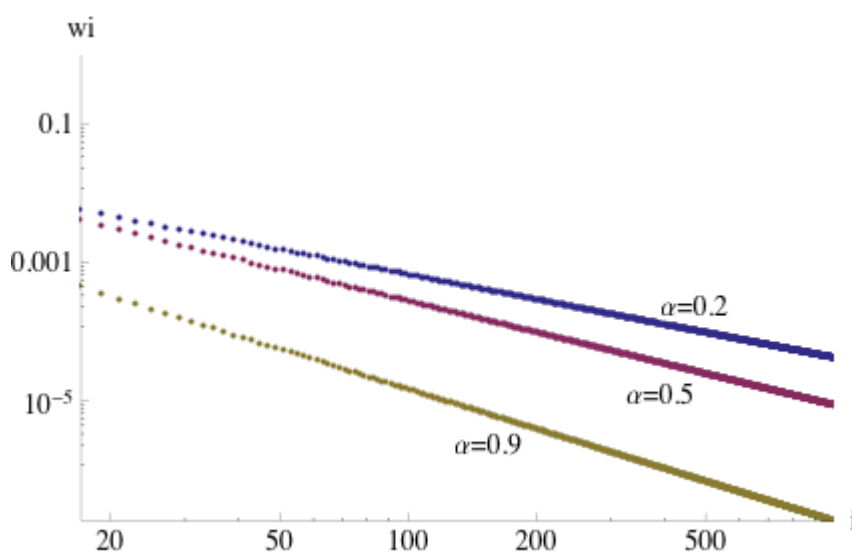


Figura 3.12 - O gráfico Log-Log do peso adotado pela derivada de Grünwald-Letnikov a cada ponto i .

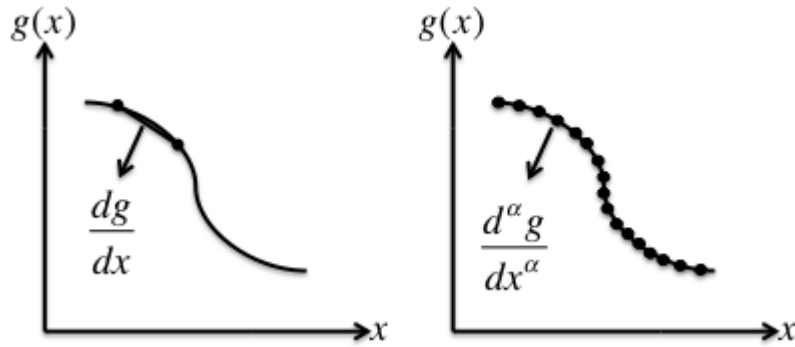


Figura 3.13 - A derivada comum é uma função local e a derivada fracionária é uma função não-local.

Porém, a variável inteira n pode ser estendida para englobar valores racionais pela integral de Riemann-Liouville (Miller & Ross, 1993):

$${}_a I_x^q g(x) = {}_a D_x^{-q} = \frac{1}{\Gamma(q)} \int_a^x (x-\zeta)^{q-1} g(\zeta) d\zeta \quad (3.39)$$

onde, $q \in \mathbb{C}$ é a ordem de integração, a e x são os limites de integração. Sabe-se que a integral de uma função é também a derivada inversa da mesma função $\int g(x) = d^{-1}g(x)/dx^{-1}$, o que define também a derivada fracionária de Riemann-Liouville:

$${}_a D_x^{-q} g(x) = \frac{1}{\Gamma(q)} \int_a^x (x-\zeta)^{q-1} g(\zeta) d\zeta \quad (3.40)$$

para $\Re(q) > 0$. Para o cálculo da derivada fracionária com índice real positivo, deriva-se a função para uma ordem inteira maior que ordem racional desejada e deriva-se novamente para ordem igual à diferença. Sabendo que, de forma igual à derivação comum, a derivada fracionária de $D^a D^b = D^{a+b}$, tem-se (Miller & Ross, 1993):

$${}_a D_x^q g(x) = D^m D_a^{q-m} g(x) = \frac{1}{\Gamma(m-q)} \frac{d^m}{dx^m} \int_a^x (x-\zeta)^{m-q-1} g(\zeta) d\zeta \quad (3.41)$$

onde, $m-1 < q < m$ é o menor inteiro maior que q . A derivada de ordem inteira é um caso particular desta definição, conforme o exemplo de derivação de primeira ordem da função quadrática:

$$D_0^1(x^2) = \frac{1}{\Gamma(2-1)} \frac{d^2}{dx^2} \int_0^x (x-\zeta)^{2-1-1} (\zeta^2) d\zeta = 2x \quad (3.42)$$

com $a=0$. O limite inferior de integração a deve ser especificado, pois diferentes funções variam de acordo com o limite, exemplo a função exponencial:

$$\frac{\exp(bx)}{b} = {}_a D_x^{-1}(\exp(bx)) = \int_a^x \exp(bx) dx = \frac{\exp(bx) - \exp(ba)}{b} \Rightarrow \frac{\exp(ba)}{b} = 0 \Rightarrow a = -\infty \quad (3.43)$$

Assim, quando o limite inferior é menos infinito, o subscrito a é substituído apenas pela direção de integração, ${}_{-\infty} D_x^q = D_+^q$ (Benson, 1998). Dessa forma, pode-se também integrar a função pela outra direção, o que dá origem ao operador de integração fracionário de Weyl (Miller & Ross, 1993):

$${}_x D_\infty^{-q} g(x) = \frac{1}{\Gamma(q)} \int_x^\infty (-x+\zeta)^{q-1} g(\zeta) d\zeta \quad (3.44)$$

ou, o operador de derivação (Samko et al., 1993):

$${}_x D_\infty^q g(x) = D_-^q g(x) = \frac{(-1)^m}{\Gamma(m-q)} \frac{d^m}{dx^m} \int_x^\infty (-x+\zeta)^{m-q-1} g(\zeta) d\zeta \quad (3.45)$$

A derivada fracionária de Riemann-Liouville acarreta condições iniciais que, apesar de serem resolvidas matematicamente, não oferecem muita interpretação física das mesmas. Caputo em 1967 define um operador fracionário que de certa forma soluciona o conflito acima (Podlubny, 1999):

$${}_a D_x^q g(x) = \frac{1}{\Gamma(q-m)} \int_a^x \frac{1}{(x-\zeta)^{q+1-m}} \frac{d^m g(\zeta)}{d\zeta^m} d\zeta \quad (3.46)$$

O cálculo fracionário pode ser entendido como uma extensão do cálculo comum (Schumer et al., 2001), e as derivadas fracionárias como derivadas intermediárias (Figura 3.14). Definições, propriedades e comentários completos sobre o calculo fracionário são encontrados em Miller & Ross, 1993; Podlubny, 1999; e Samko et al. 1993. Para o objetivo deste trabalho, é importante a transformada de Fourier da derivada fracionária (Samko et al., 1993):

$$\hat{F}[D_\pm^q g(x)] = (\pm ik)^q \hat{g}(k) \quad (3.47)$$

onde:

$$(\pm ik)^q = |k|^q \exp[\pm iq \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)] \quad (3.48)$$

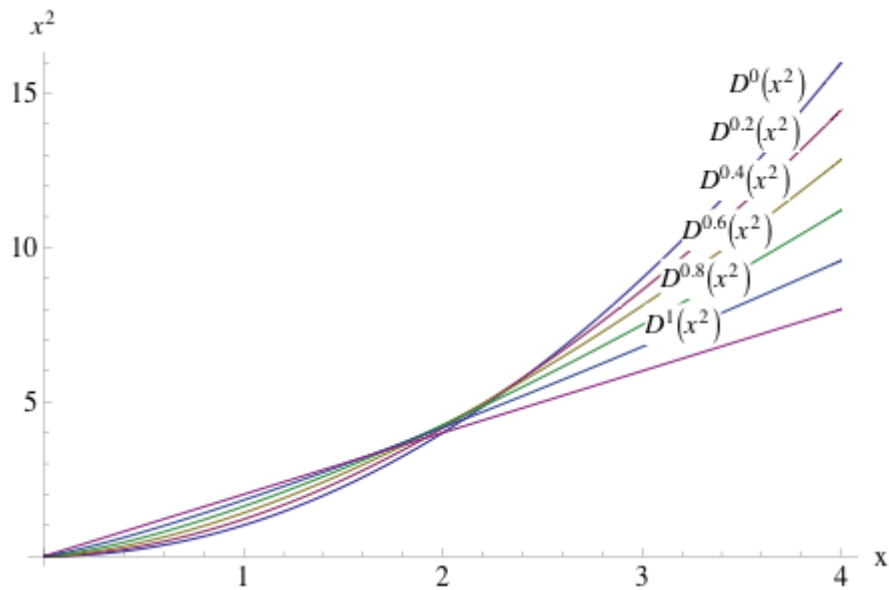


Figura 3.14 - As derivadas de ordem inteira zero e primeira, e as derivadas de ordem fracionária 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 da função quadrática.

A derivação com índice real possui uma característica muito interessante ao modelo de transporte de contaminantes. A derivada de ordem inteira da função quadrática $g(x) = x^2$ é dada pela Figura 3.15:

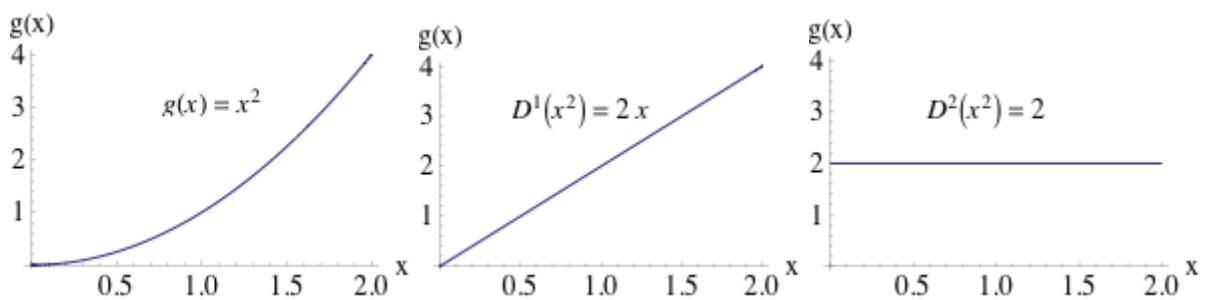


Figura 3.15 - Derivadas de ordem inteira da função quadrática.

Sabe-se que a derivação é uma medida da curvatura de uma função. Assim, a Figura 3.15 mostra que após a segunda derivação da função quadrática toda a informação sobre curvatura da função, ou como os valores da função aumentam ou diminuem ao longo da escala, ficam

representados por uma constante. Se agora a função for $g(x) = x^{2.33}$, suas derivadas são dadas pela Figura 3.16.

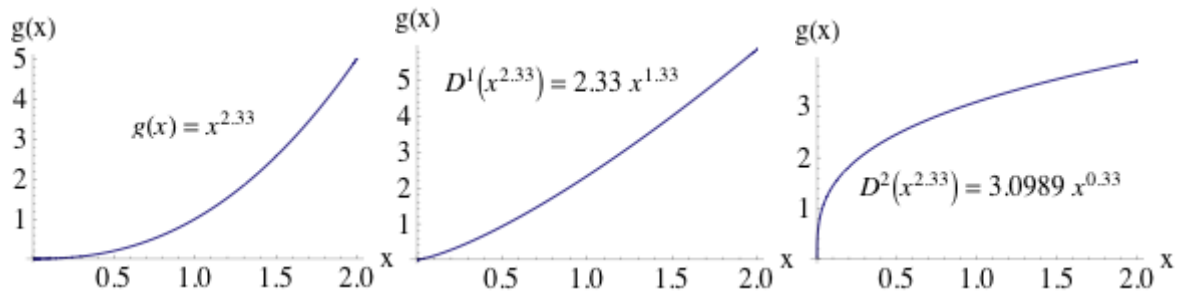


Figura 3.16 - Derivadas de ordem inteira da função $g(x) = x^{2.33}$.

A Figura 3.16 mostra que a derivação comum da função acima resulta em uma função de x , de forma que a informação sobre a curvatura de $g(x)$ tem que ser definida a cada ponto. Se agora for usada a derivada fracionária de $g(x)$, conforme a Figura 3.17.

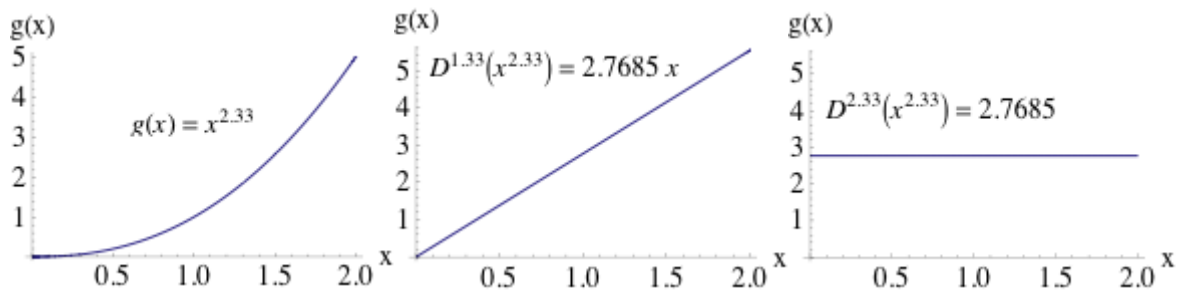


Figura 3.17 - Derivadas de ordem real 1,33 e 2,33 da função $g(x) = x^{2.33}$.

Assim, pode-se observar que a derivação fracionária com ordem real correta faz com que, da mesma forma que no caso da função quadrática, toda a informação sobre o comportamento da função ao longo da escala fique armazenada em uma constante.

A característica mostrada acima é bastante útil ao modelo de transporte de contaminantes, pois sabe-se que a utilização de um modelo fundamentado na ADE acarreta um coeficiente de

dispersão hidrodinâmica não constante, que aumenta com a profundidade. Pachepsky et al. (2000) apresenta várias publicações onde a dependência do coeficiente de dispersão com a escala é observada. Esta dependência é causada pelo fato de que a derivada de segunda ordem que a ADE utiliza, como exemplificado nas figuras acima, não é apropriada para meios heterogêneos e o resultado é uma concentração que não é constante ao longo da escala, para contornar tal erro adota-se um coeficiente de dispersão, ou mais especificamente um coeficiente de dispersividade, que aumenta de acordo com profundidade. Já um modelo fundamentado no cálculo fracionário tem um coeficiente de dispersão que é proporcional ao índice α , e a escolha correta do índice de derivação, resulta em uma concentração invariante à escala, que por vez torna desnecessária a variância do coeficiente de dispersão, pois o comportamento da função ao longo da profundidade já está bem definido na solução.

Apesar de teoricamente o modelo fracionário possuir coeficiente de dispersão invariante a escala, ajustes a dados experimentais obtidos para diferentes profundidades de um mesmo solo, tanto para o modelo fracionário quanto para o modelo clássico, são mostrados nos trabalhos de Pachepsky et al. (2000) e Huang et al. (2005). Os autores apresentam um coeficiente dispersivo fracionário com dependência da escala, porém, com variância ordens de grandeza menor que a do coeficiente dispersivo do modelo clássico. Já a velocidade média de percolação, para ambos os modelos, e o índice de derivação α apresentam estatisticamente insignificantes variações.

Benson et al. (2000) resume na Figura 3.18 o parágrafo acima. A Figura mostra que a ADE se fundamenta em uma homogeneidade local, onde para certa escala o meio é considerado homogêneo e o modelo é válido, porém, com o aumento da escala, percebe-se que a suposição de homogeneidade não é mais válida, então, para correção da suposição adotada, usa-se um coeficiente de dispersão que é função da escala, resultando em uma função tipo escada. Porém, se o meio for analisado como possuindo heterogeneidade contínua, e uma derivação fracionária for adotada, resulta-se em uma função com coeficientes constantes para toda escala.

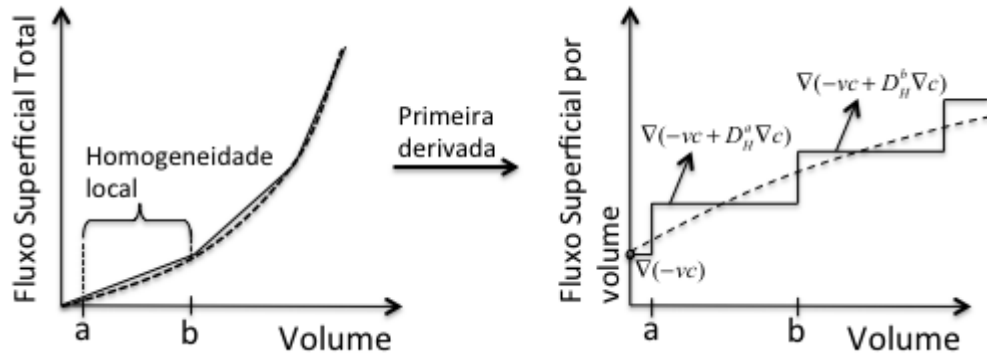


Figura 3.18 - Ilustração da definição de divergência de fluxo de soluto em diferentes escalas. Linha sólida representam a suposição de homogeneidade local e divergência de ordem inteira multi-escalar. Linhas pontilhadas representam a suposição de heterogeneidade contínua e a resultante divergência de ordem fracionária (Benson et al., 2000).

3.2.3 Derivação da FADE (Fractional Advection-Dispersion Equation)

Como mostrado, a utilização do cálculo fracionário leva a uma melhor descrição do transporte de partículas, contaminantes, por um meio poroso heterogêneo. Assim, a derivação do novo modelo fundamentado no cálculo fracionário parte da definição de uma nova Lei de Fick fracionária (Paradisi et al., 2001; Schumer et al., 2001). Adota-se o mesmo modelo de diferenças finitas para representar a difusão de partículas entre duas células representativas (Figura 3.2), usado para a derivação da Lei de Fick, onde o fluxo por área é dado por:

$$F = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} [c(x,t) - c(x + \Delta x, t)] \quad (3.49)$$

Aplica-se agora a serie de Taylor generalizada para o cálculo fracionário (Osler, 1971; Odibat & Shawagfeh, 2007):

$$c(x + \Delta x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} D_a^{nq} c(x, t) \cdot \left[\frac{\Delta x^{nq}}{\Gamma(nq + 1)} \right] = c(x, t) + D_a^q c(x, t) \frac{\Delta x^q}{\Gamma(q + 1)} + \varphi(\Delta x^q) \quad (3.50)$$

onde, $0 < q \leq 1$, D_a^q é a derivada fracionária de Caputo, Equação (3.46).

Quando $q = 1$, voltam-se as derivadas de ordem inteira e a função gama se iguala a função fatorial, $\Gamma(n+1) = n!$, retomando a série de Taylor conhecida com derivadas de índice inteiro. Assim, substituindo a Equação (3.50) na Equação (3.49):

$$F = \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{\Delta t} \left[c(x, t) - c(x, t) - D_a^q c(x, t) \frac{\Delta x^q}{\Gamma(q+1)} \right] \quad (3.51)$$

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\Delta x^{q+1}}{\Delta t \Gamma(q+1)} D_a^q c(x, t) \quad (3.52)$$

onde, define-se $q+1 = \alpha$, e o termo $\Delta x^\alpha / 2\Delta t \Gamma(\alpha)$ representa o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fracionário D_H^α , com unidade $[L^\alpha / T]$ dependente da ordem fracionária.

Desta maneira, o fluxo advectivo-dispersivo na direção x que contém a Lei de Fick fracionária tem forma $F_x = nv_x c - nD_H^\alpha D_a^q c$. Substituindo na mesma Lei de conservação de massa, Equação (3.4), e considerando a porosidade n constante, tem-se a FADE (*fractional advection-dispersion equation*) em uma dimensão:

$$\frac{\partial}{\partial x} (nv_x c - nD_H^\alpha D_a^q c) = -n \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.53)$$

$$-v \frac{\partial c}{\partial x} + D_H^\alpha D_a^{q+1} c = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D_H^\alpha D_a^\alpha c \quad (3.55)$$

onde, D_β^α é o operador fracionário com índice de derivação $1 < \alpha \leq 2$.

A derivação da FADE também pode ser com a Lei de Fick clássica e uma Lei de conservação de massa fracionária (ver Meerschaert et al., 2006), ou através da mecânica estatística com uma equação de Fokker-Planck fracionária (ver Meerschaert et al., 1999; Benson, 1998; Chaves, 1998). Benson, 1998, em sua derivação, encontra a FADE em um interessante formato:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2}(1 + \beta)D_H^\alpha D_+^\alpha c + \frac{1}{2}(1 - \beta)D_H^\alpha D_-^\alpha c \quad (3.56)$$

onde, $1 < \alpha \leq 2$ é o índice de derivação, $-1 \leq \beta \leq 1$ é o parâmetro de assimetria. Assim, para um $\alpha = 2$ tem-se a ADE clássica para um meio perfeitamente homogêneo, e para $\alpha < 2$ tem-se a FADE, que representa um meio com crescente heterogeneidade à medida que α diminui. O parâmetro de assimetria β indica o peso atribuído em cada derivada, que representa uma maior quantidade de partículas se movendo com velocidades maiores que a média v , para $\beta = -1$, e para $\beta = 1$, uma maior quantidade de partículas se movendo a velocidades menores que a média v . O coeficiente D_H^α possui unidade $[L^\alpha/T]$, que como mostrado na seção sobre o cálculo fracionário, o efeito da escala fica representado pelo índice α , resultando em um modelo com melhor previsão de concentração quando se aumenta a escala, ou profundidade de solo estudada.

Vale a pena comentar que apesar da homogeneidade ser uma característica dependente da escala de observação, ou seja, para um observador longe o suficiente um meio heterogêneo é considerado homogêneo, com o aumento da escala, uma partícula que percorre um meio heterogêneo é sujeita a uma maior variância de velocidade devido à maior variância do tamanho dos vazios do solo, assim, quando se fala que a FADE consegue simular com mais

precisão meios heterogêneos, entende-se a maior variação do campo de velocidade devido à heterogeneidade do meio.

Da forma similar à ADE, A FADE, Equação (3.56), é resolvida para condição inicial do tipo pico, através de transformadas de Fourier (Benson, 1998). Lembra-se que $F[D_{\pm}^{\alpha}g(x)] = (\pm ik)^{\alpha} \hat{g}(x)$:

$$\frac{d\hat{c}}{dt} = -v(ik)\hat{c} + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha}\hat{c} + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}\hat{c} \quad (3.57)$$

uma equação diferencial ordinária com solução idêntica à Equação (3.15) com condição inicial $c(x,0) = 1$ e condição de contorno $\partial c(\pm\infty, t)/\partial x = 0$:

$$\frac{d\hat{c}}{dt} = \hat{c}[-v(ik) + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha} + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}] \quad (3.58)$$

$$\frac{d\hat{c}}{\hat{c}} = [-v(ik) + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha} + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}] dt \quad (3.59)$$

$$\int_1^{\hat{c}} \frac{d\hat{c}}{\hat{c}} = \int_0^t [-v(ik) + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha} + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}] dt \quad (3.60)$$

$$\ln \hat{c} - \ln 1 = [-v(ik) + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha} + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}] t \quad (3.61)$$

$$\hat{c} = \exp[-v(ik)t + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^{\alpha}(ik)^{\alpha}t + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^{\alpha}(-ik)^{\alpha}t] \quad (3.62)$$

Sabe-se que $(\pm ik)^\alpha = |k|^\alpha \exp[\pm i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)]$ (Samko et al., 1993), $\exp(ix) = \cos(x) + i\text{sen}(x)$ (fórmula de Euler) e que a função cosseno é par, $\cos(x) = \cos(-x)$, tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{c} = \exp\{-v(ik)t + \frac{1}{2}(1+\beta)D_H^\alpha |k|^\alpha \exp[i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)]t + \\ + \frac{1}{2}(1-\beta)D_H^\alpha |k|^\alpha \exp[-i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)]t\} \end{aligned} \quad (3.63)$$

$$\hat{c} = \exp\{-v(ik)t + \frac{1}{2}D_H^\alpha |k|^\alpha [(1+\beta)\exp[i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)] + (1-\beta)\exp[-i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k)]\} \quad (3.64)$$

$$\hat{c} = \exp\{-v(ik)t + \frac{1}{2}D_H^\alpha |k|^\alpha 2[\cos(\alpha \frac{\pi}{2}) + \beta i \cdot \text{sen}(\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k))]\} \quad (3.65)$$

$$\hat{c} = \exp\{-v(ik)t + \cos(\alpha \frac{\pi}{2})D_H^\alpha |k|^\alpha [1 + \beta i \cdot \text{sgn}(k) \tan(\alpha \frac{\pi}{2})]\} \quad (3.66)$$

$$\hat{c} = \exp\{-D_H^{\alpha*} t |k|^\alpha [1 + i\beta \tan(\frac{\pi\alpha}{2}) \text{sgn}(k)] - ivtk\} \quad (3.67)$$

onde, $D_H^{\alpha*} = D_H^\alpha |\cos(\pi\alpha/2)|$. Essa solução não possui transformada inversa que possa ser expressa analiticamente, porém, rescrevendo em forma de função característica $\hat{g}(-k) = \phi(k)$, ou seja, substituindo k por $-k$, chega-se na função de densidade de uma distribuição estável, Equação (3.28), com parâmetro de localização $\delta = vt$ e parâmetro de escala $\gamma = \sqrt[\alpha]{D_H^{\alpha*} t}$, e quando $\alpha = 2$ recupera-se a solução mostrada para a ADE.

A derivação da Equação (3.67) mostra que, da mesma forma que o transporte de contaminantes regido pela ADE está sujeito a uma dispersão de solutos que se dá conforme o movimento Browniano, o transporte regido pela FADE tem dispersão de partículas conforme o voo de Lévy.

Já para condição inicial do tipo fonte contínua:

$$\begin{cases} c(x, 0) = 0 \\ c(0, t) = c_0 \\ c(\infty, t) = 0 \end{cases} \quad (3.68)$$

A solução da FADE, igualmente a solução simplificada encontrada por Ogata & Banks (1961) para a ADE, é dada pela unidade menos a função de distribuição acumulada $F(x)$ de uma distribuição estável simétrica:

$$c(x, t) = c_0 [1 - F(x | \alpha, 0, vt, \sqrt[\alpha]{D_H^\alpha (\cos(\pi\alpha/2)|t)})] \quad (3.69)$$

onde, para $\alpha = 2$ tem-se a solução simplificada de Ogata & Banks (1961) para a ADE.

A solução para fonte contínua da ADE por Ogata & Banks (1961), é expressa em forma da função erro:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_H t}} \right) \right] \quad (3.70)$$

onde, $\operatorname{erf}(z) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^z \exp(-t^2) dt$ é a função erro.

Benson (1998), para compatibilidade com a Equação (3.70), expressa a solução da FADE, Equação (3.69), com a definição de uma nova função erro:

$$serf_{\alpha}(z) = 2 \int_0^z f(x | \alpha, 0, 0, 1) dx \quad (3.71)$$

onde, $f(x | \alpha, 0, 0, 1)$ é a densidade da distribuição estável simétrica padrão. A função $serf_{\alpha}(z)$ relaciona-se com a função erro da seguinte forma:

$$serf_2(2z) = erf(z) \quad (3.72)$$

Assim, a solução da FADE para fonte continua é expressa por (Benson, 1998):

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - serf_{\alpha} \left(\frac{x - vt}{\sqrt[\alpha]{D_H^{\alpha} (|\cos(\pi\alpha/2)|) t}} \right) \right] \quad (3.73)$$

A Figura 3.19 compara a função erro $erf(z)$ e a função erro fracionária $serf(z)$ para $\alpha = 1.5$. Observa-se principalmente a diferença na inclinação de cauda.

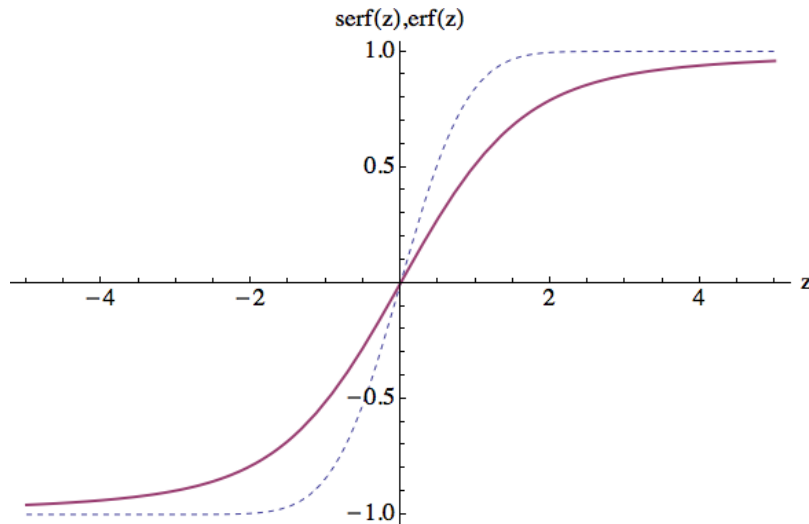


Figura 3.19 – Função erro $erf(z)$ (linha pontilhada) e função erro fracionária $serf_{\alpha}(z)$ com $\alpha = 1.5$ (linha sólida).

3.2.4 Modelo Reativo

Como visto anteriormente, durante o transporte de contaminante em meio poroso, reações químicas podem acontecer entre o soluto sendo transportado e o meio em questão, dependendo da reatividade do contaminante em relação as características químicas do meio. Huang et al. (2005) estende a FADE para contaminantes reativos da mesma maneira que é feito para a ADE.

Considera-se na equação da continuidade, $-n\partial c/\partial t = \text{div}F$, a adição de um termo que representa as possíveis interações químicas resultaram no retardo do processo de transporte (Freeze & Cherry, 1979):

$$\text{div}F = -n \frac{\partial c}{\partial t} - \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.74)$$

onde, ρ_d é o peso específico seco do solo [M/L^3] e $\partial S/\partial t$ representa a variação temporal da concentração da massa de soluto adsorvida por massa de solo. Assim, da mesma forma que na Equação (3.54), tem-se:

$$-\frac{\partial c}{\partial x} v_x + D_H^\alpha D_a^{q+1} c = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.75)$$

Considerando o caso mais simples de sorção, a isoterma linear, Equação(2.6), segue que:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.76)$$

substituindo na Equação (3.75):

$$-\frac{\partial c}{\partial x} v_x + D_H^\alpha D_a^{q+1} c = \frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \right) \quad (3.77)$$

define-se o fator de retardo, $R = (1 + \rho_d K_d / n)$, e tem-se a FADE reativa dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v' \frac{\partial c}{\partial x} + D_H^{\alpha'} D_a^\alpha c \quad (3.78)$$

onde, $v' = v/R$ e $D_H^{\alpha'} = D_H^\alpha / R$. Ou:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v' \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} (1 + \beta) D_H^{\alpha'} D_+^\alpha c + \frac{1}{2} (1 - \beta) D_H^{\alpha'} D_-^\alpha c \quad (3.79)$$

com solução para fonte continua:

$$c(x, t) = c_0 [1 - F(x | \alpha, 0, v't, \sqrt[{\alpha}]{D_H^{\alpha'}(|\cos(\pi\alpha/2)|)t})] \quad (3.80)$$

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Nesta pesquisa, utilizaram-se os dados dos ensaios laboratoriais feitos nas pesquisas de Carvalho (2001) e de Nascentes (2003). A escolha destes materiais foi fundamentada na dissertação de mestrado de Díaz-Sánchez (2011), na qual o autor analisa a utilização do modelo matemático de transporte de contaminantes clássico, fundamentado na ADE, para a simulação dos mesmos dados experimentais e com metodologia similar a proposta neste trabalho. Assim, a adoção dos trabalhos experimentais acima e a dissertação de Díaz-Sánchez (2011), serviram de ferramenta comparativa entre os modelos matemáticos de transporte de contaminantes estudados aqui.

Ambos os autores realizaram seus experimentos com solo laterítico, comumente encontrado no Brasil. Carvalho (2001) utilizou dois blocos de amostras indeformadas de solo *in-situ* extraídas de um antigo depósito de lixo do Município de Viçosa, localizado na Zona da Mata de Minas Gerais, sendo um bloco retirado a 3.0 m e outro a 7.0 m de profundidade, medidos a partir da superfície do terreno até o centro de gravidade da amostra. Nascentes (2003) utilizou um latossolo vermelho amarelo, extraído do aterro sanitário do município de Visconde do Rio Branco-MG, compactado até atingir peso específico de 15.63 kN/m^3 , correspondente a 95% do grau de compactação do Proctor Normal. Os dois locais estão separados por uma distância de 20 a 25 km aproximadamente.

Os resultados dos ensaios laboratoriais de caracterização dos solos estudados pelos autores são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e na Figura 4.1.

Tabela 4.1 - Granulometria e limites de consistência e a classificação unificada dos solos.

Trabalho	Prof.	USCS	Granulometria			Limites de Consistência		
			Argila(%)	Silte(%)	Areia(%)	LL	PL	PI
Carvalho (2001)	3m	CH	54	10	36	65.8	31.5	34.3
Carvalho (2001)	7m	CH	44	15	32	64	29.9	34
Nascentes (2003)	-	MH-CH	42	10	48	52	30	22

Tabela 4.2 - Peso específico natural (kg/m^3), peso específico seco (kg/m^3), peso específico seco máximo (kg/m^3) e porosidade (natural\compactado)

Trabalho	Prof.	ρ_s	ρ_d	$\rho_{d\max}$	n
Carvalho(2001)	3m	2710	1153	-	0.58
Carvalho(2001)	7m	2700	1570	-	0.42
Nascentes(2003)	-	2700	1560	1640	(0.43\0.39)

Tabela 4.3 - Umidade ótima, Condutividade hidráulica (m/dia), índice de vazios (natural\compactado) e grau de saturação.

Trabalho	Prof.	w_{op} (%)	k	e	S_r (%)
Carvalho(2001)	3m	-	8.05E-1	1.40	50.0
Carvalho(2001)	7m	-	2.32E-1	00.72	75.5
Nascentes(2003)	-	22.3	2.34E-4	(0.73\0.69)	83.2

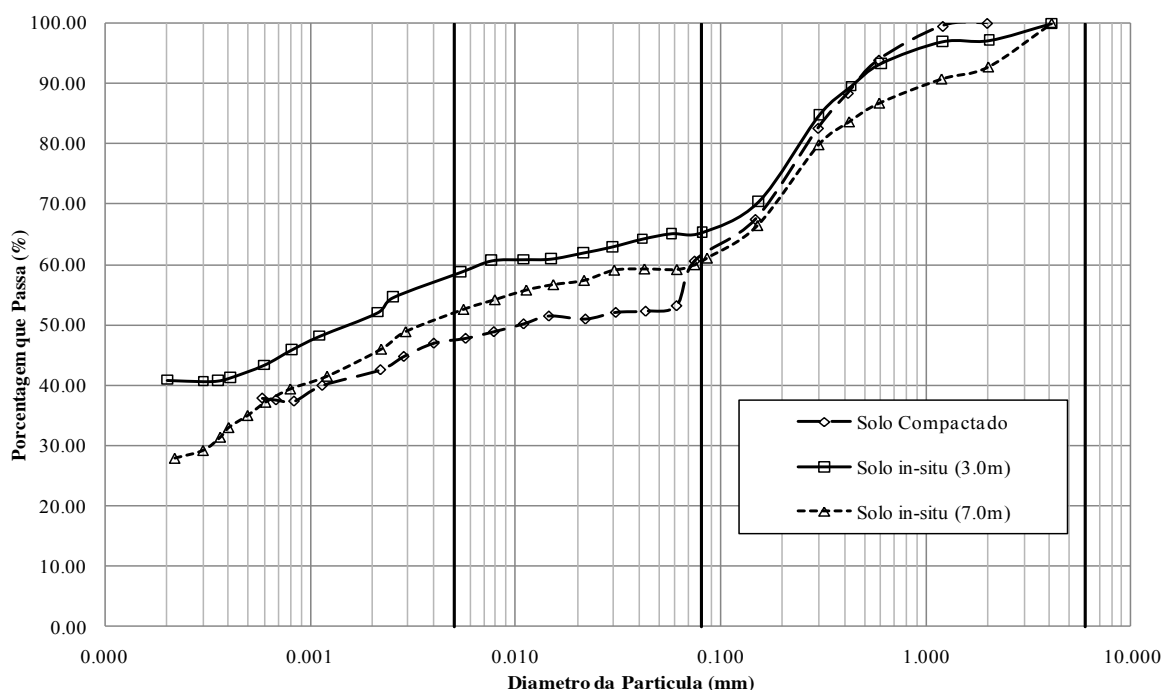


Figura 4.1 - Curva Granulométrica para os solos *in-situ* (3m) e *in-situ* (7m) de Carvalho (2001), e o solo compactado de Nascentes (2003) (Díaz-Sánchez, 2011).

Observa-se que os três materiais apresentam distribuição de partículas com comportamento bimodal, já que as maiores frequências de partículas se concentram nos teores mais finos e mais grossos. O material retido entre os tamanhos de 0.01 mm e 0.1 mm é insignificante em relação ao material retido nos extremos da curva granulométrica. E, finalmente, pode-se também concluir que os solos estudados são solos tropicais lateríticos.

Segundo Qasim & Chiang (1994), das diferentes espécies de metais pesados encontrados em vertedores de lixiviação, os íons de Cu^{2+} (Cobre), Zn^{2+} (Zinco), Cd^{2+} (Cádmio) e Pb^{2+} (Chumbo) são classificados como os contaminantes prioritários pela *Environmental Protection Agency* (EPA) e são os metais mais comumente detectados no deflúvio das águas de chuvas.

Carvalho (2001) utilizou uma solução sintética contaminante de nitratos dos íons acima citados, dissolvidos em água deionizada. Nascentes (2003) fez uso de uma solução sintética contaminante com amostras de percolado coletadas no atual lixão do Município de Visconde de Rio Branco, com os íons de Qasim & Chiang (1994) e adicionou íons de Cr^{3+} (Crômio) e Mn^{2+} (Manganês), porém, os íons de Cr^{3+} (Crômio), Cu^{2+} (Cobre) e Pb^{2+} (Chumbo) não são analisados devido à não detecção dos mesmos nos efluentes dos ensaios. As concentrações específicas de cada autor são descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Concentrações utilizadas por Carvalho (2001) e Nascentes (2003).

Íons	Carvalho (2001)	Nascentes (2003)
	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)
Cádmio (Cd^{2+})	20	1.6
Cobre (Cu^{2+})	300	-
Chumbo (Pb^{2+})	200	-
Zinco (Zn^{2+})	700	62
Manganês (Mn^{2+})	-	36

Carvalho (2001) realizou ensaios de coluna com o objetivo de determinar os fatores de retardo R e os coeficientes de dispersão dos íons dos metais ensaiados. Seguindo a metodologia apresentada por Matos (1995), preparou 6 corpos de prova com o material coletado, as amostras A1 a A3 para o solo coletado a 3 metros de profundidade e A4 a A6 para as amostras com o solo coletado a 7 metros de profundidade, todos com 0.1m de altura e 0.52m de diâmetro.

Nascentes (2003), que fez ensaios no solo laterítico compactado, moldou quatro corpos de prova com 0.05m de diâmetro e 0.1m de altura, numerados CP1 a CP4, visando alcançar o teor de umidade e peso específico seco ótimo obtido no ramo seco na curva de compactação do ensaio Proctor Normal, com precisão de 95%. A metodologia seguida por Nascentes (2003) é explicada de forma concisa na dissertação de Díaz-Sánchez (2011).

Por motivo de fuga do escopo proposto por esse trabalho, as metodologias adotadas por Carvalho (2001) e Nascentes (2003) na realização de seus ensaios de coluna, são apenas citadas e não profundamente descritas.

Carvalho (2001) e Nascentes (2003) ambos desprezaram os ensaios feitos nas amostra A1 e CP3, respectivamente, pois os mesmos apresentaram comportamento muito diferente aos das demais amostras, possivelmente em função de uma amostragem indevida.

As curvas de chegada do tipo concentração relativa versus tempo, foram obtidas a partir das curvas de chegada do tipo concentração relativa versus T , onde T é o parâmetro adimensional que representa a razão entre o volume de efluente coletado V_{efl} e o volume de poros V_p da amostra, de forma que o tempo a cada incremento é dado por:

$$t = \frac{TL}{v} \quad (4.1)$$

onde, v é velocidade de percolação e L é a altura da amostra.

Os resultados dos ensaios de coluna feitos por Carvalho (2001) e Nascentes (2003) são apresentados na Figura 4.3 e na Figura 4.3, em forma de curvas de chegada. Nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 são descritos os parâmetros experimentais encontrados e velocidade média de percolação para cada ensaio.

Finalmente, Carvalho (2001) conclui em seu trabalho que os íons de zinco (Zn^{+2}) e cádmio (Cd^{+2}) apresentam a maior mobilidade dentre os ensaiado, com a obtenção de um fator de retardo relativamente baixo, próximo de 2, o que indica baixa interação com o solo amostrado e fazendo com que os mesmo se transportem mais rapidamente no solo. Já os íons de cobre (Cu^{+2}) e chumbo (Pb^{+2}) apresentaram a menor mobilidade, com fatores de retardo em torno de

3,5 e 5 respectivamente, que evidência uma maior interação entre o contaminante e o solo estudado, e faz com que o transporte desses íons seja mais lenta.

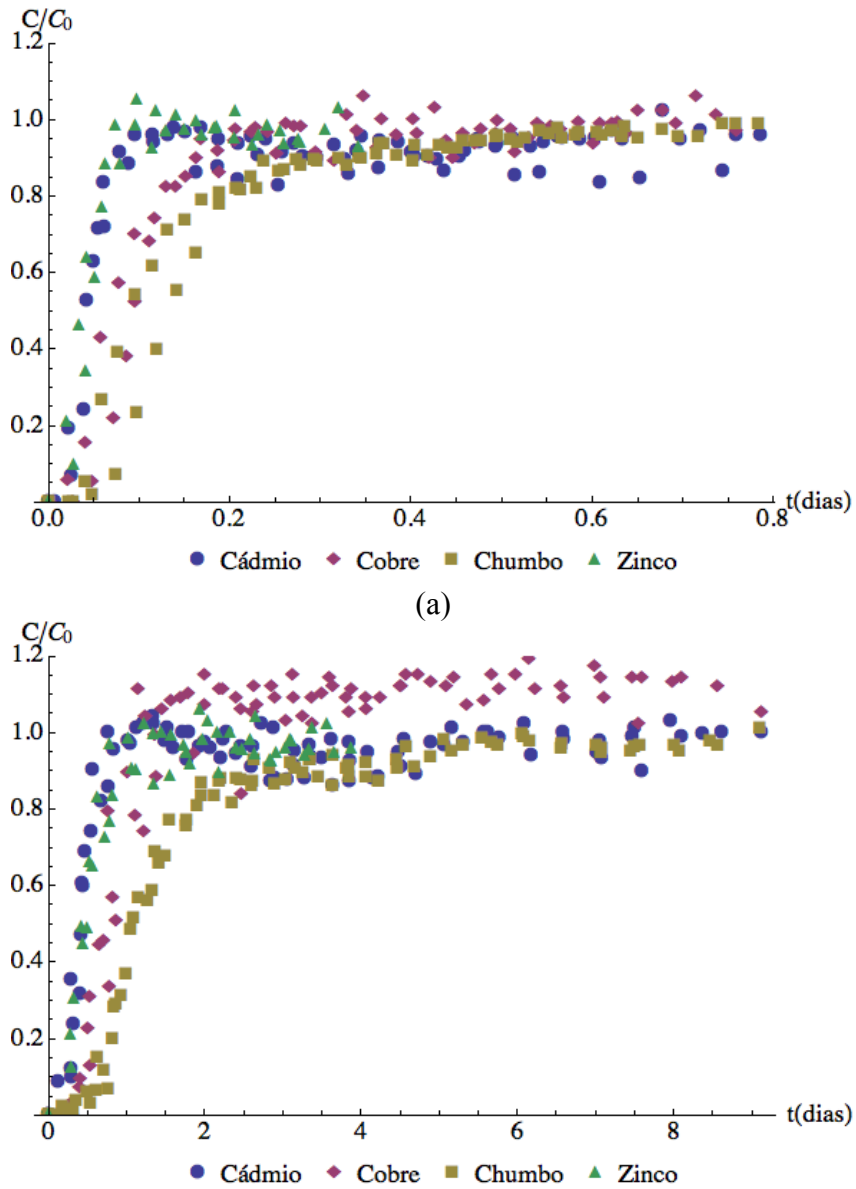


Figura 4.2 - Curvas de chegada experimentais para o solo *in-situ* (Carvalho, 2001), (a) amostras A2 e A3 e (b) amostras A4, A5 e A6.

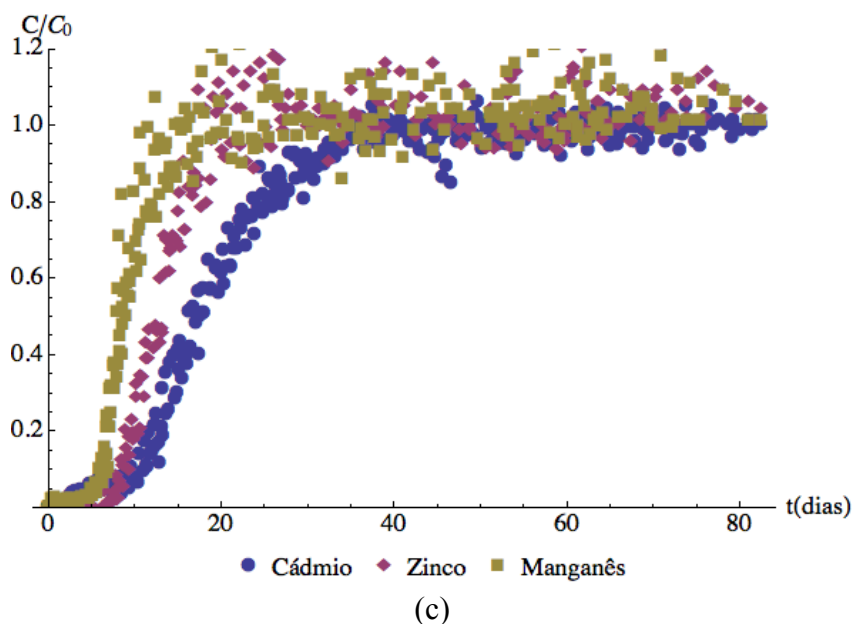


Figura 4.3 - Curvas de chegada experimentais para o solo compactado (Nascentes, 2003), amostras CP1, CP2 e CP4.

Tabela 4.5 - Parâmetros de transporte encontrados por Nascentes (2003).

Nascentes (2003)		Cádmio		Zinco		Manganês	
Amostras	$v(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	R	$D_H(m^2/dia)$	R	$D_H(m^2/dia)$	R
CP1	0.2093	0.00024	36.0	0.0010	26.5	0.0014	19.5
CP2	0.20736	0.00024	38.5	0.0006	27.5	0.0009	18.0
CP4	0.20304	0.00018	37.5	0.0006	26.0	0.0011	18.5
Média	0.20657	0.00022	37.3	0.0007	26.7	0.0011	18.7

Tabela 4.6 - Parâmetros de transporte encontrado por Carvalho (2001), para os íons de cádmio e Cobre.

Carvalho (2001)		Cádmio		Cobre	
Amostras	$v(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	R	$D_H(m^2/dia)$	R
A2 (3m)	4.0608	0.0118	2	0.1668	4
A3 (3m)	4.9248	0.0702	2	0.1745	3.5
A4 (7m)	0.45792	0.2678	1.9	0.1693	3.5
A5 (7m)	0.37152	0.0014	1.9	0.0020	3.4
A6 (7m)	0.4147	0.0001	1.95	0.0023	2.5

Tabela 4.7 - Parâmetros de transporte encontrado por Carvalho (2001), para os íons de chumbo e zinco.

Carvalho (2001)		Chumbo		Zinco	
Amostras	$v(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	R	$D_H(m^2/dia)$	R
A2 (3m)	4.0608	0.0382	5.5	0.0270	1.9
A3 (3m)	4.9248	0.0739	4.5	0.0486	1.8
A4 (7m)	0.45792	0.0511	5	0.4545	2.2
A5 (7m)	0.37152	0.0053	4.1	0.0079	1.7
A6 (7m)	0.4147	0.0040	4.5	0.0011	1.85

Nascentes (2003) conclui que os íons ensaiados, por ordem crescente de mobilidade, são organizados: Manganês (Mn^{+2}), zinco (Zn^{+2}) e cádmio (Cd^{+2}), o que corresponde com o fator de retardo encontrado de 18, 26 e 37 respectivamente. Foi observada uma maior inclinação na curva de chegada do cádmio, devida ao menor coeficiente de dispersão obtido para o íon, que provoca um pequeno aumento na concentração do soluto no efluente. A concentração inicial tem grande influencia no fator de retardo, pois, quanto maior a concentração, mais rápido o solo esgota sua capacidade de retenção de solutos, diminuindo o retardo. Ao analisar as curvas de chegada dos íons de manganês (Mn^{+2}) e zinco (Zn^{+2}), observou-se a ocorrência de dessorção, visto que não houve variação na concentração inicial da solução afluente, que causou a concentração relativa a alcançar valores maiores que 1, o autor explica que este fenômeno pode ser consequência do incremento no tempo de estabilização, que leva a substância contaminante a permanecer mais tempo em contato com as partículas sólidas do solo.

Díaz-Sanchez (2011) aponta que a grande diferença entre fatores de retardo obtidos por Carvalho (2001) e Nascentes (2003), se deve ao processo de compactação, que ao modificar a macro e a micro estrutura do solo, diminuir a porosidade e aumentar o peso específico, restringe o caminho percorrido pelo contaminante nos poros do solo, que se traduz no aumento do fator de retardo.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Calibração do Modelo

Com o modelo matemático fundamentado no cálculo fracionário definido no Capítulo 3, parte-se para a programação da solução analítica unidimensional do modelo. Para esta etapa foi escolhido o software matemático Wolfram Mathematica®, no qual o cálculo da solução da FADE tanto para fonte pontual, Equação (3.67), quanto para fonte contínua, Equação (3.69), é resolvida diretamente pela função *StableDistribution* própria do software, que já calcula numericamente a transformada inversa de Fourier da função característica da distribuição estável, pois como visto no capítulo 3, a distribuição estável não possui expressão analítica (Figura 4.4).

Para aplicação e verificação do modelo de transporte de contaminantes fundamentado na FADE, utilizaram-se os resultados das pesquisas descritas no item anterior sobre materiais, em especial as curvas de chegada dos ensaios de coluna realizados pelos autores já descritos. Dessa forma, é necessário realizar o ajuste dos dados experimentais à solução analítica do modelo matemático, onde se irá obter os parâmetros calibrados do modelo que ajustam as curvas de chegada calculadas com as de laboratório, chamado de calibração do modelo.

Bear & Cheng (2010) recomendam utilizar o método da Minimização por Mínimos Quadrados:

$$E = \sum_{i=1}^n \left[(c/c_0)_m - (c/c_0)_c \right]^2 \quad (4.2)$$

que, consiste em minimizar o erro expresso pelo quadrado da soma das diferenças entre uma amostra de valores reais e de valores estimados, neste caso, a concentração relativa experimental e a concentração relativa calculada teoricamente respectivamente.

Assim, foi utilizado para o ajuste das curvas experimentais o método dos Mínimos Quadrados. Com o conhecimento da velocidade média de percolação, v , para cada ensaio, a utilização de diferentes valores para os parâmetros D_H^α , R e α para o modelo fracionário e D_H e R para o modelo clássico, resulta em diferentes valores de concentração relativa

calculada, que se aproximam da concentração relativa experimental com certo erro, representado pelo quadrado da diferença entre as concentrações relativas, o que resulta em um processo iterativo de tentativas para alcançar a maior diminuição do erro.

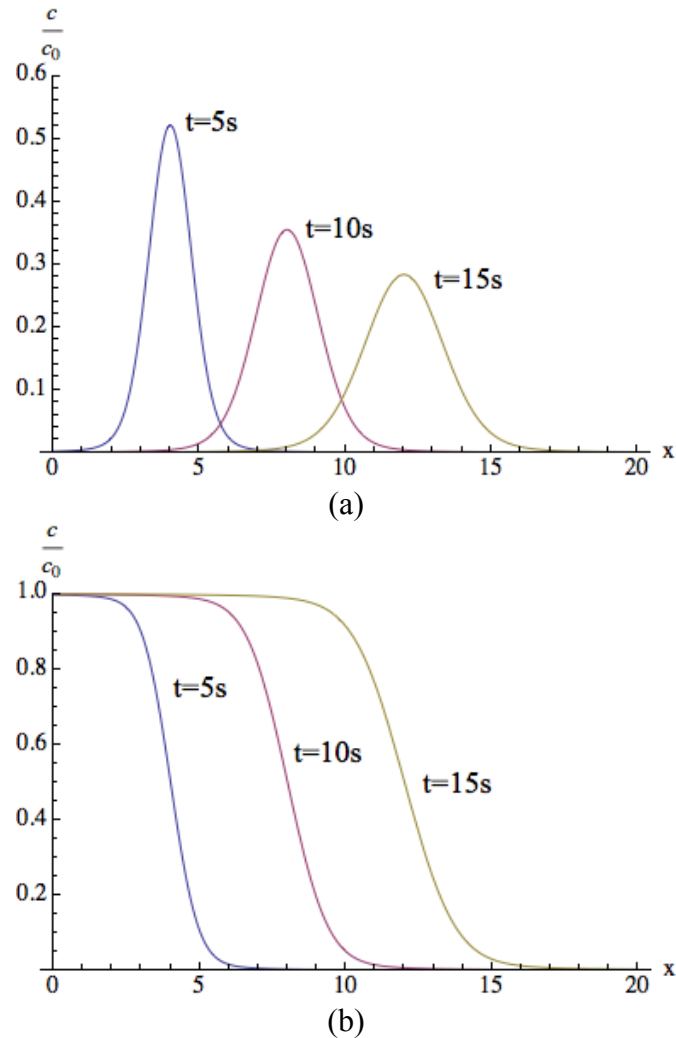


Figura 4.4 – Exemplo de solução da FADE para (a) fonte pontual e para (b) fonte contínua, calculada no software Wolfram Mathematica[®] com a função *StableDistribution*. Ambas as soluções para valores de $v=0,8m/s$, $D_H^\alpha=0,07m^\alpha/s$ e $\alpha=1,8$ (Valores aleatórios).

Para a determinação dos parâmetros calibrados do modelo, seguindo a metodologia descrita no parágrafo acima, foi programado o algoritmo CALIBRACAO (Apêndice A), desenvolvido no software Wolfram Mathematica[®], que otimiza os parâmetros, tanto para o modelo fracionário quanto para o modelo clássico, dentro de suas restrições ($1 < \alpha \leq 2$, $R \geq 1$ e

$D_H^\alpha, D_H > 0$) e minimiza o erro, através de vários métodos de minimização global contidos na função *NMinimize*, própria do software escolhido. Vale a pena comentar que devido a dificuldade de se separar experimentalmente os mecanismos de dispersão mecânica e difusão molecular, e com objetivo de continuar a metodologia empregada nas bibliografias pesquisadas, adotou-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D_H como o parâmetro de dispersão geral, que inclui a dispersão mecânica e a difusão molecular.

Apesar da solução da FADE, Equação (3.69), para $\alpha = 2$ ser a solução simplificada de Ogata & Banks (1961), para o processo de calibração do modelo clássico usou-se a solução completa de Ogata & Banks (1961) para melhor comparação.

Para a calibração com os dados de Nascentes (2003), agrupou-se os pontos experimentais, para cada metal utilizado, dos três corpos de prova ensaiados, usando-se o valor médio de velocidade de percolação referente aos três corpos de prova, gerando um conjunto com três curvas de chegada, e três velocidades médias de percolação correspondentes.

Para os dados de Carvalho (2001), utilizaram-se os valores de velocidade de percolação de cada uma das cinco amostras (2 amostras para o solo retirado a 3m e 3 amostras para o solo retirado a 7m), para cada metal ensaiado, gerando um conjunto com vinte curvas de chegada, e vinte velocidades médias de percolação correspondentes.

Calculou-se utilizando o modelo clássico, o coeficiente de dispersão e o fator de retardo que ajustam o conjunto de dados experimentais, e utilizando o modelo fracionário, calculou-se o coeficiente de dispersão fracionário, o fator de retardo e o índice de derivação que ajustam o conjunto de dados experimentais.

4.2.2 Efeito da Escala

Para analisar o comportamento de cada modelo com o aumento da escala, se propôs partir dos valores médios de parâmetros ajustados pela calibração dos dois modelos analisados (clássico e fracionário, item 4.2.1), os quais foram obtidos com 0,1m de coluna de solo (altura padrão do ensaio de coluna), e simular as curvas de chegada, de concentração relativa ao longo do tempo, para profundidades de 0,5m e 1m, maiores que os iniciais 10 centímetros ensaiados. Assim, deve-se observar o comportamento de cada modelo, quando o mesmo é usado para calcular curvas de chegada com distâncias maiores as quais o mesmo foi ajustado, e analisar a

consequência do uso de um modelo ou outro. Com o objetivo de calcular tal simulação, desenvolveu-se o algoritmo ESCALA (Apêndice A) no software Wolfram Mathematica®.

Em relação aos valores dos parâmetros utilizados nesta simulação, para os dados de Carvalho (2001), usou-se a média dos valores já calibrados das 5 amostras de solo para os metais de cobre, chumbo e zinco (todos obtidos a profundidade de 0,1m), e para o metal cádmio, devido a alta variação dos resultados obtidos, adotou-se apenas a amostra A2 como representante desde metal, resultando em um conjunto com quatro diferentes valores de parâmetros.

Já para Nascentes (2003), onde os parâmetros ajustados são referentes ao valor médio das amostras para cada metal, usou-se o conjunto de três diferentes valores ajustados de parâmetros, um para cada metal ensaiado.

4.2.3 Capacidade de Simulação do Modelo Clássico

Com o objetivo de analisar a capacidade do modelo clássico em reproduzir os resultados encontrados com o modelo fracionário, Pachepsky et al. (2000) sugerem ajustar o modelo fundamentado na ADE a curvas de chegadas calculadas com a FADE.

Assim, se propôs criar curvas de chegada para as profundidades de 0,1 (profundidade para a qual os parâmetros foram ajustados), 0,4, 0,9 e 1,6 metros, usando o modelo fracionário, com os valores dos parâmetros de transporte (α , D_H^α , ν e R) calibrados com os dados experimentais de Carvalho (2001), especificamente as amostras de cobre (amostra A2 e A4) e zinco (amostra A3), escolhidas de acordo com o índice de derivação, e calibrar o modelo clássico, com o mesmo método dos mínimos quadrados (item 4.2.1), para tais curvas de chegada calculadas com a FADE. Dessa forma, pretende-se analisar a capacidade da ADE em ajustar, ou reproduzir as curvas de chegada calculadas com a FADE para diferentes profundidades.

Nesta metodologia foi desenvolvido o algoritmo CAP_ADE (Apêndice A) no software Wolfram Mathematica® para calcular a simulação proposta.

4.2.4 Análise Probabilística de Sensibilidade

Em problemas de engenharia civil, principalmente na geotecnia, é necessária a utilização de métodos probabilísticos para analisar a resposta do problema com a variação dos parâmetros

do modelo, comumente encontrada quando se trata de casos reais, o que gera incerteza em relação aos valores de entrada adotados na simulação do modelo. Métodos probabilísticos são aqueles que permitem a avaliação da distribuição de probabilidade de uma variável dependente em função do conhecimento das distribuições estatísticas das variáveis independentes que geram a variável dependente (Assis et al., 2002). Uma análise de sensibilidade é caracterizada por observar como cada parâmetro altera a solução e estabelecer o controle de cada parâmetro sobre o comportamento do fenômeno (Díaz-Sanchez, 2011).

Nesta dissertação usou-se o método probabilístico FOSM (*First Order Second Moment*). O Método FOSM tem como base o truncamento da função de expansão da Série de Taylor. As vantagens deste tipo de solução são cálculos matemáticos simplificados e o conhecimento apenas dos valores da média e desvio padrão das distribuições estatísticas das variáveis que formam a função (Assis et al., 2002).

Para o conhecimento da função de probabilidade de uma função, considerando que a mesma seja uma distribuição normal, necessita-se dos valores da média e variância da função em questão. No caso do transporte de contaminantes, a função ou variável dependente é a concentração relativa, e as variáveis independentes são os parâmetros do modelo fracionário, o índice de derivação α , o coeficiente de dispersão fracionário D_H^α , a velocidade de percolação ν e o fator de retardo R . Assim, a média da concentração relativa é calculada com os valores médios dos parâmetros do modelo encontrados com o processo de calibração. A variância é calculada pelo FOSM (Harr, 1987):

$$\text{VAR}\left(\frac{c}{c_0}\right) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial c_r}{\partial X_i}\right)^2 \text{VAR}(\chi_i) \quad (4.3)$$

onde, χ_i é cada variável independente da análise. Devido à concentração relativa ser função do espaço x e do tempo t , a análise será feita para um valor fixo de x ao longo do tempo t .

Com a aplicação do FOSM ao modelo fracionário, tem-se o conhecimento da variação da concentração relativa ao longo do tempo, e de acordo com a Equação (4.3), a parcela de contribuição de cada parâmetro do modelo, que representa a importância de cada parâmetro

para a solução do modelo ao longo do tempo. Para esta metodologia foi desenvolvido o algoritmo SENSIBILIDADE no software Wolfram Mathematica®.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS

5.1 CALIBRAÇÃO DO MODELO

5.1.1 Apresentação dos Resultados

Em seguida apresentam-se os resultados do processo de calibração, descrito no item 4.2.1. As Figuras 5.1 a 5.6 apresentam as curvas de chegada ajustadas para os pontos experimentais de Carvalho (2001) e Nascentes (2003). A Figura 5.1 representa os resultados de calibração com a amostra A2 de Carvalho (2001), seguida das Figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, que representam o resultado de calibração para as amostras A3, A4, A5 e A6 respectivamente. A Figura 5.6 representa o resultado de calibração para os pontos de Nascentes (2003). As curvas com linhas sólida representam o modelo fracionário, e as curvas com linha pontilhada representam o modelo clássico.

As Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, descrevem os parâmetros do modelo fracionário, coeficiente de dispersão fracionário D_H^α , fator de retardo R e índice de derivação α , os parâmetros do modelo clássico, coeficiente de dispersão D_H e fator de retardo R , ajustados aos dados experimentais de Carvalho (2001), para os íons dos metais de cádmio, cobre, chumbo e zinco respectivamente. A Tabela 5.5 descreve os mesmos parâmetros do modelo fracionário e clássico, ajustados para os pontos experimentais de Nascentes (2003). As Tabelas 5.1 a 5.5 também mostram o respectivo erro no ajuste encontrado pelo método dos mínimos quadrados (MMQ), quando usado os modelos fracionário e clássico.

Tabela 5.1 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal cádmio, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.

Carvalho (2001) – Cádmio			Parâmetros Modelo Fracionário				Parâmetros Modelo Clássico		
Amostra	Prof.	$v(m/dia)$	$D_H^{\alpha}(m^{\alpha}/dia)$	A	R	Erro	$D_H(m^2/dia)$	R	Erro
A2	3m	4.0608	215.289	1.003	1.892	0.078	0.041	2.138	0.326
A3	3m	4.9248	9.06	1.062	2.022	0.054	0.092	2.233	0.159
A4	7m	0.45792	0.127	1.3	1.604	0.06	0.01	1.975	0.093
A5	7m	0.37152	0.099	1.239	1.524	0.063	0.003	1.704	0.09
A6	7m	0.4147	0.446	1.049	1.766	0.061	0.001	1.817	0.087

Tabela 5.2 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal cobre, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.

Carvalho (2001) - Cobre			Parâmetros Modelo Fracionário				Parâmetros Modelo Clássico		
Amostra	Prof.	$v(m/dia)$	$D_H^{\alpha}(m^{\alpha}/dia)$	α	R	Erro	$D_H(m^2/dia)$	R	Erro
A2	3m	4.0608	0.480	1.362	3.822	0.046	0.041	4.269	0.079
A3	3m	4.9248	0.323	1.662	3.416	0.044	0.1356	4.374	0.053
A4	7m	0.45792	0.003	1.999	3.287	0.0274	0.003	3.516	0.0275
A5	7m	0.37152	0.0026	1.999	3.223	0.2488	0.0027	3.456	0.2488
A6	7m	0.4147	0.002	2.0	2.635	0.3022	0.002	2.757	0.3023

Tabela 5.3 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal chumbo, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.

Carvalho (2001) – Chumbo			Parâmetros Modelo Fracionário				Parâmetros Modelo Clássico		
Amostra	Prof.	$v(m/dia)$	$D_H^{\alpha}(m^{\alpha}/dia)$	α	R	Erro	$D_H(m^2/dia)$	R	Erro
A2	3m	4.0608	0.549	1.402	5.468	0.006	0.075	6.583	0.045
A3	3m	4.9248	0.869	1.468	4.519	0.013	0.244	6.829	0.041
A4	7m	0.45792	0.226	1.187	5.095	0.012	0.008	6.216	0.083
A5	7m	0.37152	0.047	1.492	4.167	0.019	0.012	5.568	0.037
A6	7m	0.4147	0.101	1.305	4.789	0.034	0.008	5.950	0.087

Tabela 5.4 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Carvalho (2001), metal zinco, com o respectivo erro de ajuste do MMQ.

Carvalho (2001) - Zinco			Parâmetros Modelo Fracionário				Parâmetros Modelo Clássico		
Amostra	Prof.	$v(m/dia)$	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	α	R	Erro	$D_H(m^2/dia)$	R	Erro
A2	3m	4.0608	0.016	2	1.892	0.0254	0.017	1.972	0.0255
A3	3m	4.9248	0.433	1.582	1.699	0.014	0.135	2.176	0.021
A4	7m	0.45792	0.083	1.425	2.186	0.014	0.017	3.016	0.033
A5	7m	0.37152	0.021	1.691	1.646	0.020	0.009	2.073	0.023
A6	7m	0.4147	0.003	1.937	1.890	0.015	0.002	2.003	0.015

Tabela 5.5 - Parâmetros dos modelos fracionário e clássico, ajustados para os dados experimentais de Nascentes (2003), com o respectivo erro de ajuste do MMQ.

Nascentes (2003)		Parâmetros Modelo Fracionário				Parâmetros Modelo Clássico		
Íon	$v(m/dia)$	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	α	R	Erro	$D_H(m^2/dia)$	R	Erro
Cádmio	0.20657	0.003	1.816	36.00	0.4503	0.0019	39.41	0.4689
Zinco	0.20657	0.0007	1.999	25.73	1.275	0.0008	26.69	1.276
Manganês	0.20657	0.0009	1.999	17.69	2.397	0.0009	18.46	2.397

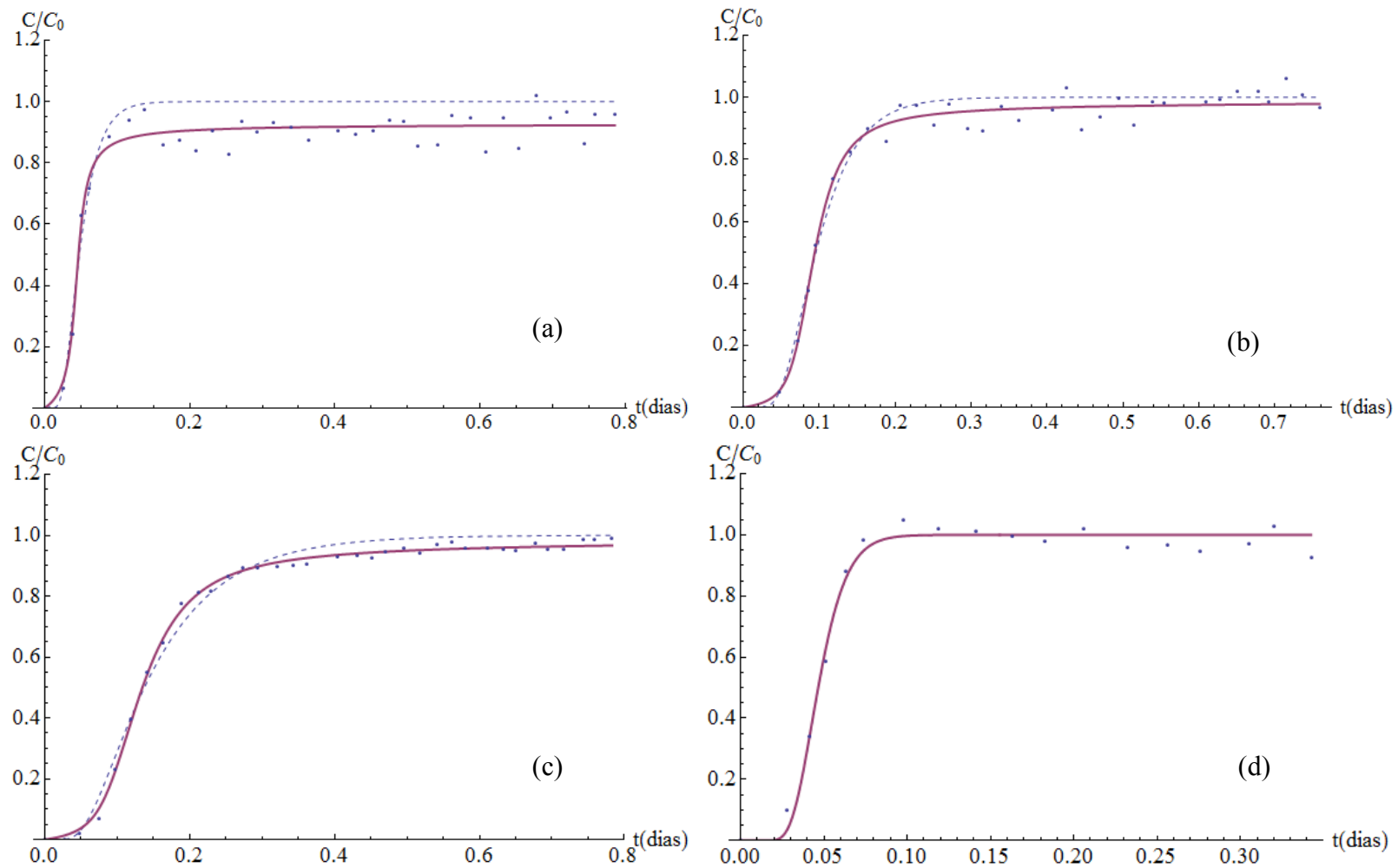


Figura 5.1 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo *in-situ*, amostra 2, retirada na profundidade de 3 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solida) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

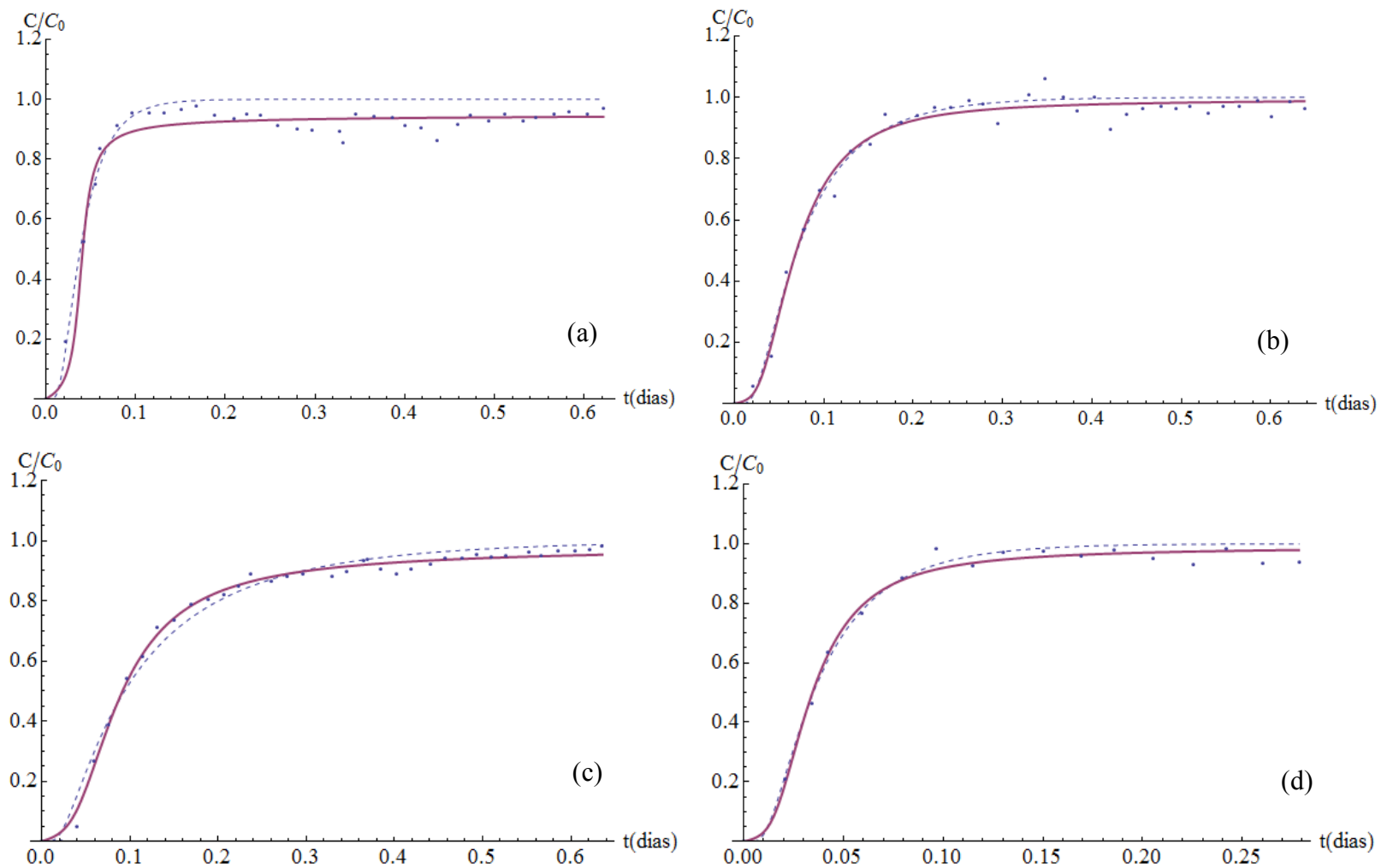


Figura 5.2 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo *in-situ*, amostra 3, retirada na profundidade de 3 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solid) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

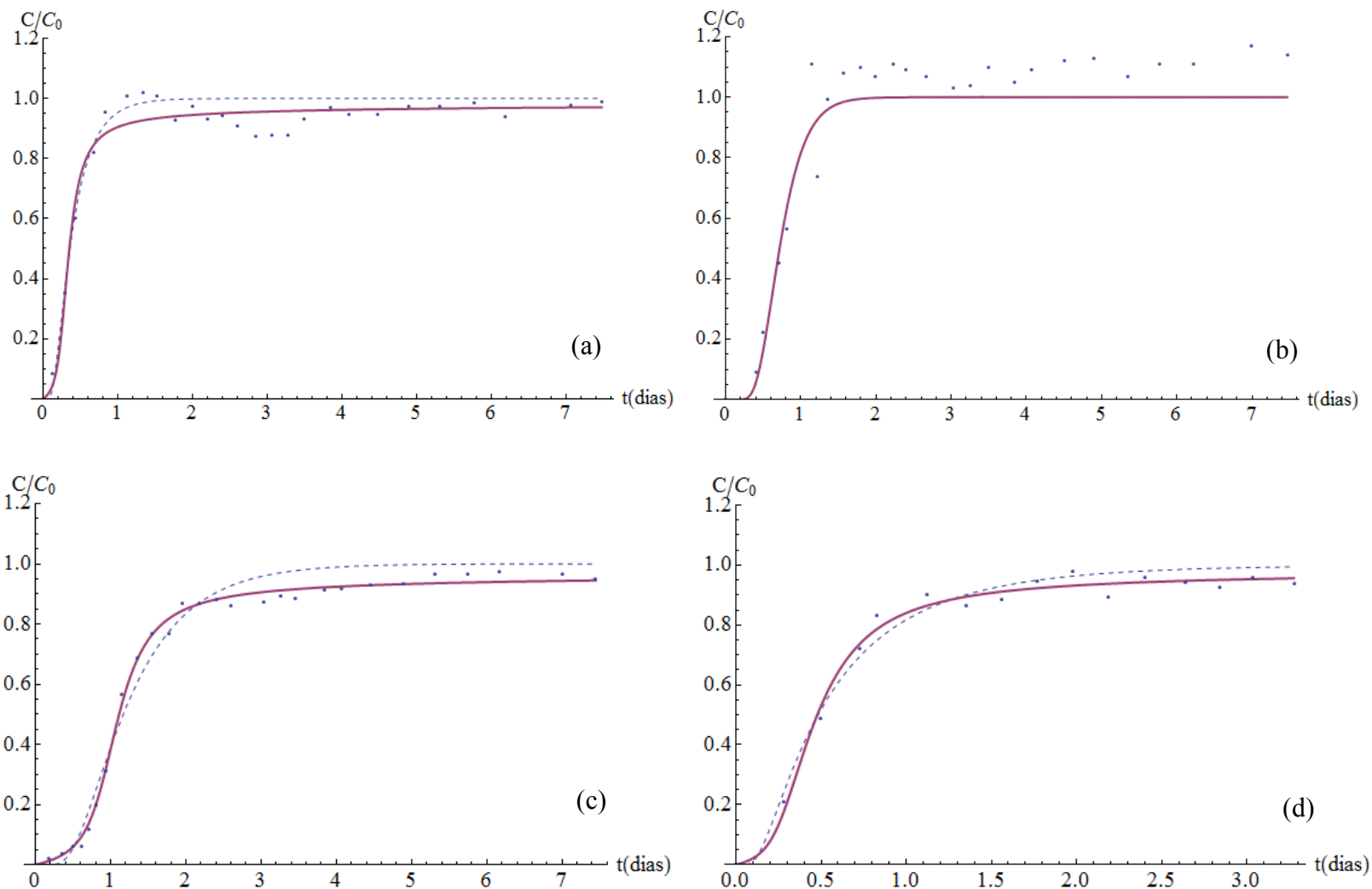


Figura 5.3 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo *in-situ*, amostra 4, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solid) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

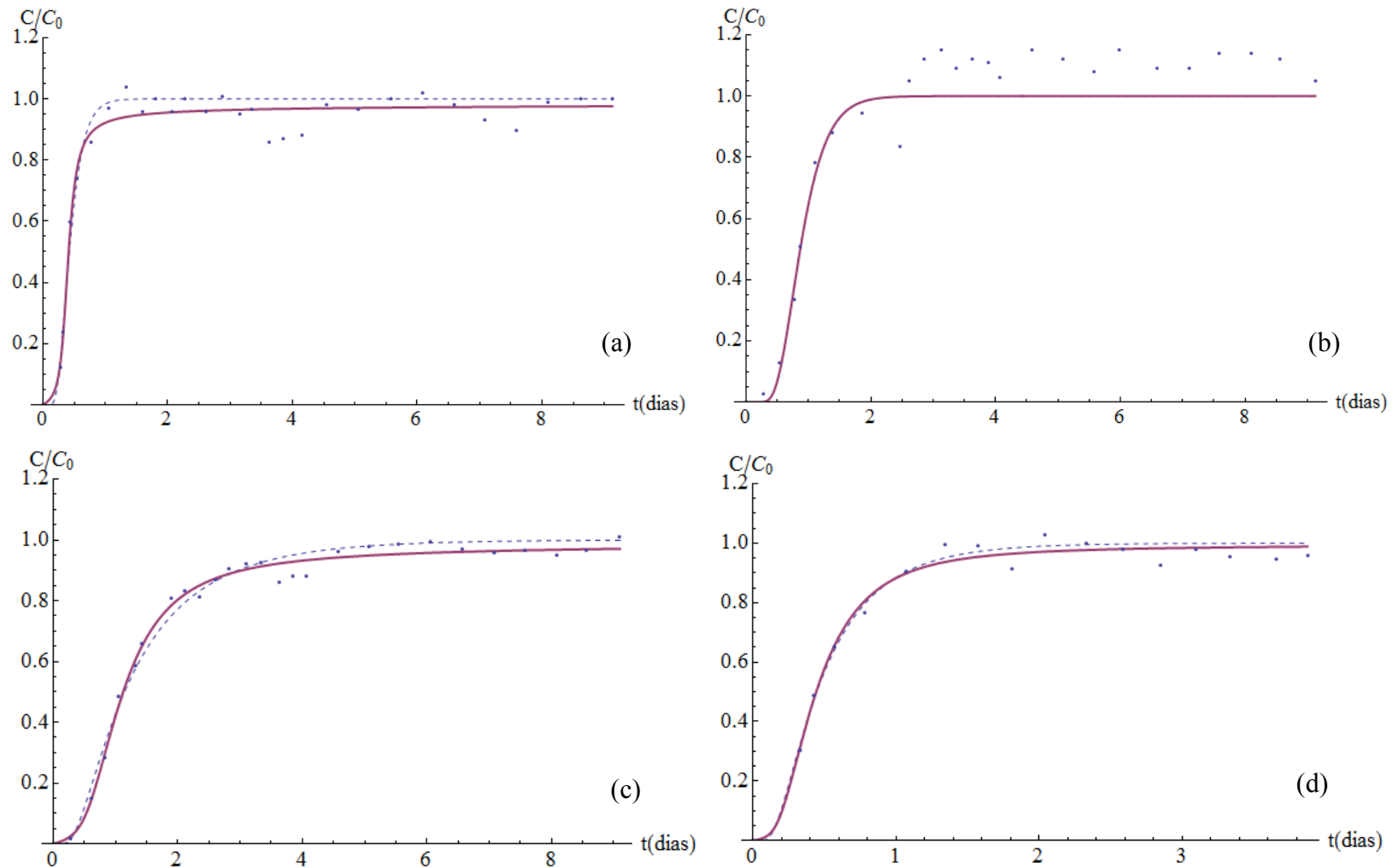


Figura 5.4 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo *in-situ*, amostra 5, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solid) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

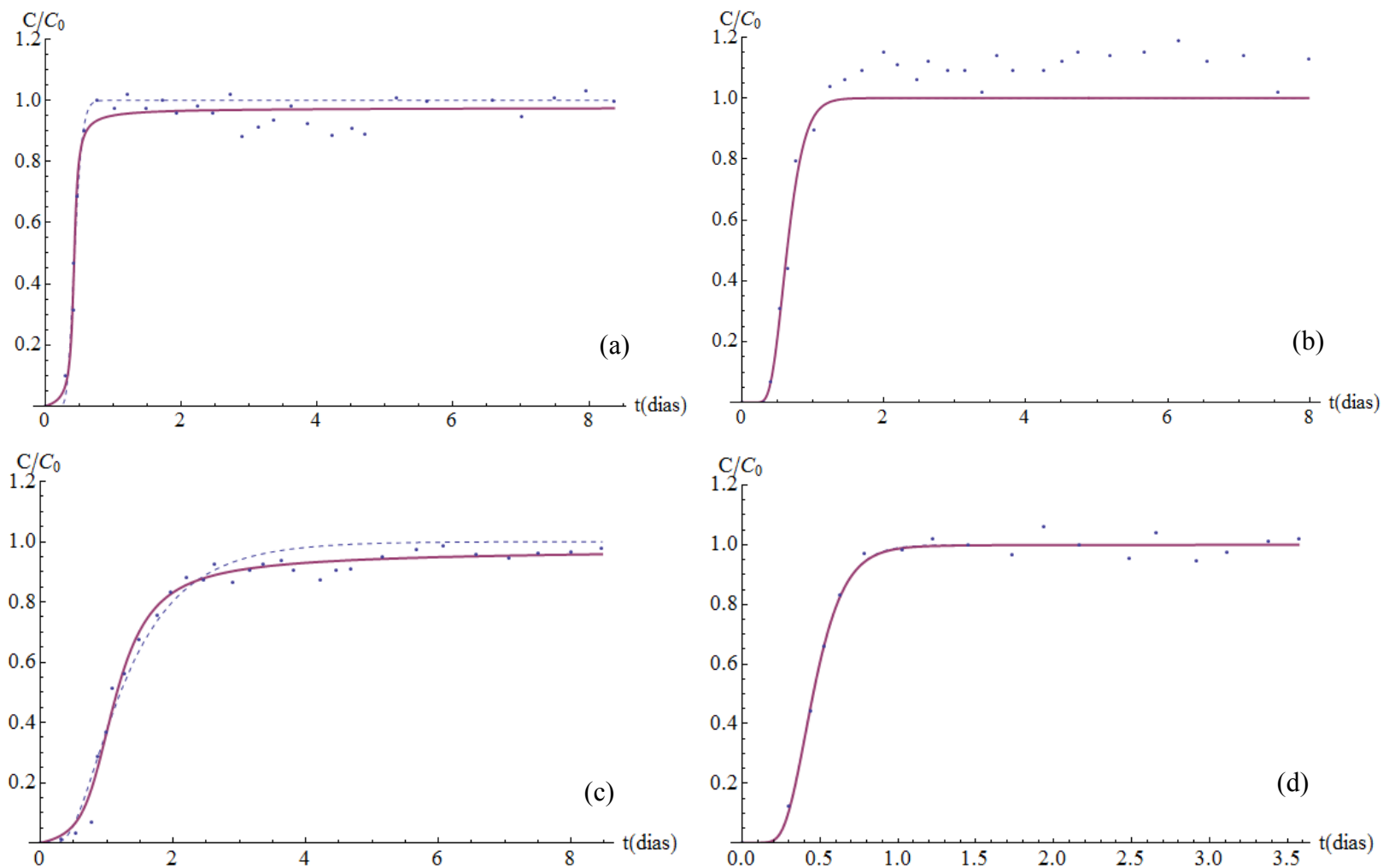


Figura 5.5 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo *in-situ*, amostra 6, retirada na profundidade de 7 metros, para os metais (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) zinco. (Linha solid) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

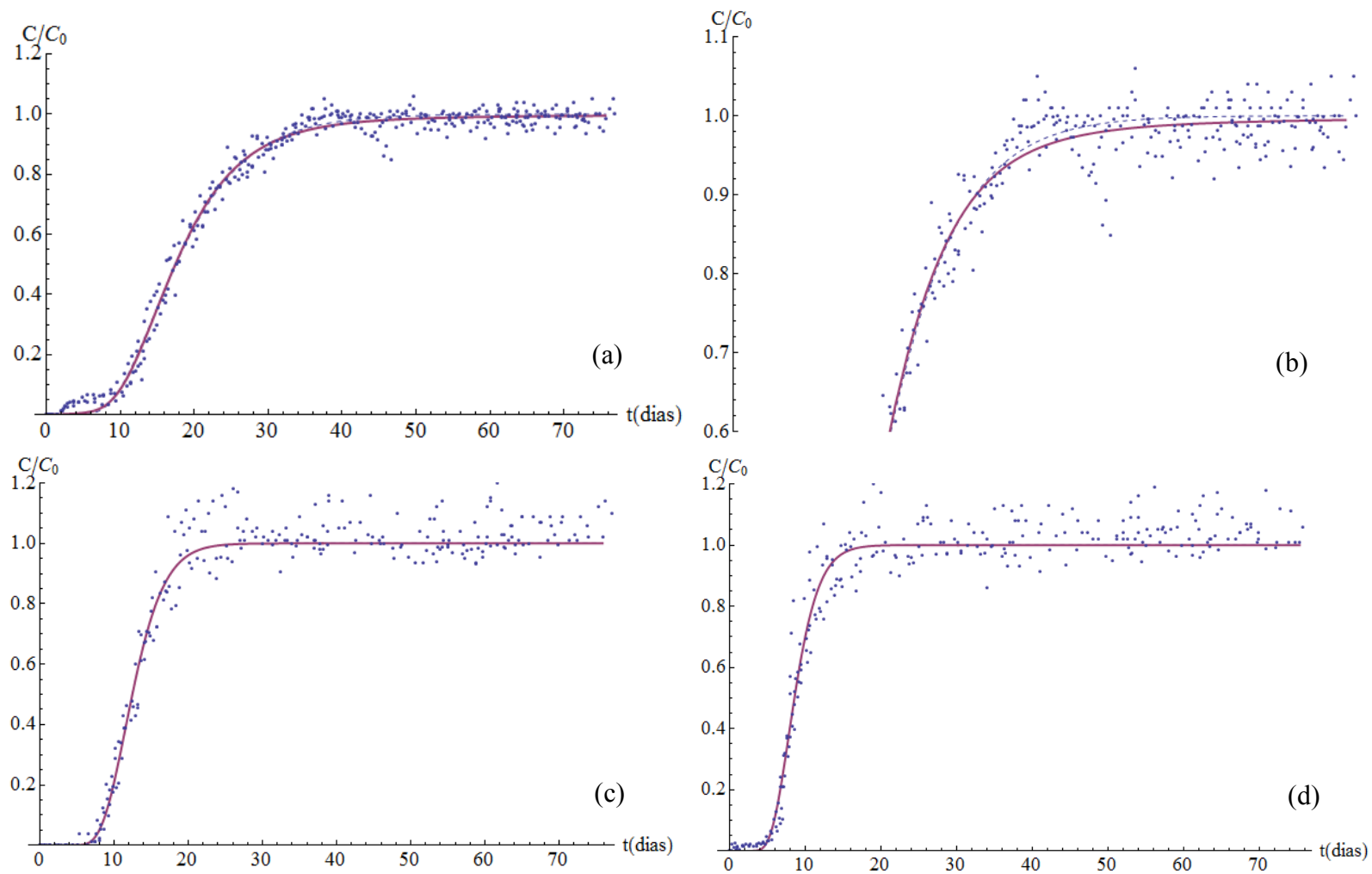


Figura 5.6 - Curvas de chegada calibradas com os pontos experimentais para o solo compactado, para os metais (a) cádmio, (b) cádmio (ampliado), (c) zinco, (d) manganês. (Linha solida) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

5.1.2 Validação da metodologia

Primeiramente, apesar de não comentado na metodologia descrita no item 4.2.1, durante o processo de calibração, comparou-se os parâmetros ajustados do modelo fundamentado na ADE, encontrados pelo algoritmo CALIBRACAO (Apêndice A), com os parâmetros ajustados encontrados por Díaz-Sánchez (2011), com objetivo de validação da metodologia proposta neste trabalho e do algoritmo criado. Díaz-Sánchez (2011) adotou o coeficiente de dispersão de forma específica, ou seja, separando a dispersão mecânica da difusão molecular, Equação (2.2), sendo está última desprezível em relação a primeira. Assim, para equivalência entre metodologias, segue:

$$D_H = \alpha_i \cdot v \quad (5.1)$$

As Tabelas 5.6 e 5.7 mostram a comparação entre os parâmetros do modelo clássico ajustados pelo algoritmo CALIBRACAO (Apêndice A) e os mesmos encontrados por Díaz-Sánchez (2011).

Díaz-Sánchez (2011) adotou em seu trabalho, a média da velocidade de percolação para cada profundidade retirada de solo, agrupando os pontos experimentais das amostras (média das velocidades e o conjunto de pontos das amostras A2 e A3, a 3m, e média das velocidades e conjunto de pontos das amostras A4, A5 e A6, a 7m), para cada tipo de metal ensaiado por Carvalho (2001). Para os dados experimentais de Nascentes (2003), Díaz-Sánchez (2011) utiliza o mesmo grupo de valores de velocidade de percolação e pontos experimentais descritos na metodologia deste trabalho, apresentada no item 4.2.1, que são os valores médios de velocidade de percolação e pontos experimentais agrupados dos três corpos de prova ensaiados para cada tipo de metal. Desta maneira, as Tabelas 5.6 e 5.7, apresentam os parâmetros do modelo clássico calibrados para os pontos experimentais agrupados conforme o descrito acima, com os valores médios de velocidade.

Neste trabalho, com o objetivo de ampliar a quantidade de calibrações para os dados de Carvalho (2001), foram adotadas para o processo de calibração todas as amostras ensaiadas de forma individual, como já descrito no item 4.2.1.

Conclui-se pelas Tabelas 5.6 e 5.7, que a metodologia utilizada nesta dissertação, especificamente o algoritmo CALIBRACAO (Apêndice A) desenvolvido, encontra com apenas um pequeno desvio, os mesmos parâmetros calibrados apresentados por Díaz-Sanchez (2001), validando ambas as metodologias.

Tabela 5.6 - Comparação entre os parâmetros do modelo clássico ajustados pela metodologia deste trabalho e os parâmetros apresentados por Díaz-Sanchez (2011), para os pontos experimentais de Carvalho (2001).

Carvalho (2001)			Algoritmo CALIBRACAO			Díaz-Sanchez (2011)	
Íon	Prof.	$\bar{v}(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	$\alpha_l = D_H/v$	R	α_l	R
Cádmio	3m	4.4929	0.054	0.0120	2.21	0.011	2.22
Cádmio	7m	0.4147	0.003	0.0078	1.85	0.008	1.85
Cobre	3m	4.4929	0.085	0.0189	4.45	0.018	4.45
Cobre	7m	0.4147	0.003	0.0075	3.22	0.008	3.21
Chumbo	3m	4.4929	0.159	0.0354	6.81	0.034	6.77
Chumbo	7m	0.4147	0.009	0.0216	5.94	0.021	5.91
Zinco	3m	4.4929	0.054	0.0120	2.05	0.012	2.06
Zinco	7m	0.4147	0.007	0.0166	2.19	0.016	2.19

Tabela 5.7 - Comparação entre os parâmetros do modelo clássico ajustados pela metodologia deste trabalho e os parâmetros apresentados por Díaz-Sanchez (2011), para os pontos experimentais de Nascentes (2003).

Nascente (2003)		Algoritmo CALIBRACAO			Díaz-Sanchez (2011)	
Íon	$\bar{v}(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	$\alpha_l = D_H/v$	R	α_l	R
Cádmio	0.20657	0.0019	0.0092	39.41	0.0091	39.38
Zinco	0.20657	0.0008	0.0039	26.69	0.0038	26.65
Manganês	0.20657	0.0009	0.0044	18.46	0.0044	18.47

5.1.3 Discussão dos Resultados

As Tabelas 5.8 e 5.9 comparam, de acordo com o índice de derivação α , o aumento relativo no coeficiente de dispersão fracionário D_H^α em relação ao coeficiente de dispersão calculado com a ADE, a diminuição no fator de retardo calculado com a FADE em relação ao calculado

com a ADE, e aponta a diminuição no erro do ajuste de dados experimentais feito pelo método dos mínimos quadrados (MMQ).

Tabela 5.8 - Comparação relativa entre os resultados do processo de calibração dos modelos fracionário e clássico, em ordem crescente de parâmetro α , para os dados experimentais de Nascentes (2001).

Nascentes (2003)	α	$\frac{D_H^\alpha - D_H}{D_H}$	$\frac{R^\alpha - R}{R}$	Diferença no erro de ajuste do MMQ
Cádmio	1.816	57.9%	-8.7%	-0.019
Zinco	1.999	-12.5%	-3.6%	-0.001
Manganês	1.999	0.0%	-4.2%	0.000

Tabela 5.9 - Comparação relativa entre os resultados do processo de calibração dos modelos fracionário e clássico, em ordem crescente de parâmetro α , para os dados experimentais de Carvalho (2001).

Carvalho (2001)	α	$\frac{D_H^\alpha - D_H}{D_H}$	$\frac{R^\alpha - R}{R}$	Diferença no erro de ajuste do MMQ
Cádmio A2	1.003	524995.1%	-11.5%	-0.248
Cádmio A6	1.049	44500.0%	-2.8%	-0.026
Cádmio A3	1.062	9747.8%	-9.4%	-0.105
Chumbo A4	1.187	2725.0%	-18.0%	-0.071
Cádmio A5	1.239	3200.0%	-10.6%	-0.027
Cádmio A4	1.3	1170.0%	-18.8%	-0.033
Chumbo A6	1.305	1162.5%	-19.5%	-0.053
Cobre A2	1.362	1070.7%	-10.5%	-0.033
Chumbo A2	1.402	632.0%	-16.9%	-0.039
Zinco A4	1.425	388.2%	-27.5%	-0.019
Chumbo A3	1.468	256.1%	-33.8%	-0.028
Chumbo A5	1.492	291.7%	-25.2%	-0.018
Zinco A3	1.582	220.7%	-21.9%	-0.007
Cobre A3	1.662	138.2%	-21.9%	-0.009
Zinco A5	1.691	133.3%	-20.6%	-0.003
Zinco A6	1.937	50.0%	-5.6%	0.000
Cobre A4	1.999	0.0%	-6.5%	0.000
Cobre A5	1.999	-3.7%	-6.7%	0.000
Cobre A6	2	0.0%	-4.4%	0.000
Zinco A2	2	-5.9%	-4.1%	0.000

Dos resultados apresentados nas Figuras 5.1 a 5.6, e pelas Tabelas 5.8 e 5.9, observam-se os seguintes aspectos em relação aos resultados obtidos com o modelo fracionário:

O erro de ajuste apresentado pelo método dos mínimos quadrados, encontrado com o modelo fracionário, é sempre menor ou igual ao erro apresentado pelo modelo clássico. Tal fato mostra que a curva sigmoïdal não gaussiana, principalmente no que diz respeito a inclinação de cauda, gerada pelo modelo fracionário, ajusta de forma mais precisa os dados analisados, possivelmente devido ao grau de heterogeneidade do campo de velocidades dentro das amostras. Observa-se que quanto mais próximo de 1 é o índice de derivação α encontrado, maior é melhoria do erro de ajuste do método dos mínimos quadrados encontrado. Um parâmetro α muito próximo de 1 representa um meio poroso mais complexo, com campo de velocidades altamente heterogêneo, onde irá ocorrer uma super-difusão, criando um comportamento não fickiano (não representado pela Lei de Fick clássica). Da mesma forma, para ajustes do modelo fracionário com parâmetro α muito próximo de 2, a diminuição do erro é quase imperceptível, representando um meio mais homogêneo, no qual a modelagem com o modelo clássico é satisfatória. O comportamento constatado acima já era esperado pois, como descrito no capítulo 3, para $\alpha = 2$ o modelo fracionário recai no modelo clássico fundamentado na ADE, logo a performance dos dois modelos devem ser praticamente iguais.

Nota-se também que, o coeficiente de dispersão fracionário D_H^α chega a ser bem maior que coeficiente de dispersão D_H . Como mostrado no capítulo 3, o coeficiente de dispersão fracionário passa a ter unidade do tipo $[L^\alpha]/[T]$, fazendo com que o mesmo seja dependente do índice de derivação α , o que causa o aumento do valor encontrado para o coeficiente de dispersão fracionário ajustado com valores de α mais próximos do limite de 1. Tal variação no valor do coeficiente fracionário, se trata da vantagem do modelo fundamentado na FADE em relação ao fundamentado na ADE, pois, uma vez que o índice de derivação correto for calculado, o coeficiente de dispersão se torna constante para qualquer escala, e não necessita ser escalonado em função da distancia de estudo, como acontece no modelo clássico. Já para valores de α próximos de 2, os modelos se equivalem, e a diferença entre os coeficientes de dispersão se torna nula.

Os parâmetros calibrados com modelo fracionário, principalmente para a amostras A2 do íon de cádmio de Carvalho (2001), mostrou-se ser um caso extremo, onde o índice de derivação α calculado aproximou-se do limite inferior do parâmetro, com valor de 1,003. Isto gerou

uma curva de chegada que difere bastante do modelo clássico, e conseqüentemente apresenta a maior diminuição do erro, ou o maior acerto. Porém, o valor do coeficiente de dispersão calculado para tal curva, tornou-se ordens de grandeza superior ao valor encontrado pela ADE. Possivelmente, na amostra de solo usada para a percolação de cádmio, tenha ocorrido uma não-conformidade imperceptível a Carvalho (2001), que resultou em uma amostra altamente complexa e heterogênea, característica que não foi possível ser observada com a análise pelo modelo clássico. Pelo fato do fator de retardo apresentado pela calibração da amostra de cádmio não ter sofrido grandes variações, a interação entre o contaminante de cádmio e o solo estudado não caberia como possível motivo para tal variação extrema.

O fator de retardo R também difere-se entre os valores calibrados por cada modelo (Tabelas 5.8 e 5.9). Apesar do fator de retardo não ser afetado diretamente pelo cálculo fracionário, pois possui a mesma representação física (fenômeno de sorção) e matemática para os dois modelos, porém, o ajuste numérico feito no processo de calibração, gera valores diferentes para o retardo encontrado por cada modelo. A mudança de valores encontrados para o retardo não é tão previsível e diretamente relacionada ao índice de derivação α como a do coeficiente de dispersão. Observa-se de maneira geral, uma diminuição maior, em relação ao fator de retardo ajustado pela ADE, do fator de retardo ajustado pelo modelo fracionário em casos com valor de α próximos a 1, e variação pequena no retardo ajustado para casos com valor de α próximo a 2.

No que diz respeito a mobilidade apresentada por cada metal ensaiado, calibrado com o modelo fracionário, observa-se que:

Com os dados de Nascentes (2003), confirma-se a mesma ordem de mobilidade concluída pelo autor, com os íons ensaiados na seguinte ordem: $Mn^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$, que corresponde ao valor do fator de retardo calculado para tais metais. Para os valores de Carvalho (2001), tem-se a seguinte ordem de acordo com o fator de retardo, para a profundidade de 3m: $Zn^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2}$, o que confirma os valores encontrados por Carvalho (2001), já para a profundidade de 7m, tem-se: $Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2}$, que difere dos resultados encontrados por Carvalho (2001) (que apresenta igual mobilidade para Cd^{+2} e Zn^{+2}), mas confirma os resultados de Díaz-Sanchez (2011).

Observa-se que para quase todos os íons, o coeficiente de retardo estabelece uma tendência a diminuir com a profundidade. Existe uma relação direta e proporcional entre o teor de matéria orgânica do solo e sua capacidade de adsorção dos metais. Esta relação é diretamente

influenciada pela alta capacidade de troca catiônica (CTC) da matéria orgânica. Knox et al. (1993) afirmam que existem processos bióticos onde atuam os microrganismos existentes no solo, e quase sempre a maior atividade microbiológica está associada à camada superficial dos solos, onde coexiste a matéria orgânica, originada da decomposição de plantas e animais. Assim, as camadas mais superficiais de solo tendem a gerar uma maior interação com o contaminante, causando um maior fator de retardo, que diminui com a profundidade. Da mesma forma que obtido por Díaz-Sanchez (2011), em relação os dados de Carvalho (2001), o único íon ensaiado que não apresenta tal comportamento foi o zinco, que obteve fator de retardo de 1,79 a 3m e 1,91 a 7m.

5.2 EFEITO DA ESCALA

5.2.1 Apresentação dos Resultados

Em relação a análise do efeito da escala, as Tabelas 5.10 e 5.11 mostram os valores dos parâmetros adotados para esta análise, conforme descrito no item 4.2.2, em ordem crescente de índice de derivação α .

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os resultados obtidos pelo algoritmo ESCALA (Apêndice A), que utiliza os parâmetros calibrados com dados experimentais para a profundidade de 0,1 metro, descritos nas Tabelas 5.10 e 5.11, e simula as curvas de chegada correspondentes as profundidades de 0,5 e 1 metro com os mesmos parâmetros.

Tabela 5.10 - Valores calibrados das amostras de cádmio, chumbo, zinco e cobre de Carvalho (2001), em ordem crescente de α , utilizados na simulação do efeito da escala.

Carvalho (2001)		Parâmetros Modelo Fracionário			Parâmetros Modelo Clássico	
Íon	$v(m/dia)$	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	α	R	$D_H(m^2/dia)$	R
Cádmio	4.0608	215.289	1.003	1.892	0.041	2.138
Chumbo	2.04595	0.3584	1.3708	4.8076	0.0694	6.2292
Zinco	2.04595	0.1112	1.727	1.8626	0.036	2.248
Cobre	2.04595	0.16212	1.8044	3.2766	0.03686	3.6744

Tabela 5.11 - Valores calibrados das amostras de cádmio, zinco e manganês de Nascentes (2003), em ordem crescente de α , utilizados na simulação do efeito da escala.

Nascentes (2003)		Parâmetros Modelo Fracionário			Parâmetros Modelo Clássico	
Íon	$v(m/dia)$	$D_H^\alpha (m^\alpha/dia)$	α	R	$D_H(m^2/dia)$	R
Cádmio	0.20657	0.003	1.816	36.00	0.0019	39.41
Zinco	0.20657	0.0007	1.999	25.73	0.0008	26.69
Manganês	0.20657	0.0009	1.999	17.69	0.0009	18.46

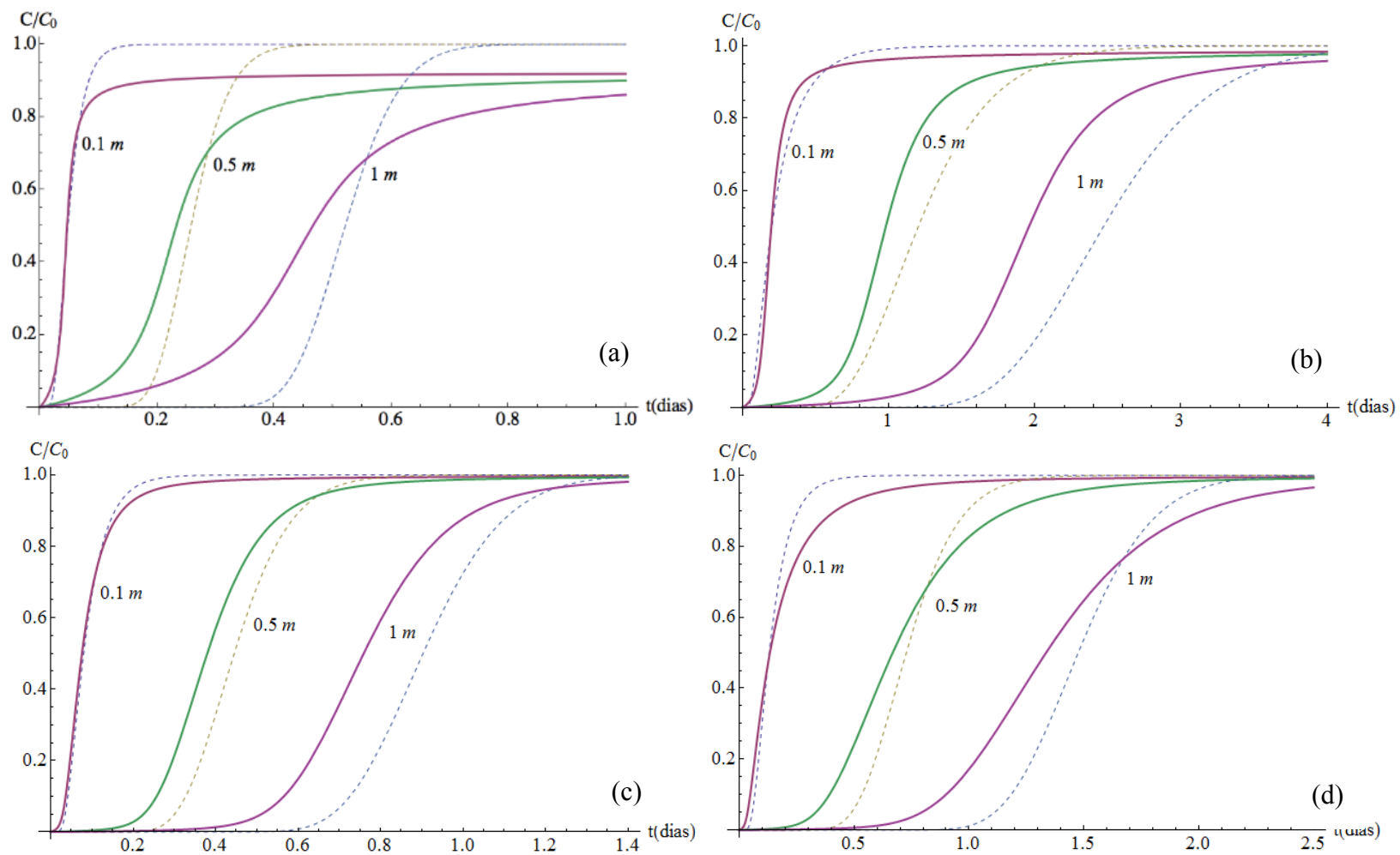


Figura 5.7 - Simulação do efeito da escala utilizando os valores calibrados com o solo *in-situ* para 0,1m e simulação para as profundidades de 0,5m e 1m. Metais de (a) cádmio, (b) chumbo, (c) zinco, (d) cobre. (Linha solida) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

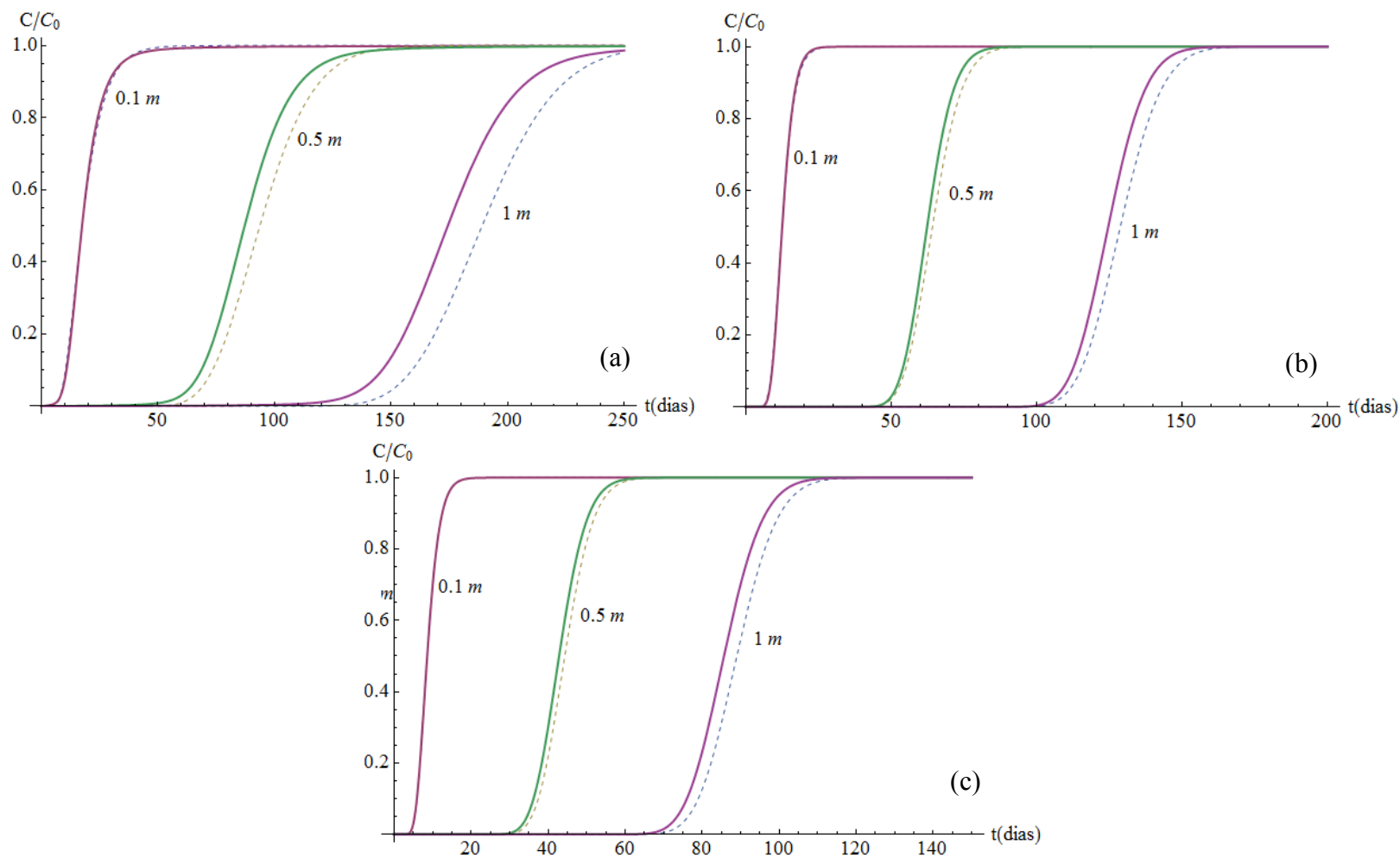


Figura 5.8 - Simulação do efeito da escala utilizando os valores calibrados com o solo compactado para 0,1m e simulação para as profundidades de 0,5m e 1m. Metais de (a) cádmio, (b) zinco e (c) manganês. (Linha solidia) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

5.2.2 Discussão dos Resultados

Pode-se perceber nas Figuras 5.7 e 5.8, grande diferença nas curvas de chegada calculadas com cada modelo. Na profundidade inicial de 0,1m, a qual possui base experimental, resultado do processo de calibração descrito anteriormente, é apenas a reprodução dos resultados do item 5.1. Já nas profundidades seguintes, observa-se grande variação dos resultados obtidos, principalmente no que se diz respeito a inclinação da cauda das curva de chegada, e de um modo geral, o modelo fundamentado na ADE prediz de forma conservadora a evolução da pluma de contaminantes, visto que as curvas de chegada previstas com a ADE descrevem um tempo maior para alcançar certa concentração relativa, do que as curvas de chegada previstas com a FADE, para a mesma profundidade.

A diferença entre modelos se propaga com o aumento da profundidade avaliada, e também é função do índice de derivação α de cada curva. A diferença de modelos com relação ao índice α pode ser claramente observada pela Figura 5.7(a), que se trata do caso mais extremo observado, com $\alpha = 0.003$. Na Figura 5.8, devido ao valor calibrado obtido para os parâmetros α terem sido muito próximo de 2, a diferença entre modelos não é tão aparente como a encontrada na Figura 5.7, porém existente.

Como é sabido, o modelo fundamentado na ADE subestima as curvas de chegadas quando simula profundidades maiores para a qual foi calculada, pois o modelo considera uma homogeneidade local para o calculo de seus parâmetros, o que causa a necessidade da adoção de um coeficiente de dispersão que aumente com a profundidade, para compensar o erro criado por esta adoção, visto que a profundidades maiores, a homogeneidade local observada nos 10 cm iniciais de solo não é mais válida em se tratando de um meio heterogêneo. Já o modelo fundamentado na FADE, que adota uma heterogeneidade continua no calculo, simula mais precisamente o efeito da escala, pois, o índice de derivação fracionário α passa a representar o nível de complexidade do meio estudado, e retira do coeficiente de dispersão esta dependência.

Vale a pena ratificar que na prática, o coeficiente de dispersão calculado com a FADE não é completamente invariante ao longo da escala, ainda assim, sua variação é significativamente menor que a do coeficiente de dispersão calculado com a ADE.

5.3 CAPACIDADE DE SIMULAÇÃO DO MODELO CLÁSSICO

5.3.1 Apresentação dos Resultados

Como discutido no item 4.2.3, o algoritmo CAP_ADE (Apêndice A) foi criado no software Mathematica[®] para alcançar o objetivo de calibrar o modelo fundamentado na ADE à curvas de chegada calculadas com o modelo fundamentado na FADE para diferentes profundidades, utilizando o método dos mínimos quadrados da mesma maneira que no processo inicial de calibração (item 5.1). Utilizaram-se os valores dos parâmetros calibrados pela FADE para os dados de Carvalho (2001), amostras A2 e A4 do cobre e a amostra A3 do zinco (Tabela 5.12). Simularam-se, com a FADE, tais valores experimentais iniciais em sua espessura de solo ensaiada de 0,1 metros, e em seguida as curvas de chegada correspondentes as distâncias de 0,4, 0,9 e 1,6 metros. Em seguida, da mesma maneira apresentada no item 4.2.1, calibrou-se o modelo clássico à tais curvas, e obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 5.9, com parâmetros calibrados descritos pela Tabela 5.13.

5.3.2 Discussão dos Resultados

Verifica-se que as duas primeira curvas de chegada ajustadas com o modelo fundamentado na ADE, possuem precisão que seria considerada satisfatória se as curvas de chegada as quais elas foram ajustadas tivessem variação experimental, o que não acontece. Como já era esperado, o coeficiente de dispersão ajustado aumenta com a profundidade, salvo o ultimo caso. Tais comportamentos também são observados por Pachepsky et al. (2000).

Pode-se confirmar que o coeficiente de dispersão calculado com a FADE, estima valores que são menos suscetíveis ao aumento da profundidade de simulação, ou, o coeficiente de dispersão calculado com a ADE, necessita mais ser acrescentado para simular o mesmo transporte de contaminante descrito com a FADE.

Ao se analisar o incremento no coeficiente de dispersão calculado pelo modelo clássico, percebe-se mais uma vez o nível de separação entre modelos de acordo com o índice de derivação α . Para o ajuste com os dados de cobre, amostra A2, que possui $\alpha = 1.362$, tem-se um aumento médio do coeficiente de dispersão a cada 0,1m de 28%, para o ajuste com os dados de zinco, amostra A3, que possui $\alpha = 1.582$, tem-se um aumento médio do coeficiente de dispersão a cada 0,1m de 13%, e finalmente, para o ajuste com os dados de cobre, amostra

A4, que possui $\alpha = 1.999$, o coeficiente de dispersão permanece o mesmo. Dessa forma, observa-se que o resultado do modelo clássico, se difere cada vez mais do resultado obtido com o modelo fracionário a medida que o parâmetro α diminui.

Tabela 5.12 - Valores dos parâmetros calibrados com os dados de Carvalho (2001), escolhidos para a análise de capacidade de simulação do modelo clássico.

Carvalho (2001)				Parâmetros Modelo Fracionário		
Íon	Amostra	Dist.	$v(m/dia)$	$D_H^\alpha (m^\alpha/dia)$	α	R
Cobre	A2	0.1m	4.0608	0.480	1.362	3.822
Zinco	A3	0.1m	4.9248	0.433	1.582	1.699
Cobre	A4	0.1m	0.45792	0.003	1.999	3.287

Tabela 5.13 - Parâmetros calibrados com o modelo clássico para as curvas de chegada simuladas com o modelo fracionário.

Dados				Parâmetros Modelo Clássico	
Íon	Amostra	Dist.	$v(m/dia)$	$D_H(m^2/dia)$	R
Cobre	A2	0.1m	4.0608	0.0411	4.257
Cobre	A2	0.4m	4.0608	0.0706	4.014
Cobre	A2	0.9m	4.0608	0.1000	3.944
Cobre	A2	1.6m	4.0608	0.1290	3.911
Zinco	A3	0.1m	4.9248	0.1519	2.229
Zinco	A3	0.4m	4.9248	0.1784	1.865
Zinco	A3	0.9m	4.9248	0.2102	1.787
Zinco	A3	1.6m	4.9248	0.2396	1.756
Cobre	A4	0.1m	0.45792	0.0031	3.504
Cobre	A4	0.4m	0.45792	0.0030	3.341
Cobre	A4	0.9m	0.45792	0.0030	3.311
Cobre	A4	1.6m	0.45792	0.0030	3.302

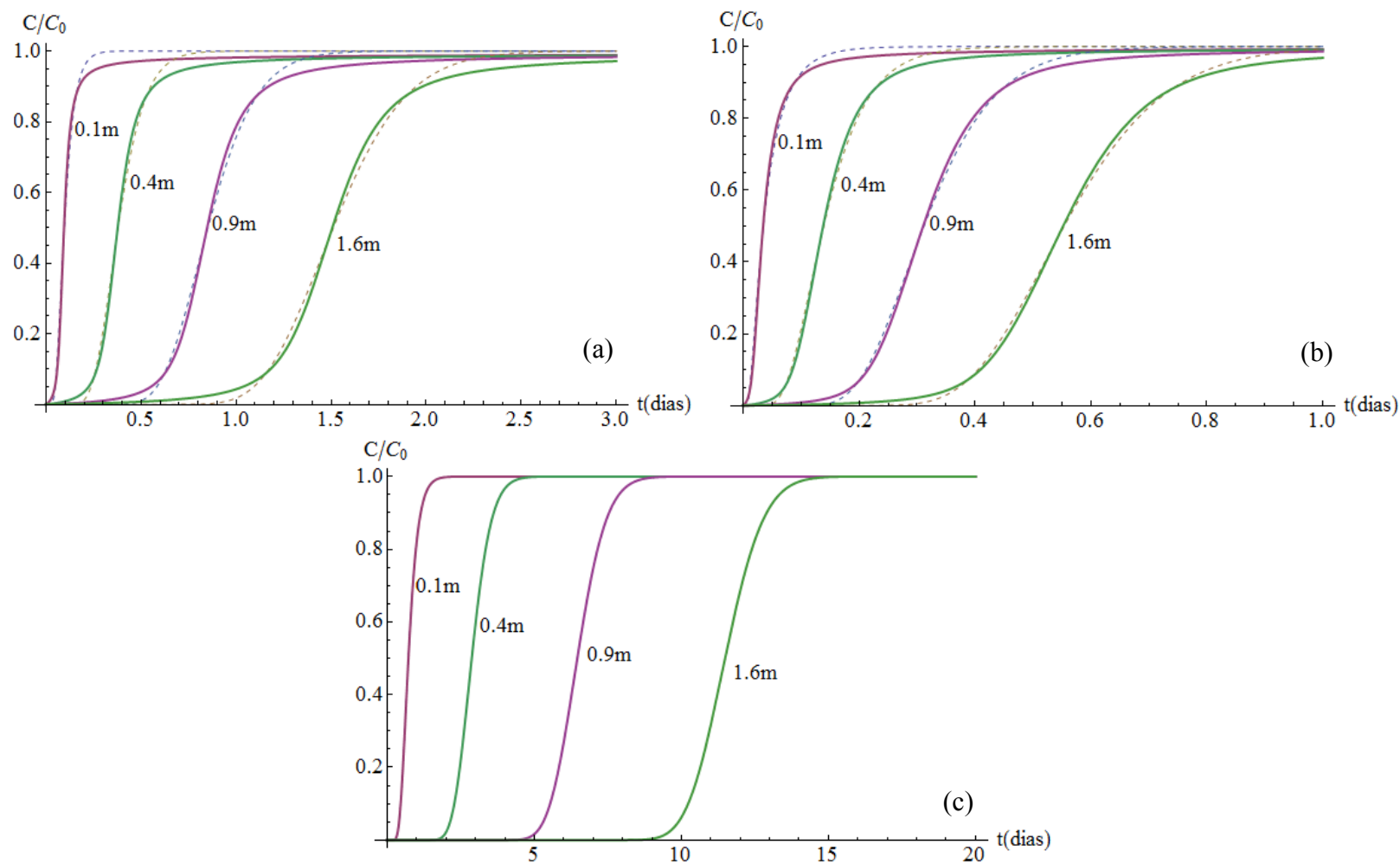


Figura 5.9 - Modelo clássico calibrado para ajustar as curvas criadas com modelo fracionário para o solo *in-situ*, com os contaminantes (a) cobre (amostra A2), (b) zinco (amostra A3) e (c) cobre (amostra A4), para as profundidades de 0,1, 0,4, 0,9 e 1,6 metros. (Linha solid) FADE, (Linha pontilhada) ADE.

5.4 ANÁLISE PROBABILÍSTICA DE SENSIBILIDADE

5.4.1 Apresentação dos resultados

Conforme descrito no item 4.2.4, para analisar a resposta do modelo fracionário com a variação dos parâmetros do mesmo, foi feita uma análise de sensibilidade utilizando-se o método probabilístico FOSM.

Para tal, necessita-se obter as propriedades estatísticas de média e variância sobre os parâmetros envolvidos no modelo. Assim, foram adotados três grupos de valores como amostras estáticas para o cálculo da análise de sensibilidade. Os parâmetros calibrados com os dados experimentais de Carvalho (2001) para as amostras de solo *in-situ* retiradas a profundidade de 3m, os parâmetros calibrados para as amostras retiradas a 7m e os parâmetros calibrados com os dados experimentais de Nascentes (2003), de acordo com a Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Propriedades estatísticas dos parâmetros calibrados adotadas na análise de sensibilidade.

Dados Experimentais Calibrados	Prof.	Parâmetro	Média	Variância
Carvalho (2001)	3m	$v(m/dia)$	4.4928	0.2239
	3m	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	0.445	0.0781
	3m	α	1.5793	0.0549
	3m	R	3.4693	2.1691
Carvalho (2001)	7m	$v(m/dia)$	0.4147	0.0013
	7m	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	0.0967	0.0166
	7m	α	1.5519	0.1269
	7m	R	2.8176	1.6541
Nascentes (2003)	-	$v(m/dia)$	0.20657	0
	-	$D_H^\alpha(m^\alpha/dia)$	0.00153	1.6233E-06
	-	α	1.938	0.0111
	-	R	26.4733	84.2284

Para os parâmetros calibrados com os pontos de Carvalho (2001), para a profundidade de 3m, desprezaram-se os valores da amostra de cádmio devido a alta variância encontrada. Observa-se variância nula para a velocidade de percolação com os pontos de Nascentes (2003) devido aos parâmetros calibrados já serem correspondentes à média das amostras para cada metal ensaiado por Nascentes (2003). Como comentado no item 4.2.4, a concentração é função de x

e t , com isso, esta análise usa o valor fixo de 0,1m (altura da coluna de solo ensaiada) para o valor de x , e calcula a variância da concentração ao longo de t . Foi calculado, para cada um dos três casos analisados, a variância da concentração relativa, e respectiva participação de cada parâmetro, até o tempo aproximado onde a concentração relativa se torna um, ou o ponto onde todo o soluto inicial é encontrado no efluente.

Como mostra a Equação (4.3), o FOSM expressa a variância da concentração relativa através da derivada em relação a variável independente vezes a variância da própria variável. Inicialmente, o algoritmo SENSIBILIDADE desenvolvido para esta análise, não foi capaz de calcular a derivada da concentração relativa em relação ao parâmetro α , dessa forma, utilizou-se uma aproximação numérica com diferenças finitas em avanço para o cálculo das derivadas. Comparando-se os resultados da aproximação em avanço com acréscimo de 1%, observou-se erro insignificante em relação à derivação analítica, a qual é resolvida pelo software para o restante dos parâmetros. Assim, foi adotado para o cálculo da derivada descrita na Equação (4.3), feito pelo algoritmo SENSIBILIDADE, a aproximação numérica de diferenças finitas em avanço com acréscimo de 1%.

As Figuras 5.10 a 5.12 mostram o resultado da análise de sensibilidade do modelo fracionário, calculada com o algoritmo SENSIBILIDADE. As Figuras 5.10(a) a 5.12(a) mostram a curva de chegada do modelo fracionário calculada com os valores médios dos parâmetros do modelo, descritos na Tabela 5.14. As Figuras 5.10(b) a 5.12(b) mostram a variância da concentração relativa ao longo do tempo. As Figuras 5.10(c) a 5.12(c) mostram a porcentagem da variância total que cada parâmetro causa na solução do modelo ao longo do tempo.

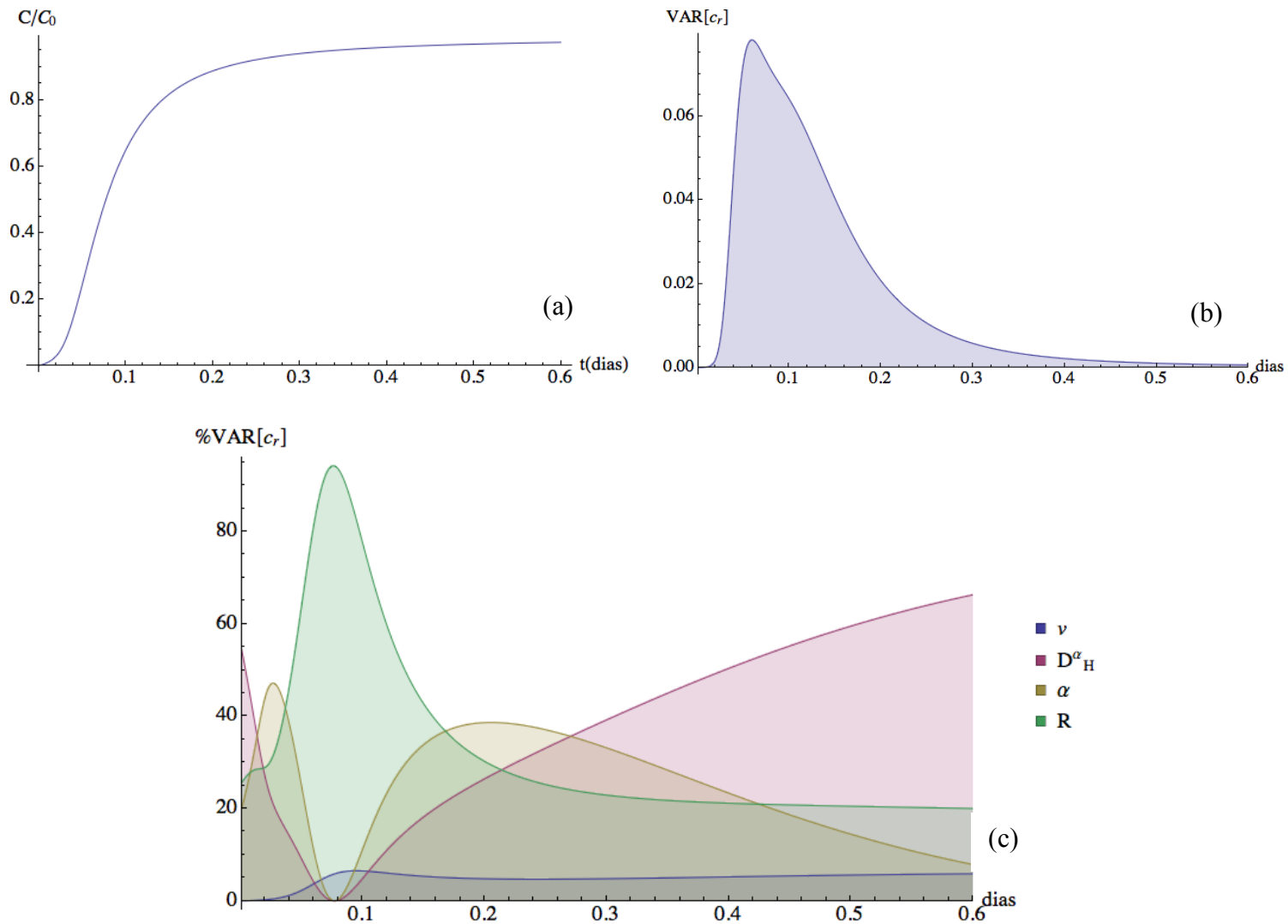


Figura 5.10 – Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo *in-situ*, amostras retiradas a 3m. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.

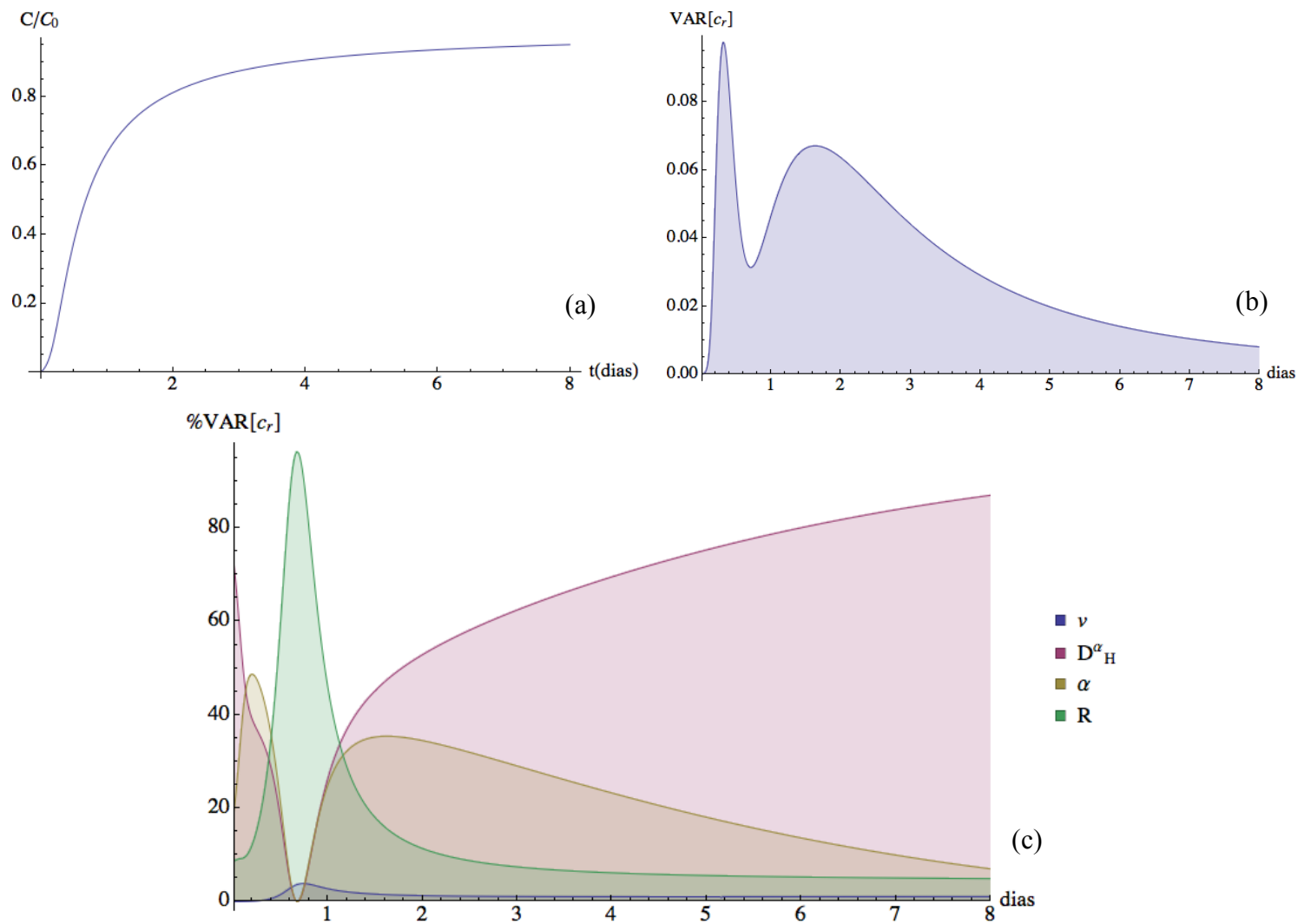


Figura 5.11 - Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo *in-situ*, amostras retiradas a 7m. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.

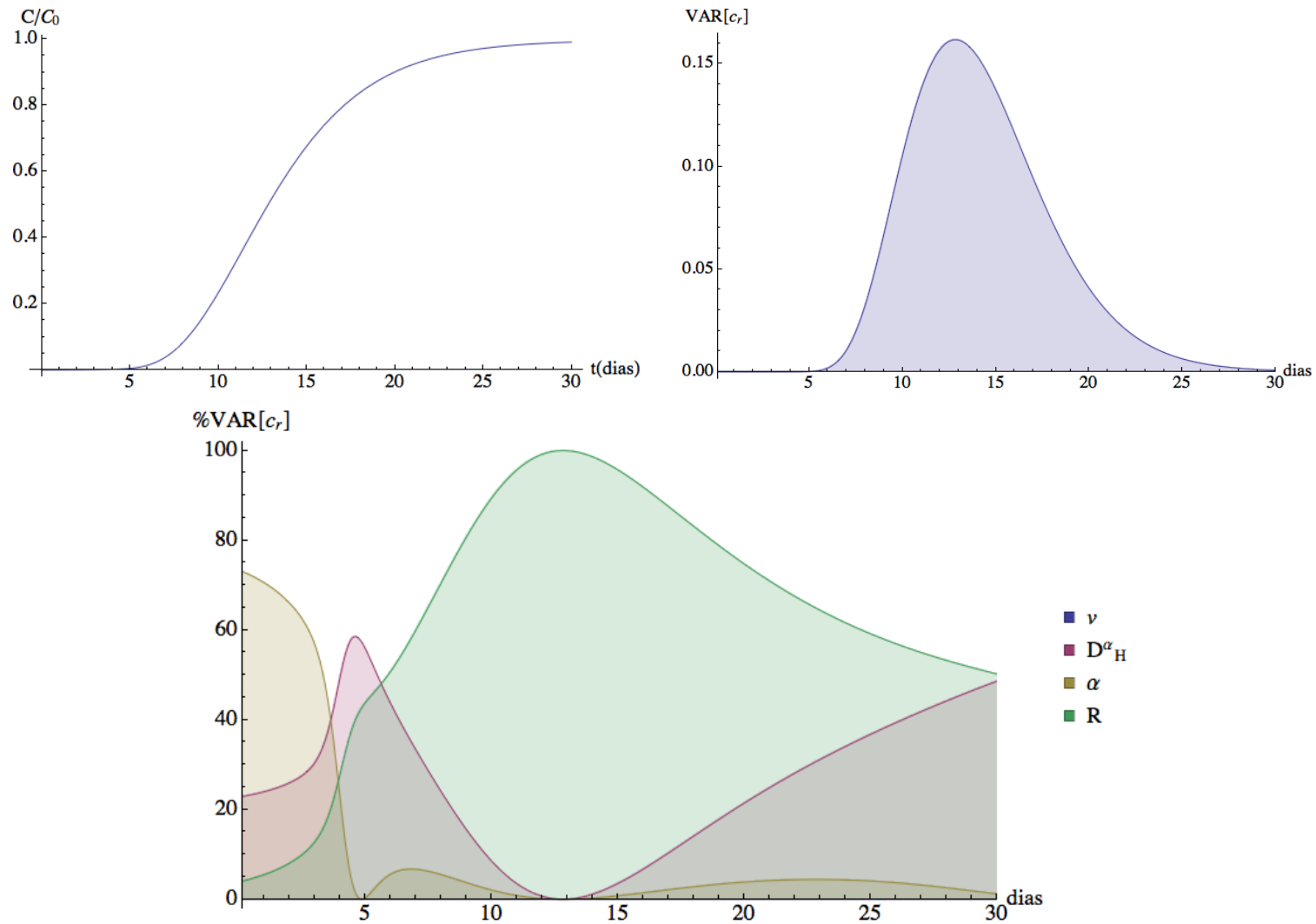


Figura 5.12 - Análise de sensibilidade com os parâmetros calibrados com o solo compactado. (a) Curva de chegada calculada com os valores médios, (b) variância da concentração relativa e (c) porcentagem de participação de cada parâmetro na variância total.

5.4.2 Discussão dos Resultados

Observa-se pelas Figuras 5.10 a 5.12, especialmente nos gráficos (c), a importância ou participação que a alteração de cada parâmetro tem na resposta do modelo ao longo do tempo considerado.

Nota-se que de maneira geral, a velocidade de percolação tem a menor influência na variância entre todos os parâmetros, atingindo seu pico de participação aproximadamente no ponto de concentração relativa igual à meio, e não possuindo participação nenhuma no caso dos valores de Nascentes (2003) devido aos mesmos já serem correspondentes à média, anulando a variância.

O fator de retardo é o parâmetro que possui a maior participação na variância da concentração quando se analisa o intervalo de tempo onde o mesmo atinge seu pico, aproximadamente o ponto de concentração relativa igual à meio.

O coeficiente de dispersão apresenta maior participação na variância da concentração nas porções iniciais da curva, e se torna o principal parâmetro controlador à medida que o tempo aumenta, aproximando-se do final do transporte.

Já o parâmetro α , ou o índice de derivação fracionário, apresenta maior participação nas porções iniciais e nas porções finais, de forma similar ao coeficiente de dispersão, porém apresentando mais importância que o coeficiente de dispersão nas porções iniciais da curva.

O fato do fator de retardo e da velocidade de percolação tornarem-se os parâmetros de maior participação na variação da concentração relativa próximo do ponto onde a mesma é igual a meio, é explicado pelo fato deste trecho ser o mais linear do modelo. Devido à inclinação linear deste trecho, a derivação de ordem fracionária passa a ser pouco importante, representando o momento onde o fenômeno da advecção controla o transporte, e conseqüentemente retirando a participação do índice de derivação e do coeficiente de dispersão. Este ponto onde $c/c_0 = 0.5$ também apresenta a maior variância da concentração relativa, como mostram os gráficos (b), o que significa que é no intervalo próximo a este ponto que a incerteza em relação aos parâmetros do modelo, principalmente o coeficiente de retardo e a velocidade de percolação do modelo, se torna mais relevante para a obtenção de uma resposta precisa da simulação. Adicionalmente, a grande participação neste trecho da curva, apresentada pelo fator de retardo, é também devida à alta variação calculada para este

parâmetro, pois a mesma se encontra ordens de grandeza maior que as dos parâmetros restantes.

Já nas porções iniciais e finais da curva de chegada, que representam o intervalo mais não linear do modelo, tem-se como parâmetros principais o índice de derivação e o coeficiente de dispersão. A inclinação de cauda da curva de chegada é função do índice de derivação, o que torna esse parâmetro importante para solução do modelo, principalmente no trecho inicial da curva, sabe-se que a derivada fracionária representa o fenômeno da dispersão, logo gera também maior importância ao coeficiente de dispersão, que é função do índice α , importância esta mais acentuada no trecho final da curva de chegada.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

O modelo mais usado para simular e descrever o transporte de contaminantes em meio poroso atualmente é o modelo fundamentado na ADE, uma equação diferencial de segunda ordem. A ADE é calculada considerando uma homogeneidade local, ou seja, as propriedades do meio são consideradas homogêneas para a escala em que se está estudando, e sua solução descreve uma dispersão de partículas conforme o movimento Browniano, e conseqüentemente sendo expressa por uma distribuição normal de probabilidade. Benson (1998), Pachepsky et al. (2000) e Schumer et al. (2009) citam vários artigos onde os autores comprovam que as curvas de chegada descritas pela ADE não reproduzem de forma satisfatória o encontrado por ensaios experimentais, principalmente no que se trata da cauda das curvas de chegada. A ADE gera um coeficiente de dispersão que varia com a escala do problema, tornando necessária a adoção de um coeficiente de dispersão maior em função do aumento de profundidade do meio, tal variação é causada pela própria definição do modelo, que adota seu parâmetro de dispersão de forma local. Assim, a utilização de um modelo que simule se forma mais precisa curvas de chegadas para solos com estrutura mais complexa e que resolva a dependência do coeficiente de dispersão é de grande importância.

A ampliação do modelo clássico de transporte de contaminantes é feita pela adição do cálculo fracionário no desenvolvimento do modelo. O cálculo fracionário se preocupa com as derivadas e integrais de ordem fracionária e não apenas as de ordem inteira, o que gera uma melhor descrição da variação de uma função, ou inclinação de uma função, salvo que o índice de derivação seja corretamente escolhido. A derivação de ordem fracionária gera uma função não-local, ou seja, uma função que leva em conta o comportamento da função como um todo, e não apenas um pequeno intervalo infinitesimal representativo. Assim, a FADE é gerada partindo da criação de uma Lei de Fick fracionária e seguindo a mesma derivação da ADE. O modelo de transporte de contaminantes fundamentado na FADE, tem como movimento aleatório de partículas o modelo do Voo de Lévy, que expande o movimento Browniano para “andares” com variância infinita, e possui solução similar a ADE. Devido a não localidade da derivação fracionária, o coeficiente de dispersão calculado com a FADE passa a ser não dependente da escala do problema, pois a escala já é representada pelo índice de derivação.

Dessa forma, a ADE e sua solução, são tidas como um caso da FADE quando o índice de derivação volta a ser de segunda ordem.

Analisando-se os resultados obtidos nesta dissertação, conclui-se que:

- A calibração do modelo fracionário para as curvas de chegada apresentadas no trabalho de Carvalho (2001), feito para um solo *in-situ* nas profundidades de 3 e 7 metros, e no trabalho de Nascentes (2003), feito para um solo compactado, mostra um ajuste aos dados experimentais que se iguala ou melhora o ajuste do modelo clássico, principalmente os resultados obtidos por Díaz-Sanchez (2011), tendo em vista a diminuição do erro encontrado pelo método dos mínimos quadrados.
- O modelo fracionário se mostra mais efetivo para casos onde o índice de derivação α foi calculado com valores próximos de 1, gerando um melhor ajuste da curva de chegada calculada aos pontos experimentais, maior aumento no coeficiente de dispersão calculado pelo modelo fracionário. Para valores de α próximos de 2, a diferença entre modelos diminui, e o modelo clássico torna-se satisfatório para a simulação do problema.
- As curvas de chegada simuladas para profundidades maiores do que as quais o modelo foi ajustado, mostra a diferença entre a adoção de uma deriva de segunda ordem e uma derivada de ordem fracionária ajustada ao caso estudado, onde quanto mais próximo de 1 é o índice de derivação encontrado, mais visível é a super-difusão apresentada pela FADE.
- Na análise da capacidade de simulação do modelo fundamentado na ADE, observa-se a igualdade entre os dois modelos quando o índice de derivação é muito próximo de 2. Porém, para caso onde o parâmetro α encontrado é menor, percebe-se a incapacidade do modelo clássico em simular as caudas das curvas calculadas com a FADE, e observa-se o maior aumento do coeficiente de dispersão calculado com a ADE.
- Na análise probabilística de sensibilidade tem-se que para os trechos iniciais e finais da curva de chegada, que corresponde ao trecho mais não linear da curva, os parâmetros de maior participação são o coeficiente de dispersão e o índice de derivação. Já no trecho médio, correspondente a porção mais linear da curva, e a maior variância da concentração, os parâmetros de maior participação são o fator de retardo e a velocidade de percolação.

6.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com base nos artigos estudados pelo autor e discussões ao longo do desenvolvimento desta dissertação, sugere-se para continuação do tema proposto:

- Solução de forma completa da FADE para fonte contínua, visto que a solução apresentada por Benson (1988) utilizada nesta dissertação, se trata da solução simplificada da mesma forma feita por Ogata e Banks (1961).
- Solução da FADE utilizando ferramentas numéricas, principalmente pelo método das diferenças finitas.
- Criação ou adoção de trabalhos experimentais de maior escala, proporcionando melhor esclarecimento em relação à melhoria encontrada com a FADE no que se diz respeito à simulação de curvas de chegada para profundidades maiores as quais foram calculadas.
- Ampliação do modelo fracionário para incluir derivação de ordem fracionária na derivada temporal.
- Ampliação da solução da FADE para casos com assimetria, ou seja, com parâmetro de assimetria $\beta \neq 0$.
- Analisar o significado da derivação fracionária em relação à dimensão fractal correspondente ao solo estudado, através do estudo de tomografias do solo a ser analisado.
- Analisar a influência do gradiente de carga hidráulica utilizado nos ensaios de coluna no fator de retardo calculado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Assis, A. P., Espósito, T. J., Gardoni, M. G., Silva, P. D. E. A., (2002). Apostila: Métodos Estatísticos e Probabilísticos em Geotecnia. Publicação G.AP.-002/01- Universidade de Brasília, Brasília, DF.

Bear, J. & Cheng, A., (2010). Modeling Ground Water Flow and Contaminant Transport. Ed, Springer, New York, NY. USA.

Benson, D. A., (1998). The fractional advection-dispersion equation: Development and application, Ph.D. thesis, Univ. of Nev., Reno.

Benson, D. A., Wheatcraft, S. W., Meerschaert, M. M., (2000). The fractional-order governing equation of Levy motion, *Water Resour. Res.*, 36(6): 1413—1423.

Benson, D. A., Schumer, R., Meerschaert, M. M., and Wheatcraft, S. W. (2001). Fractional dispersion, Levy motion, and the MADE tracer tests, *Transp. Porous Media*, 42(1/2), 211–240.

Berkowitz, B., Dror, I. & Yaron, B. (2008). Contaminant Geochemistry, Interactions and Transport in the Subsurface Environment. Ed, Springer, Berlin, Heidelberg, 220-223 p.

Bhattacharya, R., and Gupta, V. K., (1990). Application of central limit theorems to solute transport in saturated porous media: From kinetic to field scales, in *Dynamics of Fluids in Hierarchical Porous Media*, edited by J. H. Cushman, pp. 61–96, Academic, San Diego, Calif.

Carvalho, A. L. (2001). Contaminação de Águas Subsuperficiais em Área de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos: O Caso do Antigo Lixão de Viçosa (MG). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, M.G, 148 p.

Chaves, A. S., (1998). A fractional diffusion equation to describe Levy flights, *Phys. Lett. A*, 239, 13–16.

Díaz Sánchez, J. F. (2011). Modelagem Multidimensional de Transporte de Contaminantes Inorgânicos em Solos Tropicais Lateríticos, Dissertação de Mestrado, Publicação GDM- 201/11, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 184 p.

Feller, W. (1966). An introduction to probability theory and its applications. Vol. II. John Wiley and Sons, New York.

Fetter, C.W. (2008). Contaminant Hydrogeology. Ed. 2nd, Waveland Press, Inc. London, U.K. 234 p.

Freeze, R. A. & Cherry, J.A. (1979). Groundwater. Prentice- Hall, Inc. NY, U.S.A. 604.p.

Gnedenko, B.V., and Kolmogorov, A.N., (1954). Limit distributions for sums of random variables. Addison-Wesley, Reading, MA.

Harr, M. E., (1987). Reliability – Based Design in Civil Engineering. McGraw-Hill Publishing Company, New York, USA, 291 p.

Huang, G.H., Huang, Q.Z., Zhan, H.B, (2005). Modeling contaminant transport in homogeneous porous media with fractional advection-dispersion equation. *Science in China, Ser . D Earth Sciences*, 48(Supp . II):249-254.

Knox, C. R., Sabatini, D.A & Canter, L.W. (1993). *Subsurface Transport and Fate Process*, Boca Raton (Florida), Lewis Publishers.

Matos, A. T. (1995). *Fatores de Retardamento e Coeficientes de Dispersão- Difusão do Zinco, Cádmio, Cobre e Chumbo em Solos do Município de Viçosa – MG. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. 1995. 183 p.*

McCulloch, J.H. (1996). Precise tabulation of the maximally-skewed stable distributions and densities, conditionally accepted. *Comput. Stat. Data Anal.* 23:307–320.

Meerschaert, M. M., Benson, D. A., and Baeumer, B. (1999), Mul- tidimensional advection and fractional dispersion, *Phy. Rev. E*, 59(5), 5026–5028.

Meerschaert, M. M., Benson, D. A., and Baeumer, B., (2001). Operator Levy motion and multiscaling anomalous diffusion, *Phy. Rev. E*, 63, 021112.

Meerschaert, M. M., Mortensen, J., and Wheatcraft, S. W., (2006). Frac- tional vector calculus for fractional advection-dispersion, *Physica A*, 367, 181–190.

Miller, K. S., and Ross, B., (1993). *An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations*, John Wiley, New York.

Nascentes, C. R. (2003). *Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica e Fator de Retardamento de Metais Pesados em Solo Residual Compactado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, M.G, 131 p.*

Nolan, J., (2009). *Stable Distributions—Models for Heavy Tailed Data.* <http://academic2.american.edu/~jpnolan/stable/>.

Odibat, Z.M., Shawagfeh, N.T., (2007). *Applied Mathematics and Computation*, 186 ,286–293.

Ogata, A. & Banks, R. B. (1961). Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 411-A: 7 pp.

Osler, T. J., (1971). Fractional derivatives and Leibniz rule, *The Am. Math. Monthly*, 78(6), 645–649.

Pachepsky, Y., David, B., Walter, R., (2000). Simulating Scale-De- pendent Contaminant Transport in Soils with the Fractional Advective-Dispersive Equation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1234-1243.

Paradisi, P., Cesari, R., Mainardi, F., and Tampieri, F., (2001), The fractional Fick's law for non-local transport processes, *Physica A*, 293, 130–142.

Podlubny I., (1999). *Fractional Diferential Equations*, Academic Press, San Diego.

Qasim, S. R., & Chiang, W., (1994). *Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment.* Technomic Publishing Company, PA, USA, 140.

Ritter, E., Ehrlich, M. & Barbosa, M. C., (1995). A Difusão Molecular no Transporte de Contaminantes Através Dos Solos. III Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos. Ouro Preto, MG. Brasil 409-423 p.

Samko S.G., Kilbas, A.A., Marichev, O.I., (1993). Fractional Integrals and Derivatives, Theory and Applications, Gordon and Breach, Amsterdam.

Schumer R., Benson, D.A., Meerschaert, M.M., Wheatcraft, S.W., (2001). Eulerian derivation of the fractional advection–dispersion equation, *J.Contaminant Hydrol.*48 69–88.

Schumer, R., Meerschaert, M. M., and Baeumer, B., (2009). Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface, *J. Geophys. Res.*, 114, F00A07, doi:10.1029/2008JF001246.

Scott, M., (2011). *Applied Stochastic Processes in science and engineering.* 280 pp.

Shackelford, C. D., (1993). *Geotechnical Practice for Waste Disposal.*, Chapman & Hall. Inc., London, UK, Cap.

Zumofen, G., Blumen, A., Klafter, J., (1990). Stochastic transport and relaxation in disordered systems: CTRW-models and simulation calculations, *Journal of Luminescence*, Volume 45, Issues 1–6, January–February, Pages 327-332, ISSN 0022-2313, 10.1016/0022-2313(90)90185-E.

APÊNDICE A

A. CÓDIGOS DE PROGRAMAÇÃO DOS ALGORITMOS CRIADOS NO SOFTWARE WOLFRAM MATHEMATICA ®

A.1 RANDOMWALK.nb

```
ClearAll["Global`*"]
n = 20; (*numero de passos*)
x = (RandomInteger[{0, 1}, n + 1]);
x[[1]] = 0;
For[i = 2, i < n + 2, i++, If[x[[i]] == 0, x[[i]] = -1]];
X = Table[i, {n + 1}];
X[[1]] = 0;
For[i = 2, i < n + 2, i++, X[[i]] = x[[i]] + X[[i - 1]]]
X(*matriz de posições finais*)
T = Table[i, {i, 0, n, 1}];
ListLinePlot[Table[{T[[i]], X[[i]]}, {i, 1, n + 1, 1}], AxesLabel -> {"n", S}, LabelStyle -> 14]
(*plota o gráfico do randomwalk*)
```

A.2 BROWN.nb

```
ClearAll["Global`*"]
n = 2000; (*numero de passos*)
t = 100; (*tempo final*)
dt = t/n;
np = 10000; (*numero de partículas*)
test = Table[0, {i, np}];
Xn = Table[0, {i, np}, {j, n + 1}];
For[j = 1, j < np + 1, j++, x = RandomInteger[{0, 1}, n + 1];
  x[[1]] = 0;
  For[i = 2, i < n + 2, i++, If[x[[i]] == 0, x[[i]] = -1]];
  X = Table[i, {n + 1}];
  X[[1]] = 0;
  For[i = 2, i < n + 2, i++, X[[i]] = x[[i]] + X[[i - 1]]]
  X = (X + 0*n)/Sqrt[1*n]; test[[j]] = X[[n + 1]];
  Xn[[j, All]] = X];
T = Table[i, {i, 0, t, dt}];
ListLinePlot[Evaluate@Table[Table[{T[[i]], Xn[[w, i]]}, {i, 1, n + 1, 1}], {w, 1, np, 1}], PlotLabel -> Style["n=2000", 14], LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"t", "Sn"}] (*plotar o gráfico de múltiplas partículas de brownian motion*)
```

```
Show[Histogram[test, 25, "ProbabilityDensity", LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"x", "c(x,t)"}], Plot[PDF[NormalDistribution[0, 1], x], {x, -4, 4}, PlotStyle -> Thick, LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"x", "c(x,t)"}]] (*plotar o histograma de posicoes finais e a PDF da funcao normal*)
```

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
v = 0; (*velocidade*)
```

```
Dh = 1/(2*0.1); (*coeficiente de dispersao*)
```

```
Plot[Evaluate@Table[Exp[-((x - v t)^2)/(4 Dh t)]/ Sqrt[4 Pi Dh t], {t, {100, 200, 400}}], {x, -150, 150}, AxesLabel -> {"x", "c(x,t)"}, LabelStyle -> 14] (*plotar a PDF da dist. Normal, com media e desvio calculados com v e Dh*)
```

A.3 ESTAVEL.nb

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
Plot[Evaluate@ Table[PDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], x], {\[Alpha], {0.8, 1, 1.4, 2}}], {x, -10, 10}, PlotRange -> {Automatic, {0, 0.38}}, AxesLabel -> {"x", "f(x)"}, LabelStyle -> 14] (*plotar a PDF da dist. Estavél em funcao de alfa*)
```

```
LogLogPlot[ Evaluate@Table[PDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1],x], {\[Alpha], {0.7, 1, 1.4, 2}}], {x, 1, 20}, AxesLabel -> {"x", "f(x)"}, LabelStyle -> 14] (*plotar a PDF da dist. Estavél em funcao de alfa em escala log-log*)
```

```
Plot[Evaluate@ Table[CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], x], {\[Alpha], {0.7, 1.1, 1.5, 2}}], {x, -10, 10}, PlotRange -> {Automatic, Automatic}, AxesLabel -> {"x", "f(x)"}, LabelStyle -> 14] (*plotar a CDF da dist. Estavél em funcao de alfa*)
```

```
Plot[Evaluate@Table[PDF[StableDistribution[1, 0.5, \[Beta], 0, 1], x], {\[Beta], {-1, 0, 1}},
{x, -5, 5}, PlotRange -> {Automatic, {0, 0.7}}, AxesLabel -> {"x", "f(x)"}, LabelStyle -> 14,
Filling -> Axis] (*plotar a PDF da dist. Estável em funcao de beta*)
```

A.4 LEVY.nb

```
ClearAll["Global`*"]
n = 2000; (*numero de passos*)
t = 100; (*tempo final*)
dt = t/n;
np = 5; (*numero de particulas*)
Xn = Table[0, {i, np}, {j, n + 1}];
For[j = 1, j < np + 1, j++,
  x = RandomVariate[CauchyDistribution[0, 1], n + 1];
  x[[1]] = 0;
  X = Table[i, {n + 1}];
  X[[1]] = 0;
  For[i = 2, i < n + 2, i++, X[[i]] = x[[i]] + X[[i - 1]]; X = X/n;
  Xn[[j, All]] = X];
T = Table[i, {i, 0, t, dt}];
```

```
ListLinePlot[ Evaluate@Table[Table[{T[[i]], Xn[[w, i]]}, {i, 1, n + 1, 1}], {w, 1, np, 1}],
PlotLabel -> Style["n=2000", 14], LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"t", "Sn"}] (*plotar o grafico
do voo de levy com dist. De Cauchy de multiplas particulas*)
```

```
ClearAll["Global`*"]
```

```
n = 2000; (*numero de passos*)
```

```
t = 100; (*tempo final*)
```

```
dt = t/n;
```

```
np = 10000; (*numero de particulas*)
```

```
\[Alpha] = 1;
```

```
test = Table[0, {i, np}];
```

```
Sn = Table[0, {i, np}, {j, n + 1}];
```

```
For[j = 1, j < np + 1, j++,
```

```
  v = RandomVariate[CauchyDistribution[0, 1], n + 1];
```

```
  v[[1]] = 0;
```

```
  A = Table[i, {n + 1}];
```

```
  A[[1]] = 0;
```

```
  For[i = 2, i < n + 2, i++, A[[i]] = v[[i]] + A[[i - 1]]];
```

```
  B = A/(n^(1/\[Alpha])); test[[j]] = B[[n + 1]]; Sn[[j, All]] = B];
```

```
T = Table[i, {i, 0, t, dt}];
```

```

Show[Histogram[test, {-8, 8, 0.5}, "PDF", LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"x", "c(x,t)"}],

Plot[PDF[StableDistribution[\[Alpha], 0, 0, 1], x], {x, -8, 8}, PlotRange -> {Automatic, {0,
0.35}}, PlotStyle -> Thick, LabelStyle -> 14, AxesLabel -> {"x", "c(x,t)"}] (*plotar o
histograma de posicoes finais e a PDF da dist. estavel de cauchy*)

ClearAll["Global`*"]

v = 0; (*velocidade*)

t = 100; (*tempo*)

Dh = 5; (*coeficiente de dispersao*)

Plot[Evaluate@Table[PDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, v t, (Dh t)^(1/\[Alpha])], x],
{\[Alpha], {2, 1.8, 1.5}}, {x, -200, 200}, AxesLabel -> {"x", "f(x)", LabelStyle -> 14]
(*plotar a PDF da dist. Estavel em função do índice alfa, com media e desvio calculados com v e
Dh*)

ClearAll["Global`*"]

v = 0; (*velocidade*)

t = 100; (*tempo*)

a = 1.8; (*índice de derivação*)

Dh = 5; (*coeficiente de dispersao*)

Plot[Evaluate@Table[PDF[StableDistribution[1, a, b, v t, (Dh t)^(1/a)], x], {b, {-1, 1}}, {x, -
200, 200}, AxesLabel -> {"x", "f(x)", LabelStyle -> 14] (*plotar a PDF da dist. Estavel em
função do parâmetro beta, com media e desvio calculados com v e Dh*)

```

A.5 CALIBRACAO.nb

```
ClearAll["Global`*"]

dados = 5; (*quantidades de curvas a serem ajustadas*)

par = ConstantArray[1, {dados, 3}];

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

  data = Import["carvalho_cadmio.xlsx", {"Sheets", sn}]; (*importar arquivo de excel onde estão os
dados a serem calibrados*) (Ver Figura A.1)

  nrs = Round[data[[1, 3]]];

  tempo = data[[All, 1]];

  tempo[[1]] = 0.000000001;

  conc = data[[All, 2]];

  v = {4.0608, 4.9248, 0.45792, 0.37152, 0.4147}; (*matriz de velocidades de cada ensaio*)

  x = 0.1 ; (*prof. Dos ensaios*)

  arg = (x - (v[[sn]]/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);

  tabela2 = Table[1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg], {t, tempo}];

  erro = (conc - tabela2)^2;

  f = Sum[erro[[i]], {i, 1, nrs, 1}];

  par[[sn, All]] = NMinimize[{f, d > 0.000000001 && 1 < \[Alpha] < 2 && R >= 1}, {d, \[Alpha],
R}, AccuracyGoal -> 5, MaxIterations -> 1000][[2, All]]

  par (*parametros ajustados para a FADE*)
```

```

ClearAll["Global`*"]

dados = 5; (*quantidades de curvas a serem ajustadas*)

par2 = ConstantArray[1, {dados, 2}];

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

  data = Import["carvalho_cadmio.xlsx", {"Sheets", sn}]; (*importar arquivo de excel onde estão os
dados a serem calibrados*) (Ver Figura A.1)

  nrs = Round[data[[1, 3]]];

  tempo = data[[All, 1]];

  tempo[[1]] = 0.000000001;

  conc = data[[All, 2]];

  v = {4.0608, 4.9248, 0.45792, 0.37152, 0.4147}; (*matriz de velocidades de cada ensaio*)

  x = 0.1 ; (*prof. Dos ensaios*)

  Ogata = (1/2) (Erfc[(x - (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))] + Exp[(v[[sn]]/R) x/(d/R)] Erfc[(x
+ (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))]);

  tabela2 = Table[Ogata, {t, tempo}];

  erro = (conc - tabela2)^2;

  f = Sum[erro[[i]], {i, 1, nrs, 1}];

  par2[[sn, All]] = NMinimize[{f, d > 0.000000000001 && R >= 1}, {d, R}, MaxIterations -> 1000][[2,
All]]]

```



```

par2 (*parametros ajustados para a ADE*)

ClearAll["Global`*"]

par (*parametros ajustados para a FADE*)
par2 (*parametros ajustados para a ADE*)

v = {4.0608, 4.9248, 0.45792, 0.37152, 0.4147}; (*matriz de velocidades de cada ensaio*)

dados = 3; (*quantidades de curvas a serem ajustadas*)

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

  Ogata = (1/2) (Erfc[(x - (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t])]) + Exp[(v[[sn]]/ R) x/(d/R)] Erfc[(x
+ (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))]);

  data = Import["carvalho_cadmio.xlsx", {"Sheets", sn}]; (*importar arquivo de excel onde estão os
dados a serem calibrados*) (Ver Figura A.1)

  nrs = Round[data[[1, 3]]];

  tempo = data[[All, 1]];

  tempo[[1]] = 0.000000001;

  conc = data[[All, 2]];

  tf = data[[nrs, 1]];

  x = 0.1 ; (*prof. Dos ensaios*)

  arg = (x - (v [[sn]]/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);

```

```

g1 = Plot[{Ogata /. par2[[sn, All]], 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg] /.
par[[sn, All]]}, {t, 0, tf}, AxesOrigin -> {0, 0}, PlotRange -> {Automatic, {0, 1.2}}, AxesLabel
-> {"t(dias)", "C/\!\(\*SubscriptBox[\(C\), \(\0\)]\)\"}, LabelStyle -> 18, PlotStyle -> {Dashed,
Thick}];

tabela1 = Table[{tempo[[i]], conc[[i]]}, {i, 1, nrs, 1}];

g2 = ListPlot[{tabela1}];

Print[Show[g1, g2]]; (*plota o grafico dos pontos experimentais e as curvas de chegada ajustadas
para os dois modelos*)

tabela2 = Table[1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg] /. par[[sn, All]], {t,
tempo}];

tabela3 = Table[Ogata /. par2[[sn, All]], {t, tempo}];

erroFADE = (conc - tabela2)^2;

erroADE = (conc - tabela3)^2;

f1 = Sum[erroFADE[[i]], {i, 1, nrs, 1}];

f2 = Sum[erroADE[[i]], {i, 1, nrs, 1}];

Print[{f2, f1}]; (*mostra uma matriz com os valores dos erros do MMQ de cada modelo*)

```

A.6 ESCALA.nb

```

ClearAll["Global`*"]

dados = 4; (*numero de curvas a calcular*)

```

```

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

  data      =      Import["/Users/ricardomoraes/Documents/Dissertação/Import_excel/val_med.xlsx",
{"Sheets", 2}]; (*importar arquivo de excel onde estão os dados a serem calibrados*) (Ver Figura A.2)

  v = data[[All, 1]];

  Ogata = (1/2) (Erfc[(x - (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))] + Exp[(v[[sn]]/R) x/(d/R)] Erfc[(x
+ (v[[sn]]/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))]);

  arg = (x - (v [[sn]]/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);

  g3 = Plot[Evaluate@Table[{Ogata /. d -> data[[sn, 5]] /. R -> data[[sn, 6]] /. x -> xi, 1 -
CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg] /. x -> xi /. d -> data[[sn, 2]] /. \[Alpha]
-> data[[sn, 3]] /. R -> data[[sn, 4]]}, {xi, {0.1, 0.5, 1}}, {t, 0, data[[sn, 8]}], AxesOrigin
-> {0, 0}, AxesLabel -> {"t(dias)", "C/\!\(\*SubscriptBox[\(C\), \(\0\)]\)\"}, LabelStyle -> 18,
PlotStyle -> {Dashed, Thick}];

  Print[g3]] (*plotar a curvas de chegada dos dois modelos para as varias profundidades*)

```

A.7 CAP_ADE.nb

```

ClearAll["Global`*"]

dados = 4; (*numero de curvas a calcular*)

par2 = ConstantArray[1, {dados, 2}];

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

  arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);

```

```

val = {v -> 0.45792, R -> 3.287, d -> 0.003, x -> 0.1*sn^2, \[Alpha] -> 1.999}; (*parâmetros da
FADE escolhidos para simulação*)

val2 = {v -> 0.45792, x -> 0.1*sn^2}; (*velocidade para a ADE *)

conc = Table[1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg] /. val, {t, 0.000000001,
10, 0.001}];

tempo = Table[t, {t, 0.000000001, 10, 0.001}];

Ogata = (1/2) (Erfc[(x - (v/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))] + Exp[(v/R) x/(d/R)] Erfc[(x + (v/R)
t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))]);

tabela2 = Table[Ogata /. val2, {t, tempo}];

erro = (conc - tabela2)^2;

f = Sum[erro[[a]], {a, 1, Length[tempo], 1}];

par2[[sn, All]] = NMinimize[{f, d > 0.00000001 && R >= 1}, {d, R}, MaxIterations -> 1000][[2,
All]]

par2

dados = 4; (*numero de curvas a serem plotadas*)

m = ConstantArray[1, {dados, 1}];

For[sn = 1, sn < dados + 1, sn++,

par

Ogata = (1/2) (Erfc[(x - (v/R) t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))] + Exp[(v/R) x/(d/R)] Erfc[(x + (v/R)
t)/(2 (Sqrt[(d/R) t]))]);

```

```

val = {v -> 0.45792, R -> 3.287, d -> 0.003, x -> 0.1*sn^2, \[Alpha] -> 1.999}; (*parâmetros da
FADE escolhidos para simulação*)

val2 = {v -> 0.45792, x -> 0.1*sn^2}; (*velocidade para a ADE *)

m[[sn]] = {Ogata /. val2 /. par[[sn, All]], 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1],
arg] /. val}}

Plot[m, {t, 0, 20}, AxesOrigin -> {0, 0}] (*plotar o gráfico da ADE sendo ajustada para curvas
feitas com a FADE*)

```

A.8 SENSIBILIDADE.nb

```

ClearAll["Global`*"]

tf = 30; (*tempo final da curva*)

int = 0.1; (*intervalo para calculo*)

nt = Round[tf/int];

cm = ConstantArray[1, {5, nt}];

p = ConstantArray[1, {5, 1}];

it = ConstantArray[1, {1, nt}];

data=Import["/Users/ricardomoraes/Documents/Dissertação/Import_excel/Workbook1.xlsx", {"Sheets",
2}]; (*importa valores de média e variância dos parametros*)

ave = 7; (*linha do arquivo importado referente a media*)

var = 8; (*linha do arquivo importado referente a variancia*)

v = data[[ave, 1]]; d = data[[ave, 2]]; \[Alpha] = data[[ave, 3]];

```

```

R = data[[ave, 4]];
x = 0.1;
arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);
p[[1]] = 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg];
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  cm[[1, i]] = p[[1]] /. t -> int*i]
Plot[p[[1]], {t, 0, tf}, AxesOrigin -> {0, 0}, AxesLabel -> {"t(dias)",
"C/\!\(\*SubscriptBox[\(C\), \(\0\)]\)\"}, LabelStyle -> 18]
v = data[[ave, 1]]*1.01; d = data[[ave, 2]]; \[Alpha] = data[[ave, 3]];
R = data[[ave, 4]];
x = 0.1;
arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);
p[[2]] = 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg];
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  cm[[2, i]] = p[[2]] /. t -> int*i]
v = data[[ave, 1]]; d = data[[ave, 2]]*1.01; \[Alpha] = data[[ave, 3]];
R = data[[ave, 4]];
x = 0.1;
arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);
p[[3]] = 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg];

```

```

For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  cm[[3, i]] = p[[3]] /. t -> int*i]
v = data[[ave, 1]]; d = data[[ave, 2]]; \[Alpha] = data[[ave, 3]]*1.01;
R = data[[ave, 4]];
x = 0.1;
arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);
p[[4]] = 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg];
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  cm[[4, i]] = p[[4]] /. t -> int*i]
v = data[[ave, 1]]; d = data[[ave, 2]]; \[Alpha] = data[[ave, 3]];
R = data[[ave, 4]]*1.01;
x = 0.1;
arg = (x - (v/R) t)/((d/R) t Abs[Cos[Pi \[Alpha]/2]])^(1/\[Alpha]);
p[[5]] = 1 - CDF[StableDistribution[1, \[Alpha], 0, 0, 1], arg];
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  cm[[5, i]] = p[[5]] /. t -> int*i]
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  it[[1, i]] = int*i]
vec = {data[[ave, 1]], d = data[[ave, 2]], \[Alpha] = data[[ave, 3]],

```

```

R = data[[ave, 4]];
res = ConstantArray[1, {4, nt}];
For[j = 1, j < nt + 1, j++,
  For[i = 1, i < 5, i++,
    res[[i, j]] = (cm[[i + 1, j]] - cm[[1, j]])/(vec[[i]]*0.01)]]
vec = {data[[var, 1]], data[[var, 2]], data[[var, 3]],
  data[[var, 4]]};
For[i = 1, i < 5, i++,
  res[[i, All]] = (res[[i, All]])^2*vec[[i]]]
sum = Sum[res[[i, All]], {i, 4}];
For[i = 1, i < nt + 1, i++,
  res[[All, i]] = res[[All, i]]/sum[[i]]]
table = Table[{it[[1, i]], sum[[i]]}, {i, 1, nt}];
ListLinePlot[table, Filling -> Axis, PlotRange -> {{int, it[[1, nt]]}, Automatic}, AxesLabel ->
{"dias", "VAR[!\(\*SubscriptBox[\(c\), \(\(r\)]\)\]"}], LabelStyle -> 18]
table = ConstantArray[1, {1, 4}];
For[j = 1, j < 5, j++,
  table[[1, j]] = Table[{it[[1, i]], (res*100)[[j, i]]}, {i, 1, nt}]]
table;

```



```
ListLinePlot[{table[[1, 1]], table[[1, 2]], table[[1, 3]], table[[1, 4]]}, Filling -> Axis,
PlotRange -> {{int, it[[1, nt]]}, Automatic}, AxesLabel -> {"dias",
"%VAR[\\!\\(\\*SubscriptBox[\\(c\\), \\(r\\)]\\)]"}, LabelStyle -> 18, PlotLegends ->
Placed[SwatchLegend[{"\\!\\(\\*StyleBox[\\\"v\\\", \\nFontSlant-
>\\\"Italic\\\"]\\)", "\\!\\(\\*SubscriptBox[SuperscriptBox[\\(D\\), \\(\\[Alpha]\\)], \\(H\\)]\\)", "\\[Alpha]",
"R"}], LabelStyle -> 18], Right]]
```

A.9 COMENTÁRIOS

A Figura A.1 exemplifica a planilha de Excel importada pelo algoritmo CALIBRACAO, onde a primeira coluna representa os valores de concentração relativa, a segunda coluna os valores do tempo em dias, a terceira representa o numero de linhas ou de pontos que a planilha atual possui, e a variável dados representa o numero de planilhas do arquivo, correspondente a quantidade de amostras (5 para Carvalho (2001) e 3 para Nascentes (2003)). Para o processo de validação do algoritmo (item 5.1.2), com os dados de Carvalho (2001), com o objetivo de comparação com o resultado de Díaz-Sanchez (2011), se junta as planilhas 1 e 2, e as 3, 4 e 5 em apenas 2 planilhas por metal.

A Figura A.2 exemplifica a planilha de Excel importada pelo algoritmo ESCALA, onde a primeira coluna representa os valores de velocidade de percolação, a segunda representa os valores de coeficiente de dispersão fracionário, a terceira os valores do índice de derivação, a quarta os valores do fator de retardo para a FADE, a quinta os valores do coeficiente de dispersão para a ADE, a sexta os valores do fator de retardo para a ADE e a oitava a distancia máxima para a plotagem do gráfico da simulação de análise de escala.

	A	B	C	D	E	F	G
1	0.000	0.000	37				
2	0.007	0.000					
3	0.025	0.066					
4	0.039	0.241					
5	0.049	0.628					
6	0.062	0.718					
7	0.089	0.884					
8	0.116	0.939					
9	0.138	0.975					
10	0.163	0.860					
11	0.187	0.875					
12	0.209	0.840					
13	0.231	0.906					
14	0.254	0.826					
15	0.271	0.936					
16	0.293	0.901					
17	0.315	0.932					
18	0.340	0.917					
19	0.364	0.872					
20	0.404	0.903					
21	0.428	0.893					
22	0.453	0.903					
23	0.475	0.939					
24	0.495	0.934					
25	0.515	0.854					
26	0.542	0.859					
27	0.561	0.955					
28	0.586	0.945					
29	0.608	0.835					
30	0.633	0.946					
31	0.653	0.846					
32	0.677	1.020					
33	0.697	0.946					
34	0.719	0.967					
35	0.744	0.862					
36	0.758	0.957					
37	0.786	0.957					

Figura A.1 - Exemplo do arquivo em Excel ® importado pelo algoritmo CALIBRACAO.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	4.0608	215.289	1.003	1.892	0.041	2.138		1
2	2.04595	0.16212	1.8044	3.2766	0.03686	3.6744		2.5
3	2.04595	0.3584	1.3708	4.8076	0.0694	6.2292		4
4	2.04595	0.1112	1.727	1.8626	0.036	2.248		1.4
5								

Figura A.2 - Exemplo do arquivo em Excel ® importado pelo algoritmo ESCALA.