

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

**SOLUÇÃO SEMI-ANALÍTICA PARA MODELAGEM DAS
CONDIÇÕES INICIAL E DE CONTORNO APLICÁVEIS AO
ENSAIO DE DIFUSÃO PURA**

YURI PAULA LEITE PAZ

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

DISSERTAÇÃO MESTRADO EM GEOTECNIA

PUBLICAÇÃO: G.DM - 259/2015

BRASÍLIA / DF: DEZEMBRO / 2015

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

**SOLUÇÃO SEMI-ANALÍTICA PARA MODELAGEM DAS
CONDIÇÕES INICIAL E DE CONTORNO APLICÁVEIS AO
ENSAIO DE DIFUSÃO PURA**

YURI PAULA LEITE PAZ

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

APROVADA POR:

**ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, DSc. (UnB)
(ORIENTADOR)**

**LUIS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, DSc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)**

**MARIA EUGÊNIA GIMENEZ BOSCOV, DSc. (USP)
(EXAMINADORA EXTERNA)**

DATA: BRASÍLIA/DF, 04 de DEZEMBRO de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

PAZ, YURI PAULA LEITE

Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno
Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura [Distrito Federal] 2015.

xii, 139 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2015)

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

1. Transporte de Contaminantes 2. Ensaio de Difusão

3. Coeficiente de Difusão 4. Difusão Molecular

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PAZ, Y.P.L. (2015). Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-259/2015, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 139 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Yuri Paula Leite Paz

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura

GRAU / ANO: Mestre / 2015

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

Yuri Paula Leite Paz
SQSW 100 Bloco:G Ap:105
70670-017 - Brasília/DF - Brasil

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente ao Professor André Luís Brasil Cavalcante pela orientação prestativa e interessada. Tenho plena consciência de que, sem sua disponibilidade e seu apoio acadêmico e pessoal, o resultado aqui apresentado não seria possível. Aproveito para agradecer a todos os seus orientados, de graduação, mestrado ou doutorado, que, por meio de contato realizado através do grupo de pesquisa, contribuíram com sugestões incorporadas tanto no corpo desta dissertação como na defesa.

Agradeço enormemente ao Doutor Luan Ozelim que, mostrando-se sempre disponível e não hesitando em discutir diversos dos assuntos tratados nesta dissertação, fez diversas contribuições que se fazem presentes ao longo de todo este trabalho.

Agradeço à Professora Maria Eugênia Boscov, da Universidade de São Paulo, à Professora Cláudia Márcia Gurjão, do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, e ao Professor Leonardo Ramos da Silveira, do Campus Brasília da Universidade Paulista, que, além de gentilmente disponibilizarem dados de suas teses de doutorado, mostraram-se bastante solícitos ao prestarem esclarecimentos adicionais.

Não posso deixar de agradecer aos professores do Programa de Pós-graduação em Geotecnia da Universidade de Brasília, estendendo o agradecimento aos colegas mestrandos e doutorandos, com quem tive o prazer de conviver, trocar conhecimentos e crescer bastante ao longo dos últimos anos.

Agradeço, por fim e de forma especial, à minha família e aos meus amigos que, nesta e em diversas etapas da minha vida, contribuíram companheirismo, afeto e, sobretudo, inspiração.

RESUMO

As soluções de engenharia empregadas para prevenir ou conter a contaminação do solo e das águas envolvem, muitas vezes, a aplicação dos chamados *liners*, barreiras de baixa permeabilidade produzidas com materiais como argila compactada e geomembranas. Em várias situações de aplicação de *liners*, onde são esperadas baixas velocidades advectivas desenvolvidas, a difusão tem se mostrado extremamente relevante, sendo muitas vezes o principal mecanismo envolvido no transporte de contaminantes. A forma mais comum de determinação da componente difusiva do fluxo de contaminantes é pela realização do ensaio de difusão pura pelo método do reservatório único. Nesse ensaio, a aferição da variação da concentração ao longo do tempo de um contaminante em uma solução que se encontra em contato com uma amostra de solo saturada permite a determinação do coeficiente de difusão do contaminante no solo ensaiado. Não existe, no entanto, recomendação bem estabelecida para a forma de obtenção desse parâmetro a partir do ensaio e, comumente, utilizam-se soluções prontas ou implementadas em programas sem o devido conhecimento da sua aplicabilidade. A presente dissertação desenvolve e aplica uma solução semi-analítica da equação que descreve o transporte difusivo de contaminantes considerando as condições inicial e de contorno do principal ensaio de difusão pura utilizado. Para tal, a solução contaminante é contemplada no domínio de análise por meio de artifício que considera uma espessura de solo contaminado equivalente à solução. Em seguida, a solução desenvolvida é ajustada aos dados de ensaios reais realizados por Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014), de onde se conclui que os coeficientes de difusão obtidos pelo ajuste são coerentes, apresentando-se dentro do intervalo de ocorrência comum e abaixo do limite superior delimitado pelo coeficiente de difusão do contaminante em solução aquosa. Ajustes dos mesmos dados a outras soluções, que consideraram condições diferentes, permitiram verificar que algumas delas apresentam dificuldades para implantação, além de frequentemente retornarem valores do coeficiente inconsistentes. Por fim, realizou-se uma análise paramétrica que confirmou que o comportamento obtido pela nova solução proposta, chamada de solução da camada contaminada equivalente, é similar ao obtido para o ensaio de difusão pura e sugeriu que a definição de características adequadas do ensaio pode facilitar o ajuste para obtenção do coeficiente de difusão.

ABSTRACT

Engineering solutions applied to prevent or contain soil and water contamination often involves the application of liners, that are low permeability barriers made of materials such as compacted clay and geomembranes. In many liners applications, once reduced rates of seepage are expected, diffusion has proved to be a relevant, if not dominant, process of the contaminant transport. The most common way to measure the diffusive component of the contaminant flow is to conduct a single reservoir pure diffusion test. In this test a contaminant solution is placed above a saturated soil sample, and the drop in the source concentration over time is monitored allowing the diffusion coefficient of the contaminant in the tested soil to be determined. The method to infer this parameter from the test, however, is not standardized and often ready-made solutions or programs are applied without proper knowledge of their applicability. In this dissertation a semi-analytical solution of the equation describing the diffusive transport of contaminants is developed and implemented considering the initial and boundary conditions of the pure diffusion test. For this purpose, the contaminant solution is included in the analysis domain by the use of an artifice that considers a contaminated soil with a thickness that is equivalent to the solution height. Then, the developed solution was matched to some test data performed by Boscov (1997), Gurjão (2005) and Silveira (2014) and allows concluding that the diffusion coefficients obtained were consistent, with values contained in the main occurrence interval and below the upper limit defined by the diffusion coefficient of the contaminant in aqueous solutions. An adjustment of the same data to other solutions, which consider different initial and boundary conditions, have shown that some of them have a complex implementation and frequently returns inconsistent values of the coefficient. Finally, a parametric analysis was held and has confirmed that the behavior obtained by the presented new solution, named equivalent contaminated layer solution, is similar to the observed in pure diffusion. The parametric analysis also suggested that the adjustment for obtaining the diffusion coefficient can be optimized by the definition of the appropriate test characteristics.

SUMÁRIO

Capítulo	Página
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO	3
1.2. OBJETIVOS	4
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO	6
2.1.1. DIFUSÃO MOLECULAR	11
2.1.1.1. IMPORTÂNCIA DO TRANSPORTE DIFUSIVO DE CONTAMINANTES	17
2.1.2. SORÇÃO DE CONTAMINANTES	21
2.1.2.1. IMPORTÂNCIA DA SORÇÃO NO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	29
2.2. ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA	30
2.2.1. MÉTODO DO RESERVATÓRIO ÚNICO	32
2.2.2. DESCRIÇÃO DO ENSAIO	32
2.2.3. SOLUÇÕES EXISTENTES	33
2.2.3.1. SOLUÇÃO DE OGATA & BANKS (1961)	34
2.2.3.2. SOLUÇÃO DO PROGRAMA POLLUTE	34
2.2.3.3. SOLUÇÃO DE CRANK (1975)	36
3. METODOLOGIA	39
3.1. DESENVOLVIMENTO DE NOVA SOLUÇÃO	40
3.2. AJUSTES A ENSAIOS REAIS DE DIFUSÃO PURA	43
3.2.1. ENSAIOS DE BOSCOV (1997)	44
3.2.2. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)	46
3.2.3. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014)	47
3.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS SOLUÇÕES	49
3.4. ANÁLISE PARAMÉTRICA DA NOVA SOLUÇÃO	49
4. DESENVOLVIMENTO	50
4.1. DEDUÇÃO DE UMA NOVA SOLUÇÃO	50
4.2. APLICAÇÃO A EXPERIMENTOS REAIS	52
4.2.1. BOSCOV (1997)	53
4.2.1.1. CÁDMIO	53
4.2.1.2. MERCÚRIO	55

4.2.1.3. FERRO.....	57
4.2.1.4. MANGANÊS	60
4.2.2. GURJÃO (2005)	61
4.2.2.1. CLORETO DE COBRE.....	62
4.2.2.2. CLORETO DE ZINCO.....	64
4.2.3. SILVEIRA (2014).....	67
4.2.3.1. CROMO	68
4.2.3.2. NÍQUEL.....	69
4.3. COMPARAÇÃO COM AS SOLUÇÕES EXISTENTES.....	71
4.3.1. AJUSTE À SOLUÇÃO DE OGATA & BANKS (1961).....	72
4.3.2. AJUSTE À SOLUÇÃO DE ROWE ET AL. (2004)	72
4.3.2.1. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)	73
4.3.2.2. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014).....	76
4.3.3. CRANK.....	79
4.3.3.1. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)	80
4.3.3.2. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014).....	82
4.4. ANÁLISE PARAMÉTRICA	85
4.5. EFEITO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM RETARDO.....	87
4.5.1. EFEITO DA ESPESSURA DE SOLO	90
4.5.2. EFEITO DO NÚMERO DE TERMOS NA SÉRIE	92
4.5.3. EFEITO DA ESPESSURA EQUIVALENTE DE SOLO CONTAMINADO	94
5. CONCLUSÃO	97
5.1. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA CONSIDERADOS.....	104
APÊNDICE B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA CONSIDERADOS	108
APÊNDICE C – EXEMPLOS DE CÓDIGO DE AJUSTE DOS RESULTADOS À SOLUÇÃO CCE.....	115
APÊNDICE D – RESULTADOS DO AJUSTE À SOLUÇÃO CCE	123

APÊNDICE E – EXEMPLOS DE CÓDIGO DE AJUSTE DOS RESULTADOS ÀS
SOLUÇÕES DE ROWE ET AL.(2004) E CRANK (1975)..... 128

APÊNDICE F – RESULTADOS DO AJUSTE ÀS SOLUÇÕES DE ROWE ET AL. (2004) E
CRANK (1975)..... 137

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 2.1 – Coeficientes de Difusão em Solução Aquosa infinita a 25°C segundo Li & Gregory (1974).....	15
Tabela 3.1 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Boscov (1997).....	45
Tabela 3.2 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Gurjão (2005).....	47
Tabela 3.3 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Silveira (2014).....	48
Tabela 4.1 – Informações do ajuste da solução CCE aos dados experimentais de Cádmio de Boscov (1997).....	54
Tabela 4.2 – Estimativas dos coeficiente de difusão de Cádmio no solo ensaiada por Boscov (1997).....	55
Tabela 4.3 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Mercúrio de Boscov (1997).....	56
Tabela 4.4 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Mercúrio no solo ensaiado por Boscov (1997).....	57
Tabela 4.5 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Ferro de Boscov (1997).....	58
Tabela 4.6 – Estimativa dos coeficientes de difusão de Ferro no solo ensaiado por Boscov (1997).....	59
Tabela 4.7 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Manganês de Boscov (1997).....	60
Tabela 4.8 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Manganês no solo ensaiado por Boscov (1997).....	61
Tabela 4.9 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Cobre de Gurjão (2005).....	63
Tabela 4.10 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Cobre no solo ensaiado por Gurjão (2005).....	64
Tabela 4.11 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Zinco de Gurjão (2005).....	65

Tabela 4.12 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Zinco de Gurjão (2005) com alteração da concentração inicial ajustada.....	66
Tabela 4.13 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Zinco no solo ensaiado por Gurjão (2005).....	67
Tabela 4.14 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Cromo de Silveira (2005).....	69
Tabela 4.15 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Cromo no solo ensaiado por Silveira (2014).....	69
Tabela 4.16 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Níquel de Silveira (2005).....	70
Tabela 4.17 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Níquel no solo ensaiado por Silveira (2014).....	71
Tabela 4.18 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Cobre de Gurjão (2005).	74
Tabela 4.19 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Zinco de Gurjão (2005).....	75
Tabela 4.20 – Estimativas da tortuosidade aparente do solo ensaiado por Gurjão (2005) com Zinco a partir de ajuste à solução CCE com concentração inicial estimada.....	76
Tabela 4.21 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Cromo de Silveira (2014).	77
Tabela 4.22 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Níquel de Silveira (2014).....	78
Tabela 4.23 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Cobre de Gurjão (2005).	81
Tabela 4.24 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Zinco de Gurjão (2005).....	82
Tabela 4.25 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Cromo de Silveira (2014).....	83
Tabela 4.26 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Níquel de Silveira (2014).....	84
Tabela A.1 – Características dos ensaios realizados por BOSCOV (1997).....	104
Tabela A.2 – Características dos ensaios realizados por GURJÃO (2005).	105
Tabela A.3 – Características dos ensaios realizados por SILVEIRA (2014).....	107

Tabela B.1 – Variação da concentração de Cádmio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997) nos ensaios de B1 a B7.....	108
Tabela B.2 – Variação da concentração de Cádmio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997) nos ensaios de B8 a B14.....	109
Tabela B.3 – Variação da concentração de Mercúrio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997).....	110
Tabela B.4 – Variação da concentração de Ferro no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997).....	110
Tabela B.5 – Variação da concentração de Manganês no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997).....	111
Tabela B.6 – Variação da concentração de Cobre no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B1 a B25.....	111
Tabela B.7 – Variação da concentração de Cobre no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B31 a B55.....	112
Tabela B.8 – Variação da concentração de Zinco no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B6 a B30.....	112
Tabela B.9 – Variação da concentração de Zinco no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B36 a B60.....	113
Tabela B.10 – Variação da concentração de Cromo no reservatório ao longo do tempo encontrada por Silveira (2014).....	113
Tabela B.11 – Variação da concentração de Níquel no reservatório ao longo do tempo encontrada por Silveira (2014).....	114
Tabela D.1 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Boscov (1997) à solução CCE.	123
Tabela D.2 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Gurjão (2005) à solução CCE.	124
Tabela D.3 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Zinco de Gurjão (2005) à solução CCE com determinação de nova concentração inicial.....	126
Tabela F.1 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Gurjão (2005) à solução CCE e às soluções de Rowe et al. (2004) e Crank (1975).	137

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1 - Mecanismos físicos, químicos e biológicos associados à migração de contaminantes no solo (Modificado - THOMÉ & KNOP, 2006).....	8
Figura 2.2 – Mecanismos que causam a dispersão mecânica em escala microscópica (Modificado – FETTER, 1999).....	9
Figura 2.3 – Conceito de Comprimento Efetivo em Meios Porosos (Modificado – SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).	14
Figura 2.4 – Balanço de massa em volume elementar representativo cúbico sob fluxo difusivo unidimensional (Modificado – FREEZE & CHERRY, 1979).....	16
Figura 2.5 – Gráfico de D_h/D_o em função do número de Peclet com resultados obtidos por Perkins & Johnson (1963) (Modificado – SÁNCHEZ, 2011).....	19
Figura 2.6 – Comportamento das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir em unidades compatíveis.	26
Figura 2.7 – Representação esquemática do Ensaio de Difusão com Reservatório Único. (Modificado – BARONE et al., 1989).	33
Figura 2.8 – Posicionamento da origem na solução de Crank (1975).....	37
Figura 3.1 – Etapas de desenvolvimento do trabalho.....	39
Figura 3.2 – Modelo representativo da condição inicial do ensaio de difusão pura em reservatório único.....	40
Figura 3.3 – Modelo representativo equivalente considerado na nova solução.....	41
Figura 3.4 – Variação da concentração de contaminantes no instante inicial.....	42
Figura 4.1 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Cádmiio.....	54
Figura 4.2 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Mercúrio.	56
Figura 4.3 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Ferro.....	58
Figura 4.4 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Ferro do ensaio B14 de Boscov (1997).	59
Figura 4.5 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Manganês de Boscov (1997).	60
Figura 4.6 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).....	62
Figura 4.7 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).	64
Figura 4.8 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Zinco de Gurjão (2005) com alteração da concentração inicial.....	66
Figura 4.9 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Cromo de Silveira (2014).....	68

Figura 4.10 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Níquel de Silveira (2014).	70
Figura 4.11 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).	73
Figura 4.12 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).	75
Figura 4.13 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Cromo de Silveira (2014).	76
Figura 4.14 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Níquel de Silveira (2014).	78
Figura 4.15 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).	80
Figura 4.16 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).	82
Figura 4.17 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Cromo de Silveira (2015).	83
Figura 4.18 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Níquel de Silveira (2014).	84
Figura 4.19 – Evolução das concentrações com o tempo no topo, no meio e na base da amostra pela solução CCE.	86
Figura 4.20 – Variação de concentrações ao longo da profundidade em diversos tempos de ensaio pela solução CCE.	87
Figura 4.21 – Evolução das concentrações no topo da amostra até o tempo de 1.000 h, variando-se D_p^* , pela solução CCE.	88
Figura 4.22 – Evolução das concentrações no topo da amostra até o tempo de 10.000 h, variando-se D_p^* , pela solução CCE.	90
Figura 4.23 – Variação de concentrações ao longo da profundidade para diversos valores de D_p^* pela solução CCE (t=500h).	90
Figura 4.24 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se a espessura da amostra, pela solução CCE.	91
Figura 4.25 – Variação de concentrações ao longo da profundidade para diversas espessuras da amostra pela solução CCE (t=500h).	91
Figura 4.26 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se o número de termos da série da solução CCE.	92
Figura 4.27 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes números de termos da série da solução CCE (t=500h).	93

Figura 4.28 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes números de termos da série da solução CCE no instante inicial.	94
Figura 4.29 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se o número de termos da série da solução CCE.....	95
Figura 4.30 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes valores do parâmetro “b” da solução CCE (t=500h).	96

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

[L]	Unidade de comprimento
[M]	Unidade de massa
[T]	Unidade de Tempo
$\partial c_t / \partial t$	Taxa de variação da concentração total do contaminante com o tempo
$\partial c_w / \partial t$	Taxa de variação da concentração de soluto na fase líquida do solo com o tempo
$\partial c_w / \partial x$	Gradiente de concentrações na direção x em um intervalo infinitesimal
\tilde{c}_w	Transformada de Laplace da concentração na fase líquida
b	Espessura de solo equivalente à solução contaminante
b'	Constante de Langmuir relacionada à energia de ligação existente na sorção
Cd	Cádmio
Cd^{2+}	Cátion de Cádmio
cm	Centímetros
c_o	Concentração inicial de contaminante
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr^{3+}	Cátion de Cromo III
$CrCl_3$	Cloreto de cromo 3
c_s	Massa de contaminante sorvido dividido por unidade de massa do solo seco
c_t	Concentração total da substância contaminante
Cu^{2+}	Cátion de Cobre II
$CuCl_2$	Cloreto de Cobre
c_w	Concentração média de soluto na fase líquida
d_{50}	Diâmetro médio dos grãos do solo
D^*	Coeficiente de difusão efetiva no solo
D_p^*	Coeficiente de difusão da pluma de contaminação ou coeficiente de difusão com retardo
D_o	Coeficiente de difusão do contaminante em solução aquosa
dx	Comprimento infinitesimal do elemento na direção “x”
dy	Comprimento infinitesimal do elemento na direção “y”
dz	Comprimento infinitesimal do elemento na direção “z”
EDP	Equação Diferencial Parcial
Erfc	Função erro complementar
Exp	Função exponencial
Fe	Ferro

Fe^{2+}	Cátio de Ferro II
Fe^{3+}	Cátion de Ferro III
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
H	Altura de contaminante no ensaio de difusão pura
h	Horas
H_f	Altura equivalente
Hg	Mercúrio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Id.	Identificação
J_D	Fluxo de massa por difusão
k	Condutividade hidráulica
K_d	Coefficiente de distribuição
K_f	Coefficiente de partição de Freundlich
L	Comprimento da amostra
L'	Distância macroscópica em linha reta
LA'	Solo arenoso laterítico
L_e	Comprimento efetivo
LG'	Solo argiloso laterítico
m	Metro
m	Coefficiente exponencial de Freundlich
m/s	Metros por segundo
m'	Número de termos da série da solução da camada contaminada equivalente
m^2/s	Metros quadrados por segundo
MCT	Miniatura, Compactado, Tropical
mg/l	Miligramas por litro
ml	Mililitros
ml/g	Mililitros por grama
Mn	Manganês
Mn^{2+}	Cátion de Manganês II
NA	Areia não laterítica
NA'	Solo arenoso não laterítico
NG'	Solo argiloso não laterítico
Ni^{2+}	Cátion de Níquel 2
NiCl_2	Cloreto de Níquel
NS'	Solo siltoso não laterítico

°C	Graus Célsius
P_e	Número de Peclet
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
q_m	Raízes positivas sucessivas consideradas na solução de Crank (1975)
R	Fator e retardo linear
r^2	Coefficiente de Determinação
R_F	Fator de retardo de Freundlich
R_L	Fator adimensional de retardo de Langmuir
S_m	Capacidade máxima de sorção
t	Variável tempo
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
v	Velocidade média de percolação do solvente
v_p	Velocidade real de fluxo
w	Variável de tempo transformada
x	Variável espaço
x'	Variável espaço com a origem modificada considerada na solução de Crank (1975)
Zn^{2+}	Cátion de Zinco
$ZnCl_2$	Cloreto de Zinco
a	Coefficiente adimensional da solução de Crank (1975)
$\Delta c_w / \Delta x$	Gradiente de concentrações em solução aquosa na direção x
ρ_d	Massa específica aparente seca
τ	Fator de tortuosidade
τ_a	Fator de tortuosidade aparente
τ_r	Fator de tortuosidade restritivo
\mathcal{L}	Função da transformada de Laplace
\mathbb{C}_m	Função da transformada finita de cosseno de Fourier

1. INTRODUÇÃO

A combinação do crescimento da população mundial e das produções agrícola e industrial observadas com o final da segunda guerra mundial, juntamente com o incremento da demanda por energia, resultou em um grande aumento na geração de resíduos no mundo. Nesse contexto, excedendo-se a capacidade de absorção pelo ambiente dos resíduos gerados, passaram a ser observadas, com maior frequência, contaminações da água superficial, da água subsuperficial, do ar e dos oceanos associados à disposição de resíduos (FREEZE & CHERRY, 1979).

Apenas no início da década de 1970, no entanto, surge a Geotecnia Ambiental, campo da Geotecnia que, segundo definição apresentada por Boscov (1997), abrange “a proteção ambiental contra impactos causados por atividades antrópicas ou por catástrofes naturais”. O surgimento da Geotecnia Ambiental está relacionado ao estabelecimento da regulação ambiental nos países industrializados que, preocupando-se em proteger a saúde humana e o ambiente, passaram a definir diretrizes e normas ambientais tratando, inclusive, das formas de disposição adequadas no ambiente de resíduos líquidos e sólidos (SHACKELFORD, 2014). Segundo Freeze & Cherry (1979), durante esse período, evidenciou-se uma mudança de enfoque no estudo das águas subterrâneas que, antes dedicado a proporcionar o simples abastecimento de água em quantidades suficientes, passou a considerar questões relativas à qualidade.

As agências de regulação ambiental criadas priorizaram, inicialmente, a proteção ambiental por meio da prevenção da contaminação através da disposição adequada de resíduos. Muitos lugares, porém, já se encontravam contaminados uma vez que a preocupação com a disposição adequada era recente, sendo necessária uma abordagem que permitisse a identificação de áreas contaminadas e sua remediação (SHACKELFORD, 2014).

A Geotecnia Ambiental, no campo de atuação do transporte de contaminantes, desenvolveu-se, portanto, de forma a promover o conhecimento acerca dos mecanismos de transporte para aperfeiçoar o projeto de áreas de disposição de resíduos, permitir o diagnóstico da contaminação no solo, colaborar com o projeto de alternativas de remediação de áreas contaminadas e, ainda, possibilitar o monitoramento das obras de disposição ou remediação realizadas (BOSCOV, 2008).

As soluções de engenharia empregadas para evitar ou conter a contaminação do solo e das águas envolveram, inicialmente, a utilização de materiais que reduzissem a condutividade

hidráulica do sistema através de suas características físicas e mecânicas como, por exemplo, os *liners* de argila compactada, material já bastante empregado pela engenharia geotécnica em outras soluções, notadamente em núcleos de barragens (SHACKELFORD, 2014).

Ainda segundo Shackelford (2014), apenas posteriormente, com a evolução dos estudos de transporte de contaminantes e a ampliação da aplicação dos conceitos em casos variados, foi reconhecida a importância do transporte por difusão em materiais de baixa permeabilidade onde também baixas velocidades são desenvolvidas. Esse mecanismo de transporte mostrou-se extremamente relevante em várias aplicações, sendo, muitas vezes, determinante no projeto de sistemas de contenção de contaminação.

No Brasil, a preocupação com a disposição de resíduos e seu impacto no ambiente é ainda mais recente, com grande parte da legislação pertinente sendo definida apenas na última década. Nesse âmbito, destaca-se a publicação, em 2009, da resolução do CONAMA Nº 420 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e define limites máximos de concentração de substâncias no ambiente visando evitar prejuízos à saúde humana além de garantir a qualidade do solo e da água subterrânea (CONAMA, 2009). A resolução estabelece, ainda, prazo para que os estados e o Distrito Federal definam valores de referência de concentração de substâncias encontrada na condição natural do solo de seus respectivos territórios.

Para o caso específico da destinação dos resíduos sólidos, a sanção da Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010), que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, é um marco importante. Até então não havia regulamentação nacional apropriada que norteasse a forma que os municípios brasileiros e o Distrito Federal deveriam tratar a limpeza urbana e a gestão de seus resíduos sólidos, seja com relação à destinação final ou à coleta destes resíduos.

Dentre as metas estabelecidas pela Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010), a de maior repercussão foi a que estabeleceu que devesse ser implantada, até o final do ano de 2014, a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos gerados por todos os municípios do país. Os resíduos sólidos que não apresentem possibilidade economicamente viável de reuso ou reciclagem deveriam, portanto, ser dispostos em aterros sanitários. A interpretação da lei indica que os lixões e aterros controlados existentes no país, por serem soluções que implicam em grande impacto de degradação ambiental, deveriam ser substituídos por aterros sanitários.

Mesmo considerando que muitos municípios não cumpriram o prazo estabelecido pela referida Lei, pode-se observar, pela comparação das Pesquisas Nacionais de Saneamento Básico – PNSB – realizadas nos anos de 2000 e de 2008, que há uma tendência de crescimento da importância de aterros sanitários como destinação final dos resíduos sólidos do país. Segundo a PNSB realizada em 2000 (IBGE, 2002), naquele ano foram coletados no país 228.413 toneladas de resíduos sólidos por dia, das quais apenas 31,8% eram dispostas em aterros sanitários. O restante ia para lixões, aterros controlados ou outras destinações minoritárias. Já na PNSB de 2008, os aterros sanitários apareceram como a principal destinação dos resíduos sólidos produzidos no país, sendo responsáveis por 64,6% da destinação das 258.447 toneladas geradas por dia (IBGE, 2010).

1.1. MOTIVAÇÃO

Considerando o entendimento da importância do mecanismo de difusão para o transporte de contaminantes no solo e a perspectiva atual de ampliação de projetos e soluções de Geotecnia Ambiental, incluindo a necessidade do emprego de materiais adequados para evitar a contaminação do solo pela implantação de aterros sanitários no Brasil, é importante que estudos sejam desenvolvidos de forma a aprimorar o entendimento do transporte de contaminantes e do papel da difusão molecular nesse processo.

O conhecimento dos materiais a serem empregados nas soluções de geotecnia, seja para evitar ou para remediar contaminações, passa pela realização de ensaios que permitam a descrição de características dos materiais utilizados e de sua interação com as substâncias contaminantes. Atualmente, do conjunto de ensaios comumente realizados para o conhecimento das propriedades de solos ou outros materiais aplicados em geotecnia ambiental, os ensaios em que há difusão pura merecem atenção uma vez que a execução desse tipo de ensaio não segue diretrizes ou orientações bem estabelecidas.

Além de problemas de execução, a determinação de parâmetros de interesse, em especial do coeficiente de difusão, acaba sendo prejudicada pela falta de conhecimento teórico acerca das condições consideradas no desenvolvimento das soluções analíticas de transporte de contaminantes adotadas. Essa falta de conhecimento muitas vezes relaciona-se à segregação entre teoria e experimentação observada em vários campos da ciência.

1.2. OBJETIVOS

Diante do exposto, esta dissertação tem como objetivo principal desenvolver uma solução da equação que descreve o transporte difusivo de contaminantes, considerando as condições inicial e de contorno do ensaio de difusão pura mais utilizado.

Como objetivos secundários, almeja-se estabelecer metodologia de determinação do coeficiente de difusão por meio do ajuste da solução desenvolvida a resultados de ensaios de difusão pura, além de realizar um levantamento das soluções existentes e comumente adotadas. Pretende-se interpretar as possíveis diferenças encontradas nos resultados obtidos por diferentes soluções e, por fim, realizar uma análise paramétrica da solução proposta de forma a analisar a sensibilidade dos resultados obtidos do ensaio à variação de cada um dos parâmetros considerados na nova solução proposta.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos e seis apêndices. Neste Capítulo 1, a partir da definição dos principais objetos de estudo da Geotecnia Ambiental e de uma contextualização acerca da importância do estudo do transporte de contaminantes no Brasil e no mundo, apresentam-se os objetivos da dissertação.

No Capítulo 2, é apresentada a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento do trabalho que envolve a teoria do transporte de contaminantes em meios porosos, com a compreensão inicial de todos os mecanismos envolvidos e abordagem posterior mais detalhada da difusão molecular e do retardo por sorção, ressaltando sua importância e permitindo que a equação do transporte difusivo de contaminantes com retardo fosse apresentada. É abordado, em seguida, o método de ensaio de difusão pura mais comumente utilizado, apresentando seus procedimentos e as soluções existentes que costumam ser adotadas para obtenção do coeficiente de difusão de solos ensaiados.

No Capítulo 3, a metodologia utilizada buscando atingir os objetivos definidos é apresentada com a descrição de cada uma das etapas de desenvolvimento do trabalho com destaque para a metodologia adotada no desenvolvimento da solução da camada contaminada equivalente. Aproveita-se para apresentar as principais características dos ensaios de difusão pura realizados por outros autores, cujos resultados serão utilizados em ajustes considerando a nova solução. Informações sobre os procedimentos específicos dos ensaios realizados por cada autor e as características dos solos ensaiados também são abordadas nesse capítulo.

No Capítulo 4, são apresentados resultados para cada uma das etapas de desenvolvimento do trabalho permitindo que sejam traçadas análises. Uma solução da equação diferencial parcial que define o transporte difusivo de contaminantes com retardo é desenvolvida permitindo que, em seguida, ajustes da equação às variações de concentração no reservatório de ensaios realizados e com dados disponíveis sejam apresentados juntamente com os coeficientes de difusão determinados pelo novo método. Ajustes envolvendo outras soluções encontradas na bibliografia consultada são aplicados aos mesmos dados possibilitando a realização de comparações. Ao final do capítulo, uma análise paramétrica da nova solução, chamada de solução da camada contaminada equivalente, é apresentada, onde são discutidos os significados físicos de cada um dos parâmetros da equação desenvolvida e a influência de sua variação no transporte total de contaminantes.

As conclusões da dissertação são apresentadas no Capítulo 5 juntamente com algumas sugestões de pontos a serem abordados em trabalhos futuros envolvendo a solução da camada contaminada equivalente aqui proposta.

As referências bibliográficas citadas no decorrer de todo o texto são apresentadas em seguida. Por fim, estão contidas nos apêndices todas as características pertinentes e os resultados de todos os ensaios utilizados nos ajustes realizados, além de exemplos dos códigos implementados no software Wolfram Mathematica® para o ajuste tanto da solução da camada contaminada equivalente como das demais soluções consideradas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES NO SOLO

A Lei nº 6.938 (BRASIL, 1981), define poluição como sendo:

“a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos;”

Desta forma, entende-se por poluente qualquer substância presente no ambiente em quantidade suficiente para gerar efeito negativo ao próprio ambiente, à sociedade ou à saúde humana. O conceito de contaminante, no entanto, não é apresentado pela legislação brasileira e, mesmo no meio científico, não há consenso acerca de sua definição. Muitos autores, inclusive, tratam os termos “contaminantes” e “poluentes” como sinônimos.

Para este trabalho, no entanto, optou-se por adotar a mesma abordagem utilizada por Chapman (2007), onde contaminantes são definidos como substâncias cuja ocorrência em um ambiente apresenta-se em quantidade acima da encontrada em condição natural, ou seja, acima do denominado *background* natural, sem que efeitos negativos sejam necessariamente causados. Observa-se que será utilizado com maior frequência neste trabalho o termo “contaminante” uma vez que é mais abrangente e deseja-se que os métodos aqui apresentados sejam aplicáveis para qualquer variação da concentração de substâncias no solo, permitindo a análise posterior dos impactos dessa variação.

Um contaminante qualquer, ao entrar em contato com o meio, pode ser transportado de diversas formas, a depender das características do contaminante e do próprio meio contaminado. Para o caso de contaminações líquidas ou em soluções aquosas de forma geral, ao entrar em contato com o solo, o início do transporte acontece geralmente na região não saturada, também conhecida como região vadosa do solo. Nesse domínio, os vazios do solo

são preenchidos por, pelo menos, duas fases: o ar e a fase líquida na qual se encontra o contaminante.

Em casos de contaminação com um volume pequeno, é possível que a contaminação se restrinja a essa região. No entanto, quando a fonte de contaminação é grande ou contínua, espera-se que a contaminação atinja o nível freático, ou seja, adentre a zona saturada do solo.

O comportamento do contaminante na zona saturada vai depender da característica de miscibilidade do fluido contaminante na água do aquífero. Os contaminantes considerados imiscíveis em água têm seu comportamento na fase saturada determinado, principalmente, pela sua densidade com relação à densidade da água. Já os miscíveis em água, que são os que integram o objeto de estudo deste trabalho, são transportados através do solo na forma dissolvida e o estudo desse transporte é feito com base na teoria de fluxo de massa de soluto no solvente entre vazios de meios porosos que podem ou não estar saturados.

Os estudos sobre os fatores que influenciam o transporte de compostos miscíveis em solos, segundo Thomé & Knop (2006), foram realizados inicialmente por Slichter em 1899. Antes disso, acreditava-se que a velocidade de transporte de solutos era influenciada apenas pela velocidade média advectiva de infiltração do solvente. Apenas na década de 1950, no entanto, com a realização de diversas pesquisas no âmbito da Engenharia Química, foram desenvolvidas teorias estatísticas e de dispersão hidrodinâmica que determinaram todos os fatores envolvidos no processo.

Atualmente, entende-se que a interação solo-contaminante é bastante complexa, pois envolve, além do transporte do solvente no qual o soluto está dissolvido, fenômenos físicos, químicos e biológicos que, muitas vezes, ocorrem simultaneamente. A Figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo dos mecanismos associados à migração de contaminantes nos solos bem como a forma que são usualmente agrupados.

Para a compreensão do processo de transporte de contaminantes, é útil considerar um volume elementar representativo do solo e analisar o acúmulo da massa de soluto no referido volume em um pequeno intervalo de tempo. Considerando o princípio da conservação de massa, a variação da massa de contaminante no volume seria igual ao fluxo de soluto que entra no elemento menos o fluxo de soluto que sai do elemento, incluindo, ainda, a perda ou ganho de soluto devido a reações que podem ocorrer em seu interior.

Com essa abordagem, apresentada por Freeze and Cherry (1979), os processos físicos listados na Figura 2.1, de advecção, dispersão mecânica e difusão, influenciam os fluxos de entrada e saída do elemento. Já os processos bio-físico-químicos, que incluem reações químicas, biológicas, interações físicas ou mesmo o decaimento radioativo, estariam relacionados ao ganho ou a perda de massa de soluto no elemento.

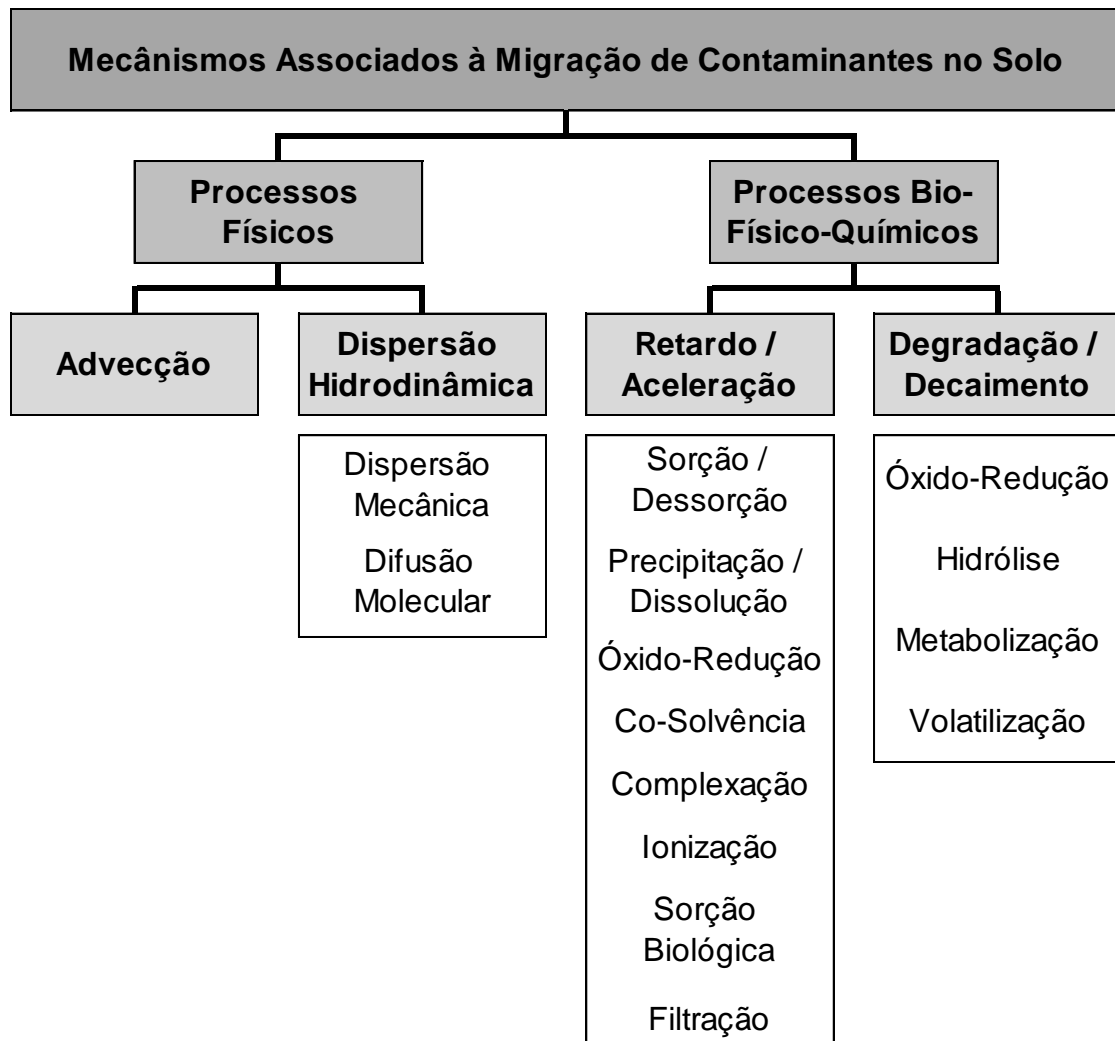


Figura 2.1 - Mecanismos físicos, químicos e biológicos associados à migração de contaminantes no solo (Modificado - THOMÉ & KNOP, 2006)

O processo físico de advecção compreende o transporte de soluto proporcionado apenas pelo fluxo do solvente. A velocidade do movimento é igual, portanto, à velocidade média de percolação do solvente (v), comumente referenciada como a velocidade de Darcy para a percolação em meios porosos, que é proporcional e tem sentido contrário ao gradiente hidráulico estabelecido. A constante de proporcionalidade existente entre essas duas grandezas é a chamada condutividade hidráulica (k). É interessante observar que uma

determinada concentração de contaminante sob ação apenas da advecção sofrerá unicamente uma translação no espaço sem que a magnitude das concentrações seja alterada (BOSCOV, 1997). É esperada, portanto, uma interface abrupta separando o líquido com soluto do líquido sem soluto durante todo o processo de transporte (BOSCOV, 2008).

Existe, porém, no transporte de contaminantes em meios porosos, uma tendência ao espalhamento macroscópico com relação à trajetória esperada de um fluxo unicamente advectivo, o que cria uma região de transição que se torna cada vez maior com o passar do tempo (FREEZE & CHERRY, 1979). O mecanismo de transporte relacionado a esse fenômeno chama-se dispersão hidrodinâmica e é resultado da influência conjunta dos mecanismos microscópicos de dispersão mecânica e difusão molecular.

A dispersão mecânica é a mistura mecânica que ocorre devido à advecção e, segundo Bear (1972), à existência de variações tanto de magnitude quanto de direção da velocidade real de fluxo (v_p) em pontos diferentes do fluido. Essa mistura é consequência da atuação de três mecanismos distintos representados na Figura 2.2 que são gerados por características geométricas e do material do meio poroso.

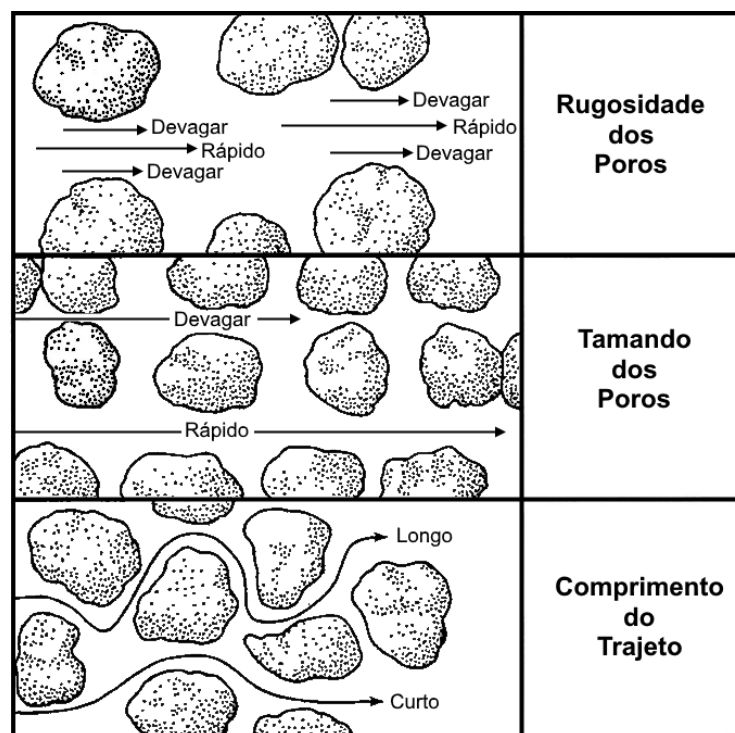


Figura 2.2 – Mecanismos que causam a dispersão mecânica em escala microscópica (Modificado – FETTER, 1999).

O primeiro mecanismo tem origem na rugosidade das paredes dos vazios onde a velocidade ao longo do contato entre líquido e grão é nula e alcança valor máximo em algum ponto interno do poro. O segundo mecanismo provoca alteração de velocidade pela diferença da dimensão dos poros. Em poros maiores, o fluido consegue desenvolver velocidades médias também maiores uma vez que a distância entre sólidos rugosos é maior. O terceiro mecanismo diz respeito à alteração da velocidade em decorrência da variabilidade do tamanho dos possíveis trajetos a serem percorridos pelo fluido no solo devido à existência de tortuosidades, reentrâncias e interligações entre os canais.

O outro fenômeno de transporte de massa de contaminante relacionado à dispersão hidrodinâmica é a difusão molecular que, por sua vez, não está relacionada à velocidade de percolação e acontece mesmo na ausência do movimento advectivo. Esse mecanismo é gerado a partir da existência da energia térmico-cinética natural das moléculas a temperaturas acima do zero absoluto e relaciona-se, como será visto no próximo tópico, ao gradiente de concentrações existente.

Além dos mecanismos advectivos e dispersivos, não se pode desconsiderar, sem prejuízos ao modelo, os efeitos de mudança na concentração gerada pelas reações bio-físico-químicas (BOSCOV, 2008). As mudanças de concentração podem ocorrer por reações que acontecem unicamente na fase aquosa do sistema ou envolver a transferência de massa de soluto da fase líquida para as fases sólida e gasosa. Segundo Freeze & Cherry (1979), as possíveis reações que alteram as concentrações de contaminantes em meio aquoso podem ser divididas em reações de sorção, reações de dissolução-precipitação, reações ácido-base, pareamento de íons, óxi-redução e síntese microbiana. Para o caso de contaminantes radioativos, outro fator que pode ser responsável pela alteração de concentração é o decaimento.

Uma solução que considere todos estes fatores, no entanto, pode tornar-se bastante complexa e algumas dessas reações podem apresentar, em casos específicos, pouca influência no transporte total resultante. De todo o universo de reações possíveis, as reações de sorção e o decaimento radioativo são considerados com maior frequência nos modelos adotados (SCHACKELFORD & DANIEL, 1991a). Para algumas análises, no entanto, considera-se que a meia vida dos contaminantes estudados é consideravelmente maior do que a duração dos ensaios realizados ou o horizonte de projeto considerado. Segundo Shackelford (2014), essa consideração permite que o decaimento seja frequentemente desconsiderado sem que haja

prejuízos significativos na acurácia dos modelos para os contaminantes usualmente analisados.

Nos ensaios de difusão pura, onde não há o desenvolvimento de velocidades advectivas e o período de ensaio é relativamente curto, espera-se que a difusão molecular e a sorção sejam os fenômenos dominantes e representativos do transporte de contaminantes e, por isso, nos próximos tópicos, esses mecanismos serão abordados mais detalhadamente. É importante destacar que a denominação deste tipo de ensaio como sendo de difusão pura é comum na bibliografia consultada, sendo adotada por Rowe et al.(1988), Gurjão (2005), Silveira (2014) e Shackelford (2014), e faz referência ao fato de que o fluxo do contaminante no ensaio ocorre de forma unicamente difusiva. Observa-se, no entanto, que outros mecanismos de transporte que promovam a perda ou ganho de soluto na fase líquida, como a própria sorção, podem também estar presentes.

2.1.1. DIFUSÃO MOLECULAR

A difusão molecular relaciona-se, em escala microscópica, à agitação aleatória das moléculas de um fluido devido a sua energia térmico-cinética que, quando há gradiente de concentrações na solução, promove a mistura e altera a concentração do soluto contaminante.

Para entender melhor esse mecanismo de transporte, Crank (1975) sugere considerar uma solução contendo um soluto contaminante em que haja gradiente de concentração. Pode-se considerar que cada molécula de soluto comporta-se de forma independente das demais e espera-se que haja colisões constantes entre as moléculas de soluto e as de solvente. Os movimentos de cada molécula acontecem, portanto, de forma aleatória, seguindo o chamado *random walk*, sem que haja uma direção preferencial podendo resultar em um deslocamento tanto em direção à região de menor concentração de soluto na solução como à de maior concentração.

Considerando, então, uma seção qualquer da solução, podemos analisar o comportamento dos contaminantes em dois volumes elementares de controle de mesmas dimensões, um em cada um dos lados da seção, com um dos volumes apresentando maior concentração de soluto que o outro. Dado um determinado intervalo de tempo, espera-se que uma fração da quantidade total de moléculas do elemento de menor concentração atravesse a seção. Na média, pode-se dizer que a mesma fração de moléculas do elemento de maior concentração atravesse a mesma seção. Apesar da fração ser constate para os dois elementos, a quantidade total de moléculas que saiu do elemento de maior concentração é maior do que a quantidade

de moléculas que entrou e, assim, observa-se que houve transferência da massa de soluto na direção contrária ao gradiente de concentrações. É fácil perceber, então, que a solução tende, em um tempo infinito, ao equilíbrio das concentrações onde o efeito da difusão cessaria.

Segundo Batu (2006), reconhecendo que a condução térmica também está relacionada ao movimento aleatório de moléculas, o alemão Adolf Eugen Fick apresenta por analogia, em 1855, a equação que descreve o fluxo difusivo de massa que atravessa uma determinada área por unidade de tempo. Com a confirmação experimental da proporcionalidade existente entre o fluxo difusivo de massa através de uma área e o gradiente de concentrações na direção normal à área considerada, foi possível definir o fluxo difusivo em soluções livres conforme a equação a seguir:

$$J_D = -D_o \frac{\Delta c_w}{\Delta x} \quad (2.1)$$

onde,

J_D = fluxo de massa por difusão [$M.T^{-1}.L^{-2}$];

D_o = constante de proporcionalidade, definida como o coeficiente de difusão do contaminante em solução aquosa [$L^2.T^{-1}$];

$\Delta c_w/\Delta x$ = gradiente de concentrações em solução aquosa na direção “x” [$M.L^{-4}$].

O sinal negativo adotado na Equação (2.1) indica que o fluxo acontece do ponto de maior para o de menor concentração.

Ao considerar-se o caso limite, se analisarmos a proporcionalidade descrita em intervalos infinitesimais, $\Delta c_w/\Delta x$ passa a ser $\partial c_w/\partial x$, e tem-se a primeira lei de Fick aplicada a soluções livres:

$$J_D = -D_o \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.2)$$

Em meios porosos, entretanto, o transporte de contaminantes por difusão molecular é mais lento do que em solução livre. A redução da seção transversal pela presença de partículas de solo, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3, além de aumentar a tortuosidade dos caminhos de migração, faz com que a concentração precise ser calculada considerando

somente o volume da fase líquida presente nos vazios do solo (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).

A aplicação da primeira lei de Fick ao fluxo de contaminantes em meios porosos, considerando um meio saturado, portanto, é apresentada pela equação a seguir:

$$J_D = -n \cdot D^* \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde,

n = porosidade do solo em que ocorre a difusão [adimensional];

D^* = coeficiente de difusão efetiva no solo [$L^2.T^{-1}$].

Vale destacar que, para os casos onde se deseja avaliar o fluxo por difusão em meios não saturados, a porosidade (n) é substituída pelo teor de umidade volumétrico na Equação (2.3).

O coeficiente de difusão efetiva (D^*), também denominado coeficiente de difusão em meios porosos, possui, assim como o coeficiente “ D_0 ”, dimensão de área por unidade de tempo e, no sistema internacional, é apresentado em m^2/s . Sua distinção com relação ao coeficiente em solução aquosa deve-se ao fato de que, em um meio poroso, a difusão é consideravelmente menor do que em uma solução livre. A existência da tortuosidade geométrica das trajetórias de fluxo em meios porosos é um dos fatores responsável por essa variação e, por isso, a relação entre os coeficientes de difusão em solução livre e em meios porosos é afetada pelo fator de tortuosidade (τ), definido, segundo Shackelford & Moore (2013) como segue:

$$\tau = \left(\frac{L'}{L_e} \right)^2 \quad (2.4)$$

onde,

L' = distância macroscópica definida pela trajetória reta entre dois pontos de uma linha de fluxo, conforme Figura 2.3 [L];

L_e = comprimento efetivo, ou distância real, entre os mesmos pontos em escala microscópica, conforme Figura 2.3 [L].

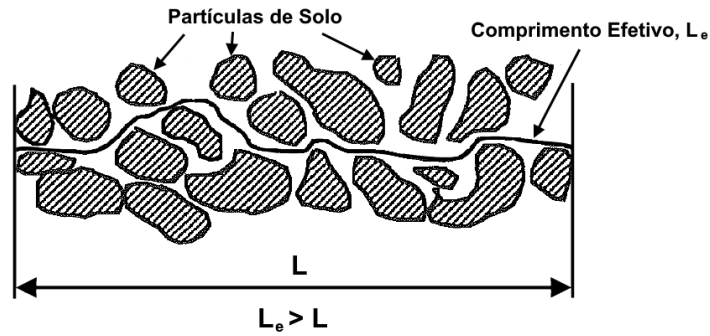


Figura 2.3 – Conceito de Comprimento Efetivo em Meios Porosos (Modificado – SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).

Shackelford & Daniel (1991a) alertam, no entanto, que podem existir outros fatores além da tortuosidade geométrica responsáveis por reduzir o fluxo do transporte difusivo de contaminantes. Um desses fatores é a chamada alteração da fluidez, que considera o aumento da viscosidade da água adjacente a partículas de argila em solos. Outro fator que pode promover a redução é a exclusão iônica observada em argilas quando a proximidade das partículas associada a íons presentes no solo tornam indisponíveis à difusão parte dos vazios do solo. Shackelford (2014) sugere, portanto, a definição de um fator de tortuosidade aparente (τ_a) que represente o produto de todos os fatores que podem causar redução do fluxo de massa difusivo conforme descrito a seguir:

$$\tau_a = \tau \cdot \tau_r \quad (2.5)$$

onde τ_r é fator de tortuosidade restritivo, adimensional, que considera os efeitos de aumento da viscosidade do fluido e a exclusão aniônica observada em solos argilosos (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).

Como é comum encontrar na literatura coeficientes de difusão de contaminantes em água (D_0) para diversas espécies contaminantes, é útil correlacioná-los com o coeficiente de difusão em meio poroso (D^*) através da tortuosidade aparente (τ_a). Essa correlação permite a realização de estimativas iniciais do coeficiente de difusão em solos bem como a comparação do efeito da difusão para solos diferentes e se dá conforme apresentado a seguir:

$$D^* = \tau_a \cdot D_0 \quad (2.6)$$

A partir da correlação apresentada na Equação (2.6), a Equação (2.3) pode ser escrita conforme segue:

$$J_D = -n \cdot \tau_a \cdot D_0 \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.7)$$

O fator de tortuosidade aparente é um parâmetro adimensional que pode variar no intervalo $0 < \tau_a \leq 1$, sendo o limite superior o caso em que coeficiente em meio poroso iguale-se ao em solução livre. Segundo Freeze & Cherry (1979), fatores de tortuosidade variando de 0,01 a 0,5 são os mais comuns para transporte de contaminantes não reativos em solos.

Valores de D_0 dos principais íons presentes em águas subterrâneas encontram-se no intervalo de 7×10^{-10} a 2×10^{-9} m²/s a 25°C (SHACKELFORD, 2014). Segundo Batu (2006), esses valores variam com a concentração do contaminante, aumentando ligeiramente para concentrações maiores, e dependem da temperatura, podendo sofrer redução de até 50% caso a temperatura seja reduzida de 25 a 5°C. Li & Gregory (1974) apresentam coeficientes de difusão de diversos íons em solução aquosa infinita. Para os cátions de interesse desta dissertação, os valores são reproduzidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Coeficientes de Difusão em Solução Aquosa infinita a 25°C segundo Li & Gregory (1974).

Cátion	Coeficiente de Difusão em Solução Aquosa D_0 (m ² /s)
Cd ²⁺	$7,17 \times 10^{-10}$
Fe ²⁺	$7,19 \times 10^{-10}$
Fe ³⁺	$6,07 \times 10^{-10}$
Mn ²⁺	$6,88 \times 10^{-10}$
Cu ²⁺	$7,33 \times 10^{-10}$
Zn ²⁺	$7,15 \times 10^{-10}$
Cr ³⁺	$5,94 \times 10^{-10}$
Ni ²⁺	$6,79 \times 10^{-10}$

Sendo assim, associando os valores de tortuosidade com os de coeficiente de difusão dos principais íons em solução aquosa, é de se esperar que valores de coeficiente de difusão em meios porosos (D^*) variem de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s a 25°C, podendo atingir, para bentonitas compactadas, valores ainda menores segundo Shackelford (2014).

Avaliando a situação do fluxo difusivo unidimensional não reativo a fim de descrever como varia a concentração de contaminante no solo ao longo do tempo, é útil tomar um volume elementar representativo do solo e considerar a conservação de massa no elemento cúbico em coordenadas cartesianas conforme representado na Figura 2.4.

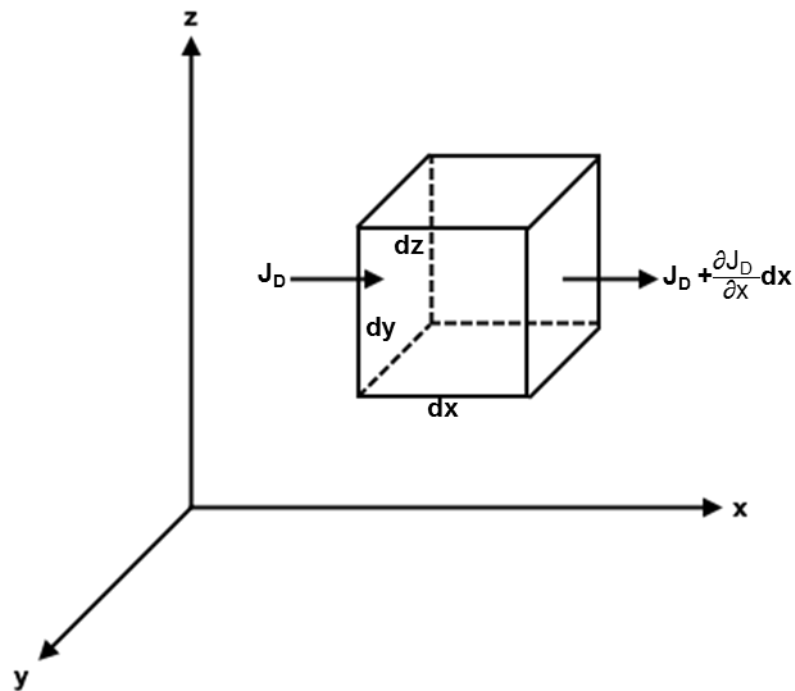


Figura 2.4 – Balanço de massa em volume elementar representativo cúbico sob fluxo difusivo unidimensional (Modificado – FREEZE & CHERRY, 1979).

Considerando que o soluto é não reativo, pelo princípio da conservação de massa, a quantidade total de soluto que entra no elemento subtraída da que sai iguala-se à taxa de variação de massa na solução contida no elemento, conforme representado pela equação a seguir:

$$J_D \, dy \, dz - \left(J_D + \frac{\partial J_D}{\partial x} dx \right) dy \, dz = n \frac{\partial c_w}{\partial t} dx \, dy \, dz \quad (2.8)$$

onde,

dx = comprimento infinitesimal do elemento na direção “x” [L], conforme Figura 2.4;

dy = comprimento infinitesimal do elemento na direção “y” [L], conforme Figura 2.4;

dz = comprimento infinitesimal do elemento na direção “z” [L], conforme Figura 2.4;

$\partial c_w / \partial t$ = taxa de variação da concentração de soluto na fase líquida do solo com o tempo [M.T⁻¹.L⁻³].

Vale observar que a quantidade total de soluto da Equação (2.8) foi obtida através da multiplicação do fluxo que passa através de uma face pela área da mesma face. A taxa de variação de massa foi determinada pela variação da concentração de soluto na fase líquida multiplicada pelo volume da fase líquida nos poros do solo.

Desenvolvendo a Equação (2.8) tem-se:

$$J_D dy dz - J_D dy dz - \frac{\partial J_D}{\partial x} dx dy dz = n \frac{\partial c_w}{\partial t} dx dy dz \quad (2.9)$$

E, simplificando:

$$\frac{\partial J_D}{\partial x} = -n \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.10)$$

A variação do fluxo em uma direção será, portanto, a taxa de variação de concentração de soluto multiplicada pela porosidade do solo.

Substituindo o fluxo difusivo (J_D) da Equação (2.10) pelo determinado na Equação (2.3), que representa a aplicação da primeira Lei de Fick em meios porosos, e cancelando a porosidade (n) de ambos os lados, teremos:

$$D^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.11)$$

A Equação (2.11) é uma equação diferencial parcial que relaciona, no tempo e no espaço, a concentração de um contaminante não reativo transportado por difusão e é conhecida como a segunda Lei de Fick. Problemas em que a difusão é o principal mecanismo de transporte de contaminantes no solo são descritos a partir da solução dessa equação considerando as condições iniciais e de contorno existentes.

2.1.1.1. IMPORTÂNCIA DO TRANSPORTE DIFUSIVO DE CONTAMINANTES

Em aterros sanitários ou em outras estruturas projetadas para prover a contenção de contaminação, são frequentemente empregados os chamados *liners*, materiais que apresentam baixa condutividade hidráulica e são constituídos, na maioria das vezes, de argila compactada

ou de geomembranas. É comum, ainda, o emprego de argilas em estado natural, materiais geocompostos ou mesmo composições de vários desses materiais. Os *liners* são projetados de forma a evitar que a substância contaminante atinja valores de concentração no ambiente acima do permitido pela legislação ambiental ao final de um determinado período de tempo de projeto.

A estrutura mais eficiente para a contenção de um determinado contaminante seria uma barreira que permitisse seu transporte apenas por difusão (DANIEL & SHACKELFORD, 1988). Rowe & Booker (1985) chegam a uma conclusão semelhante ao considerar um modelo que simula o comportamento do transporte de contaminantes, incluindo advecção, dispersão hidrodinâmica e retardo por sorção, através de um *liner* de argila, com as condições iniciais e de contorno tipicamente encontradas em aterros de resíduos em que a concentração do contaminante na fonte decresce com o tempo. Verificou-se que, variando-se apenas a velocidade, com o restante das variáveis constante, a concentração máxima atingida na face oposta à fonte contaminante aumenta com o aumento da velocidade e conseqüente aumento da importância da advecção enquanto o tempo necessário para atingir esse valor pico diminui.

Para se aproximar da situação ideal de fluxo unicamente difusivo, o componente advectivo do fluxo deve ser minimizado pela adoção de materiais de baixa condutividade hidráulica, como *liners*, ou pela redução do gradiente hidráulico. A redução do gradiente pode ser obtida pela instalação de sistema de drenagem ou, em aterro sanitários, pela existência de sistemas coletores de lixiviado. É possível, ainda, que gradientes hidráulicos em sentido contrário sejam induzidos por meio de bombeamento estabelecendo o fluxo da região não contaminada do solo para a região contaminada. Essa solução é bastante adotada, segundo Shackelford (2014), em casos de aplicação de barreiras verticais com lama bentonítica.

Nas situações de fluxo advectivo muito baixo, com baixas velocidades de percolação desenvolvidas, a difusão passa a ganhar importância também com relação à dispersão mecânica tornando-se o principal mecanismo dispersivo (FREEZE & CHERRY, 1979).

Para compreender a importância da difusão molecular ou da dispersão mecânica na dispersão total de contaminantes, costuma-se avaliar a variação da dispersão hidrodinâmica com o número de Peclet. O número de Peclet de difusão molecular é um número adimensional que representa uma medida comparativa da efetividade do transporte difusivo de massa de contaminante com relação ao transporte advectivo (FETTER, 2008) e é calculado conforme relação apresentada a seguir:

$$P_e = \frac{|v_p| \cdot d_{50}}{D_o} \quad (2.12)$$

onde,

P_e = número adimensional de Peclet de difusão molecular;

d_{50} = diâmetro médio dos grãos do solo [L].

Segundo Bear (1972), em geral, o coeficiente de difusão hidrodinâmica, que inclui os efeitos da dispersão mecânica e da difusão molecular, é uma função do número de Peclet de difusão molecular. Isso pode ser verificado pelos resultados de ensaios em coluna realizados com areia e apresentados por Perkins & Johnston (1963). Um gráfico que explicita a variação da razão entre o coeficiente de difusão hidrodinâmica para o caso unidimensional (D_h) e o coeficiente de difusão em solução aquosa livre (D_o) em função do número de Peclet (P_e) encontra-se apresentado na Figura 2.5.

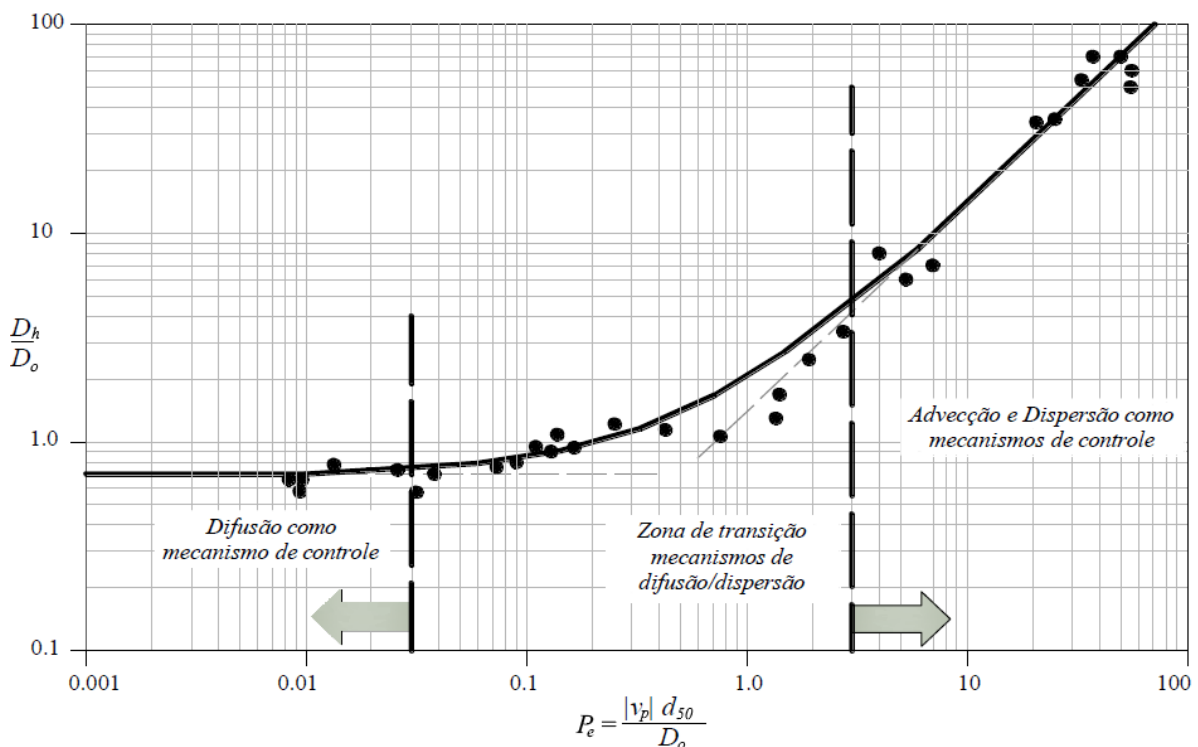


Figura 2.5 – Gráfico de D_h/D_o em função do número de Peclet com resultados obtidos por Perkins & Johnson (1963) (Modificado – SÁNCHEZ, 2011)

Da análise da Figura 2.5, observa-se que o comportamento do transporte de contaminantes pode ser dividido em três zonas principais conforme apresentado por Sanchez (2011). Para

baixas velocidades advectivas, onde o número de Peclet assume valores próximos de zero, observa-se que a razão D_h/D_o é praticamente constante. Desta forma, quando o número de Peclet apresenta valores abaixo de cerca de 0,02, espera-se que, devido às baixas velocidades advectivas desenvolvidas, a difusão seja o mecanismo predominante e a dispersão mecânica possa ser negligenciada. Destaca-se que, nessa zona, o valor da razão D_h/D_o é, além de constante, menor que um e deve igualar-se a D^*/D_o quando não há dispersão mecânica, coincidindo, portanto, com o fator de tortuosidade aparente (τ_a) segundo correlação apresentada na Equação (2.6).

Quando $0,02 < P_e < 3$, segundo Sanchez (2011), nota-se a existência de uma zona de transição, onde tanto os efeitos da difusão molecular como da dispersão mecânica são significativos no transporte de contaminantes e devem ser considerados. Para $P_e > 3$, por outro lado, a dispersão mecânica juntamente com a advecção são os mecanismos predominantes.

Como para solos argilosos o diâmetro médio dos grãos (d_{50}) tem variação relativamente baixa, é comum na bibliografia consultada que, para esse tipo de solo, o intervalo no qual a difusão é o principal mecanismo de transporte seja definido em termos apenas da velocidade real de fluxo (v_p). Gillham and Cherry, por exemplo, mostraram que a difusão molecular é o mecanismo de transporte de contaminantes dominante para velocidades reais de fluxo menores que $1,6 \times 10^{-10}$ m/s (BATU, 2006).

Também a fim de determinar intervalos nos quais a difusão mostra-se importante para o fluxo de massa total de contaminantes em solos argilosos, Shackelford (2014) descreve o comportamento de ensaios em coluna em que amostras de solo de 0,91 m de comprimento e porosidade 0,5, inicialmente não contaminadas, têm uma de suas faces colocada em contato com uma determinada solução contaminante de concentração c_o , que permanece constante ao longo do tempo, e são submetidas a um gradiente hidráulico de 1,33. Considerando a existência de fluxos advectivos e difusivos, análises realizadas observando a variação da concentração na face oposta, de acordo com a condutividade hidráulica, levam à conclusão de que a difusão passa a ter efeitos significativos para valores de condutividade hidráulica menores que 10^{-9} m/s e torna-se o mecanismo de transporte dominante para valores menores que $2,5 \times 10^{-10}$ m/s.

Segundo Batu (2006), solos argilosos naturais apresentam valores típicos de condutividade hidráulica variando entre 5×10^{-9} m/s e 5×10^{-10} m/s e, para a bentonita, são comuns valores menores que 10^{-9} m/s. Em geomembranas, as condutividades hidráulicas

encontram-se no intervalo de 10^{-12} m/s a 10^{-15} m/s (Bosco, 2008). Desta forma, pode-se esperar que, para os principais materiais empregados como *liners* em sistemas de contenção de contaminação, a difusão seja significativa podendo ser, ainda, o principal mecanismo de transporte, conforme indicam Rowe et al. (1988).

Muitos projetos e análises realizadas no passado, entretanto, desconsideravam a difusão molecular de contaminantes devido à falta de conhecimento acerca desse mecanismo, o que levava pesquisadores a acreditar que os fluxos difusivos eram insignificantes (DANIEL & SHACKELFORD, 1988). Soluções de contenção, nessa época, frequentemente buscavam somente a redução do coeficiente de permeabilidade. Felizmente, a compreensão desse mecanismo de transporte aumentou e sabe-se que, para muitas aplicações, principalmente para situações em que são empregados materiais com baixa condutividade hidráulica, essa consideração não é razoável.

Segundo Shackelford (2014), considerar a difusão como inexistente em estruturas de contenção de contaminação pode atuar contra a segurança ambiental e antecipar o atingimento da concentração limite especificada em projeto, tornando o aterro ineficaz em seu objetivo. Ainda segundo o autor, a difusão de contaminantes para matrizes rochosas ou argilosas podem ser um importante mecanismo de atenuação natural da contaminação, uma vez que reduzem a propagação da pluma de contaminantes, e a consideração desse fenômeno pode otimizar projetos de remediação.

2.1.2. SORÇÃO DE CONTAMINANTES

Conforme já abordado, sabe-se que, além dos fatores físicos, existem diversos outros mecanismos de caráter bio-físico-químico que influenciam o transporte de contaminantes no solo, mas uma solução que considere todos esses fatores, entretanto, pode tornar-se bastante complexa e, para casos específicos, ter pouca influência no transporte total de contaminantes. Desta forma, classicamente, considera-se que as reações de remoção de soluto da fase líquida do solo se dão apenas pela sorção.

Entende-se por sorção a transferência de massa de determinada substância da fase líquida às partículas sólidas do solo. Segundo Fetter (1999), a sorção inclui os processos de adsorção física, quimiossorção, absorção e troca iônica. Na adsorção física, o soluto prende-se à superfície sólida através do estabelecimento de forças eletrostáticas enquanto na quimiossorção o soluto é incorporado à fase sólida a partir de uma reação química. A absorção ocorre quando as partículas sólidas do solo apresentam poros internos permitindo

que ocorra a sorção nas superfícies dos microporos a partir da difusão da substância para o interior da partícula. Já na troca iônica, cátions são atraídos por argilominerais presentes no solo que apresentam carga negativa ou quando ânions sofrem atração de regiões do solo carregadas positivamente sob influência de óxidos de ferro ou alumínio.

Todos esses processos, no entanto, apresentam em comum a capacidade de fazer com que alguns solutos movam-se mais lentamente do que o esperado caso houvesse apenas a dispersão e a advecção. Diz-se, portanto, que eles promovem o retardo da pluma de contaminação. Quando os processos inversos dos descritos acima ocorrem, substâncias são transferidas da fase sólida para a líquida e diz-se que houve dessorção. Moléculas do soluto sorvido podem desorver e serem liberadas novamente para a solução caso condições como a concentração de soluto na solução alterem-se.

A sorção é usualmente determinada experimentalmente através do ensaio de equilíbrio em lote, descrito por EPA (1992), no qual é realizada a medição da quantidade de soluto que pode ser sorvida por uma determinada partícula de solo ou rocha. Nesses ensaios, algumas amostras de soluções contaminantes com concentrações conhecidas, e que variam para cada amostra no intervalo de interesse, são colocadas em contato com o solo estudado no estado desagregado. Os sistemas, compostos por solução em diversas concentrações e solo, são misturados por agitação durante um período de tempo suficiente para que seja estabelecido o equilíbrio na partição do soluto entre as fases sólida e líquida. Em seguida, as fases líquidas e sólidas são separadas, preferencialmente por centrifugação, e a quantidade de soluto removido da solução é determinada.

Os resultados deste ensaio permitem que sejam traçados gráficos, chamados de isotermas de sorção, que relacionam a concentração de equilíbrio do soluto remanescente na solução com a massa de soluto sorvido por unidade de massa do solo (c_s). Se essa relação for direta e linear, os dados experimentais poderão ser descritos por uma isoterma linear representada pela seguinte equação:

$$c_s = K_d c_w \quad (2.13)$$

onde,

c_s = massa de contaminante sorvido dividido por unidade de massa do solo seco [M/M];

c_w = concentração média de soluto na fase líquida, definida como a massa de soluto contaminante na solução obtido após atingimento do equilíbrio sobre o volume total do solo $[M.L^{-3}]$;

K_d = coeficiente de distribuição $[L^3.M^{-1}]$.

O coeficiente de distribuição (K_d) bem como a relação de partição entre líquido e sólidos descrita pela Equação (2.13) têm sua aplicação válida apenas quando a sorção é rápida, permitindo que o equilíbrio seja estabelecido, além de reversível e linear (FREEZE & CHERRY, 1979). A linearidade pressupõe que a massa de soluto sorvido cresce indefinidamente com a concentração de equilíbrio, o que se afasta bastante dos casos reais uma vez que o solo retém uma determinada substância até que seja atingido um limite e, assim, a taxa de retenção tende a diminuir com a concentração de soluto na solução. Outra limitação da linearidade é a impossibilidade de extrapolação para intervalos de concentração não considerados na realização dos ensaios uma vez que os erros aumentam significativamente para valores muito distantes do intervalo utilizado na linearização (FETTER, 1999).

No entanto, por ser a formulação com tratamento matemático mais simplificado segundo Fetter (1999), o modelo de isoterma linear é bastante utilizado e coeficientes de distribuição para diversos solos e contaminantes são facilmente encontrados na literatura. Segundo Boscov (2008) os valores mais comuns de K_d variam de 0, para o caso de uma substância não reativa, a 100 ml/g podendo atingir, ainda, valores bastante maiores.

Vale ressaltar que, para atender as limitações do modelo linear, os coeficientes de distribuição são determinados apenas para intervalos de concentrações pré-definidos onde a consideração da linearidade é razoável. Além disso, quando a concentração do soluto é baixa, assumindo, segundo Johnson et al. em 1969, citado por Batu (2006), valores menores que 10^{-5} molar ou menor que a metade da solubilidade do soluto, a relação entre o soluto sorvido e o soluto dissolvido pode ser considerada linear. Segundo Fetter (1999), muitas das substâncias contaminantes de interesse para estudos de água subterrânea satisfazem as condições de linearidade e, portanto, tem seu comportamento descrito por uma isoterma linear.

Ao considerarmos os efeitos da sorção para avaliar a situação do fluxo difusivo unidimensional com retardo, a conservação de massa descrita anteriormente pela Equação (2.8) deve considerar a transferência de massa de soluto da fase líquida para a sólida no

interior do volume elementar representativo da Figura 2.4. Assim, deve-se considerar a taxa de variação de massa não apenas na solução, mas em todas as fases existentes no elemento conforme apresentado na equação a seguir:

$$J_D dy dz - \left(J_D + \frac{\partial J_D}{\partial x} dx \right) dy dz = \frac{\partial c_t}{\partial t} dx dy dz \quad (2.14)$$

onde $\partial c_t / \partial t$ é a taxa de variação da concentração total, envolvendo todas as fases, do contaminante com o tempo $[M.T^{-1}.L^{-3}]$.

Desenvolvendo e simplificando a Equação (2.14), de forma análoga ao realizado para a Equação (2.8), tem-se que:

$$\frac{\partial J_D}{\partial x} = - \frac{\partial c_t}{\partial t} \quad (2.15)$$

A concentração total (c_t), em um meio saturado, deve considerar as concentrações do contaminante no líquido e nos sólidos e pode ser determinada conforme segue:

$$c_t = \rho_d c_s + n c_w \quad (2.16)$$

onde,

c_t = concentração total da substância contaminante, definida como massa total do contaminante sobre o volume total do solo $[M.L^{-3}]$;

ρ_d = massa específica aparente seca, definida como a massa do solo seco sobre o seu volume total $[M.L^{-3}]$.

Substituindo a Equação (2.16) na Equação (2.15) chega-se a:

$$-n D^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = -n \frac{\partial c_w}{\partial t} - \rho_d \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad (2.17)$$

A relação entre a concentração média de soluto na fase líquida (c_w) e a concentração de contaminante sorvido (c_s) é definida, como visto, pela isoterma de sorção a partir do ensaio de equilíbrio em lote. Caso seja verificada experimentalmente a aplicabilidade da Equação (2.13), que descreve a isoterma linear, a Equação (2.17) pode ser reescrita em termos de c_w de acordo com o apresentado a seguir:

$$\frac{\partial J_D}{\partial x} = -n \frac{\partial c_w}{\partial t} - \rho_d K_d \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.18)$$

Com o fluxo difusivo descrito pela primeira lei de Fick, apresentada para meios porosos na Equação (2.3), e colocando $\partial c_w / \partial t$ em evidência, chega-se a:

$$-n D^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = -(n + \rho_d K_d) \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.19)$$

O rearranjo da equação para que se assemelhe a 2ª lei de Fick descrita na Equação (2.10), que considera o fluxo difusivo não reativo, resulta em:

$$\frac{D^*}{\left(\frac{n + \rho_d K_d}{n} \right)} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.20)$$

É útil definir, portanto, um fator adimensional dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (2.21)$$

onde R é o fator adimensional de retardo. Sabendo que $K_d > 0$ para solutos reativos, é fácil notar que, nesses casos, o coeficiente de retardo assume valores maiores que 1.

Assim, a Equação (2.20) pode ser reescrita como segue:

$$D_p^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.22)$$

onde D_p^* é definido como o coeficiente de difusão da pluma de contaminação dado por:

$$D_p^* = \frac{D^*}{R} \quad (2.23)$$

Conclui-se, portanto, que o fator de retardo (R) representa, quando há difusão pura, a razão entre o coeficiente de difusão do contaminante caso não houvesse a sorção (D^*) com a difusão real que é observada na pluma de contaminação (D_p^*).

Quando a isoterma linear não descreve o comportamento da sorção por não atender as limitações do modelo, os dados obtidos experimentalmente podem ser ajustados a outras

isotermas. As mais comuns, incluindo a própria isoterma linear, encontram-se apresentadas no gráfico da Figura 2.6.

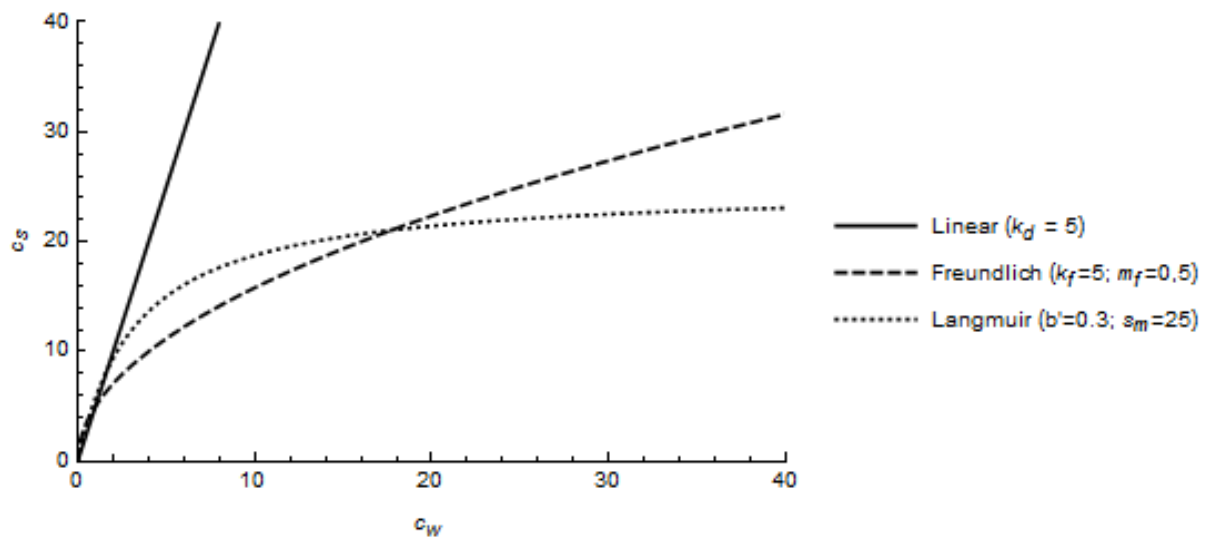


Figura 2.6 – Comportamento das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir em unidades compatíveis.

Conforme se pode observar na Figura 2.6, a chamada isoterma de sorção de Freundlich apresenta a vantagem de descrever o fenômeno de redução da taxa de sorção com o aumento da concentração de soluto na solução. Essa isoterma é descrita pela seguinte equação:

$$c_s = K_f c_w^{m_f} \quad (2.24)$$

onde,

K_f = coeficiente de partição de Freundlich que é constante e obtido empiricamente [$L^3.M^{-1}$];

m_f = coeficiente exponencial de Freundlich que é constante e obtido empiricamente [adimensional].

Analisando-se o comportamento da Equação (2.24) com a variação do coeficiente exponencial (m_f), observa-se que, quando os valores desse coeficiente são menores que um, no caso típico da sorção segundo Shackelford & Daniel (1991a), a isoterma assume o formato côncavo e quantidades adicionais de soluto passam a ser sorvidas com taxas cada vez menores. Para valores de coeficiente exponencial maiores que um, a sorção de quantidades adicionais de soluto seria facilitada e a isoterma assumiria a forma convexa. Para valores do coeficiente exponencial de Freundlich iguais a um, a Equação (2.24) assumiria a forma da

Equação (2.13), indicando que a isoterma de sorção linear é um caso específico da isoterma de Freundlich onde K_f se igualaria a K_d .

Para sorções que se comportem de acordo com a isoterma de Freundlich, o gráfico plotado relacionando c_s em função de c_w resultará em uma curva como pode ser observado na Figura 2.6. No entanto, a curva pode ser linearizada ao adotar-se a escala logarítmica em ambos os eixos conforme pode ser observado na equação a seguir:

$$\log c_s = \log K_f + m \log c_w \quad (2.25)$$

A equação que descreve a variação no espaço e no tempo da concentração de contaminantes dissolvidos considerando o fluxo difusivo reativo em que a sorção é descrita pela isoterma de Freundlich é obtida a partir da combinação da primeira lei de Fick da Equação (2.3) com a Equação (2.17), obtida a partir do balanço de massa, e da Equação (2.24) da isoterma de Freundlich. O resultado é apresentado a seguir:

$$nD^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = n \frac{\partial c_w}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial (K_f c_w^{m_f})}{\partial t} \quad (2.26)$$

Derivando-se, aplicando a regra da cadeia e reorganizando de forma análoga ao realizado para a isoterma linear tem-se:

$$\frac{D^*}{\left(1 + \frac{\rho_d K_f m c^{m_f-1}}{n}\right)} \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.27)$$

Para os casos em que o fenômeno da sorção é descrito pela isoterma de Freundlich, pode-se, de forma similar ao verificado para o caso linear, definir outro fator de retardo conforme segue:

$$R_F = 1 + \frac{\rho_d K_f m c^{m_f-1}}{n} \quad (2.28)$$

onde R_F é o fator adimensional de retardo de Freundlich.

Apesar da isoterma de Freundlich considerar que a taxa de sorção diminui progressivamente para valores de coeficiente exponencial (m_f) menores que um, não é observado ainda limite para a sorção, com valores de massa sorvida tendendo ao infinito

quando a concentração da solução é muito grande. Sendo assim, a aplicabilidade da isoterma de sorção de Freundlich limita-se aos casos em que a concentração de soluto na solução é relativamente baixa.

Para os casos em que o contaminante de interesse apresente-se em concentrações altas na solução, outro modelo, que considere um limite finito para a sorção do contaminante, se faz necessário. Como se pode notar na Figura 2.6, esse é o caso da isoterma de sorção não-linear de Langmuir que é descrita pela equação apresentada a seguir:

$$c_s = \frac{b' S_m c_w}{1 + b' c_w} \quad (2.29)$$

onde,

b' = constante relacionada à energia de ligação existente na sorção $[M.L^{-3}]$;

S_m = capacidade máxima de sorção definida como a massa de soluto sorvido para formar uma camada completa na superfície das partículas sólidas por unidade de massa dos sólidos $[M.M^{-1}]$.

A linearização dos dados obtidos pelo ensaio de equilíbrio em lote para os casos em que a partição do soluto entre a fase líquida e a sólida é descrita pela isoterma de Lagmuir é obtida plotando-se valores de “ c_w/c_s ” em função de “ c_w ” uma vez que:

$$\frac{c_w}{c_s} = \frac{1}{b' S_m} + \frac{c_w}{S_m} \quad (2.30)$$

Considerando a conservação da massa, o fluxo difusivo de contaminantes e a sorção no caso de concentrações de soluto altas, descrita pela isoterma de Langmuir, e realizando tratamento análogo ao realizado para a isoterma de Freundlich chega-se a:

$$\frac{D^*}{1 + \frac{\rho_d}{n} \left(\frac{b' S_m}{(1 + b' c_w)^2} \right)} \cdot \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (2.31)$$

O transporte de contaminantes difusivo sofrerá, portanto, um retardo que pode ser definido por:

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{n} \left(\frac{b' S_m}{(1 + b' c_w)^2} \right) \quad (2.32)$$

onde R_L é o fator adimensional de retardo de Langmuir.

Assim como todas as outras isotermas apresentadas, a de Langmuir pressupõe que a velocidade da pluma de contaminação é suficientemente lenta para permitir que seja atingido o equilíbrio entre as fases. Se isso não for verdade, será necessária uma análise utilizando um modelo de sorção cinética. Considerando o fluxo unicamente difusivo, no entanto, é esperado que o avanço da pluma de contaminação seja lento se comparado com fluxos advectivos e, por isso, espera-se que o equilíbrio seja atingido.

Em ensaios laboratoriais como o ensaio de difusão pura, que é objeto de estudo desta dissertação, há controle sobre as condições de realização de forma que o ensaio pode ser realizado em níveis de concentração suficientemente baixos para que o comportamento da sorção seja descrito pela isoterma linear. Essa consideração gera vantagens de manipulação matemática das equações que descrevem o fenômeno do transporte de contaminantes e pode, muitas vezes, viabilizar a obtenção de soluções para a equação diferencial do transporte de contaminantes.

2.1.2.1. IMPORTÂNCIA DA SORÇÃO NO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

A existência de sorção, conforme visto, atua de forma a retardar a evolução da pluma de contaminação reduzindo o coeficiente de difusão da pluma quando o fluxo é unicamente difusivo. Quando há advecção, a sorção atua também de forma a reduzir a velocidade da pluma deixando-a menor que a velocidade advectiva.

No modelo desenvolvido por Rowe & Booker (1985), que simula o transporte de contaminantes através de um *liner* sob condições típicas de um aterro de resíduos, observa-se que, comparando-se à situação de transporte de contaminante não reativo, o retardo atua de forma a diminuir a concentração máxima atingida na face do *liner* oposta à fonte de contaminação e aumentar o tempo necessário para que essa concentração pico é atingida. Conclui-se, portanto, que o projeto de um *liner* será otimizado, reduzindo a espessura necessária e, conseqüentemente, os custos, caso seja considerado o efeito de retardo da sorção.

2.2. ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA

A obtenção dos parâmetros necessários para análise do transporte de contaminantes em solos requer, além dos ensaios tradicionais para caracterização do solo, ensaios com presença de contaminantes para avaliar sua interação com o solo. Para o caso geral de transporte advectivo-dispersivo de contaminantes reativos, a determinação das concentrações e dos fluxos requer o conhecimento, além dos índices físicos como a porosidade (n) e a massa específica aparente seca (ρ_d), a velocidade real de fluxo (v_p), o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o coeficiente de distribuição (K_d) (ROWE et al., 1988). O grau de saturação também pode ser determinado para verificar a condição de saturação do solo.

A porosidade, a massa específica aparente seca e o grau de saturação são calculados a partir do conhecimento do teor de umidade, que pode ser determinado por diversos métodos incluindo o da estufa, da massa específica dos sólidos, geralmente determinada pelo ensaio do picnômetro, e da massa específica natural, que pode ser determinada pela pesagem de amostra de solos utilizando o método da balança hidrostática.

Os demais parâmetros são determinados por uma categoria de ensaios chamados de ensaios geoambientais. Dentre estes, os ensaios em coluna e de equilíbrio em lote, brevemente descritos no item 2.1, são os mais utilizados. Nesse tipo de ensaio, são estabelecidas condições que visam avaliar a incidência dos fluxos dispersivos, incluindo tanto a dispersão mecânica como a difusão molecular, além do retardo por sorção.

No ensaio em coluna, uma amostra de solo é inserida em um cilindro e, por meio da aplicação de carga hidráulica, estabelece-se o fluxo estacionário do topo, onde se encontra uma solução contaminante de concentração constante ao longo do tempo, para a base da amostra. Em determinados intervalos de tempo, a concentração de contaminante na solução coletada na base da amostra possibilita o traçado da chamada curva de saturação de contaminante. A velocidade real de fluxo (v_p) é obtida dividindo-se a vazão de descarga através da coluna de solo pela área da seção transversal e pela porosidade do solo.

A partir da aplicação da solução analítica que considera as condições desse ensaio apresentada por Ogata & Banks (1961), determina-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, que inclui tanto os efeitos da difusão como o da dispersão mecânica sem que haja a diferenciação entre eles, englobando, ainda, o efeito do retardo.

A diferenciação do efeito de retardo é importante, segundo Rowe et al. (1988), quando deseja-se determinar o fluxo sob o qual, como mostrado na Equação (2.10), não atua o retardo. A equação do fluxo é utilizada quando as condições de contorno existentes são relacionadas ao fluxo ou quando o *liner* é composto de mais de uma camada e há necessidade de compatibilização do mesmo entre camadas diferentes.

Uma forma de diferenciar o retardo dos efeitos da advecção e dispersão hidrodinâmica a partir da curva de saturação de contaminante resultante do ensaio em coluna encontra-se apresentada por Shackelford (1994). Outra forma de determinação do retardo é a quantificação dos efeitos da sorção através da realização de ensaios de equilíbrio em lote de forma complementar aos ensaios em coluna. Nele, os coeficientes de distribuição podem ser determinados por meio do ajuste dos dados experimentais à equação da isoterma linear, considerando as limitações deste modelo. No entanto, Rowe et al. (1988) alertam para o fato de que as condições do ensaio de equilíbrio em lote pode se afastar bastante das condições de campo já que são utilizadas amostras deformadas e são consideradas baixas concentrações de contaminantes no ensaio.

Tendo em conta a importância da difusão, tratada de forma mais aprofundada na seção 2.1.1.1, principalmente com relação ao transporte de contaminantes em solos finos e nos materiais empregados em *liners*, mostra-se relevante, ainda, que o coeficiente de difusão efetiva (D^*) seja determinado separadamente tanto para as aplicações em que a advecção e a dispersão mecânica podem ser desprezadas ou mesmo quando se deseja conhecer o valor da dispersividade mecânica.

Shackelford (1991) descreve diversos tipos de ensaios de difusão existentes para determinação do coeficiente de difusão efetiva que, segundo o autor, são classificados em ensaios de fluxo estacionário e ensaios de fluxo transiente. Destes, os mais utilizados são os de fluxo transiente uma vez que, para que um fluxo estacionário seja estabelecido, muito esforço e tempo podem ser necessários. Outra subdivisão é possível ao separarem-se os ensaios em que é estabelecido fluxo advectivo-dispersivo dos chamados ensaios de difusão pura, em que há fluxo unicamente difusivo.

Para determinação do coeficiente de difusão em solos (D^*), diversas abordagens já foram utilizadas. Muitas delas foram relacionadas e descritas por Shackelford (1991). No entanto, segundo a bibliografia consultada, o método de ensaio de difusão pura mais utilizado para amostras de solo compactado considerando a situação transiente e empregado com o objetivo

de determinar o coeficiente de difusão efetiva (D^*) é o do reservatório único, que será apresentado a seguir.

2.2.1. MÉTODO DO RESERVATÓRIO ÚNICO

Com o objetivo de desenvolver um método que permitisse a diferenciação entre os efeitos da difusão na dispersão hidrodinâmica e do retardo por sorção, Rowe et al. (1988) desenvolveram, a partir de modificações no ensaio em coluna, uma série de ensaios em que a concentração de contaminantes na fonte variasse com a evolução do transporte de contaminantes e, portanto, a condições de contorno na interface entre solo e fonte de contaminação considerasse a compatibilização de fluxos e a conservação de massa do contaminante no sistema. Dentre os ensaios propostos por Rowe et al. (1988) encontra-se o ensaio de difusão pura com reservatório único.

2.2.2. DESCRIÇÃO DO ENSAIO

No ensaio de difusão pura com reservatório único, segundo montagem realizada por Barone et al (1992) e apresentada de forma esquemática na Figura 2.7, uma amostra indeformada de solo saturado é posicionada em uma célula cilíndrica com cuidado para garantir a estanqueidade no contato entre o solo e a célula e, então, é promovida a saturação da amostra por imersão. Para os casos em que se deseja ensaiar solos compactados, pode ser promovida a compactação na própria célula do ensaio conforme realizado por Shackelford et al. (1989).

Conforme se pode observar na Figura 2.7, sob a célula e rente á face inferior do solo, é fixada a base e promove-se, em seguida, a selagem do contato entre molde cilíndrico e base por meio da aplicação de silicone. Em seguida, uma solução com concentração de contaminante inicial (c_0) é introduzida no reservatório da parte superior da célula até uma altura H e, então, o topo da célula também é selado com o posicionamento de uma tampa acoplada a uma pá misturadora que visa garantir a homogeneidade da solução contaminante durante todo o ensaio.

Permite-se, então, que o contaminante migre para o solo durante determinado período de tempo em temperatura constante enquanto, periodicamente, pequenas amostras da solução contaminante são retiradas por orifício existente na tampa superior para que leituras da concentração no reservatório sejam realizadas. Ao final do experimento, a solução contaminante e o solo são removidos da célula e este último é usualmente seccionado para a determinação do perfil de concentrações na água intersticial do solo.

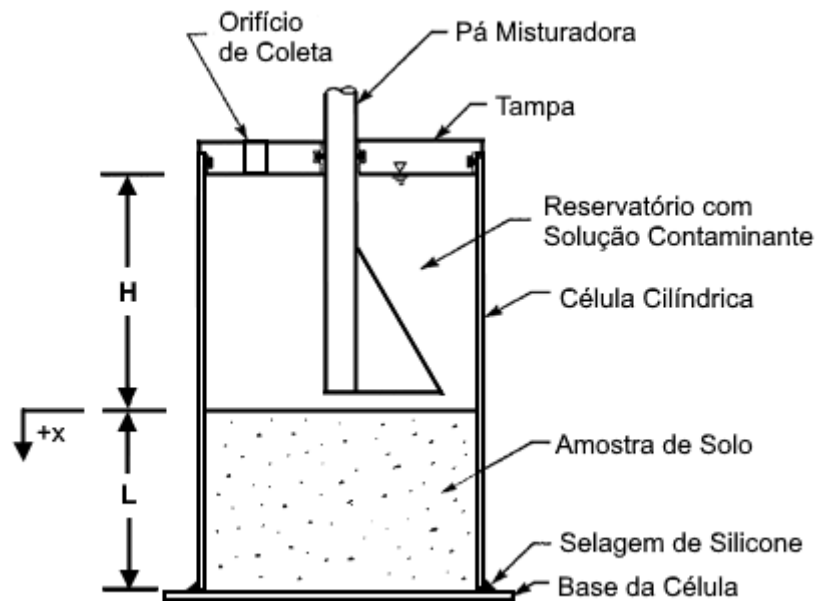


Figura 2.7 – Representação esquemática do Ensaio de Difusão com Reservatório Único.
(Modificado – BARONE et al., 1989).

Também é comum que, conforme realizado por Barone et. al. (1989), Shackelford & Daniel (1991b) e Barone et al. (1992), conhecendo-se as concentrações de contaminantes na fase líquida e também sorvida no solo, juntamente com a concentração inicial de *background* do contaminante no solo, após o ensaio seja promovido um balanço de massa permitindo a verificação da existência de perdas de massas ocorridas devido a precipitação de contaminante no reservatório, fixação ou mesmo sorção pelo material da célula utilizada (BARONE et al., 1989). Outra forma de verificar a ocorrência desse tipo de perda seria pela realização de um ensaio análogo com a célula contendo apenas a solução contaminante, sem o solo. Se uma redução da concentração inicial for observada, há indícios de perda de contaminante por meio de mecanismos de transportes não considerados no modelo.

2.2.3. SOLUÇÕES EXISTENTES

A partir da execução do ensaio e da coleta de dados de concentrações tanto no reservatório ao longo do tempo como na água intersticial após seccionamento da amostra ao final do ensaio, a obtenção do parâmetro de interesse (D^*) se dará por meio do ajuste de uma das curvas a uma solução da Equação (2.22), que descreve o transporte de contaminantes difusivo com retardo para os casos de validade de aplicação da isoterma linear. As soluções existentes e mais aplicadas na interpretação dos resultados do ensaio de difusão pura encontram-se apresentadas nos itens a seguir.

2.2.3.1. SOLUÇÃO DE OGATA & BANKS (1961)

A solução da equação do transporte de contaminantes mais conhecida e utilizada em pesquisas e projetos de Geotecnia Ambiental é a apresentada de Ogata & Banks (1961). Essa solução considera, com a origem das distâncias posicionada na interface entre solo e solução conforme apresentado na Figura 2.7, a condição inicial do solo não contaminado conforme apresentada na Equação (2.33).

$$c_w(x > 0, t \geq 0) = 0 \quad (2.33)$$

As condições de contorno da solução de Ogata & Banks (1961), por sua vez, são as abaixo descritas:

$$c_w(x = 0, t > 0) = c_0 \quad (2.34)$$

$$c_w(x = \infty, t > 0) = 0 \quad (2.35)$$

As equações (2.34) e (2.35) indicam que a concentração é mantida constante no reservatório durante todo o ensaio e que o solo pode ser considerado como uma camada de espessura infinita. Ressalta-se que ambas as considerações diferem muito das condições reais do ensaio de difusão pura e, portanto, não deve representar o fenômeno do transporte difusivo de contaminantes do ensaio de difusão pura. De qualquer forma, a solução de Ogata & Banks (1961) considerando o fluxo unicamente difusivo para os casos em que as suas condições de contorno são aplicáveis, apresenta a variação da concentração no tempo e no espaço conforme apresentado a seguir:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_p^* t}}\right) \quad (2.36)$$

2.2.3.2. SOLUÇÃO DO PROGRAMA POLLUTE

Rowe et al.(1988), Barone et al. (1989), Shackelford et al. (1989), Barone et al. (1992), Shackelford & Daniel (1991b), Boscov (1997) e Gurjão (2005) realizaram o ajuste dos dados obtidos em seus ensaios de difusão pura utilizando a solução implementada no programa POLLUTE. Esse programa, inicialmente desenvolvido para auxiliar o projeto de *liners* para sistemas de contenção de contaminação, implementa uma solução semi-analítica da equação de advecção-dispersão unidimensional e permite calcular as concentrações do contaminante

em diferentes profundidades e tempos determinados pelo usuário (ROWE & BOOKER, 2004).

A solução do programa POLLUTE encontra-se brevemente descrita em Rowe & Booker (1985) e Rowe & Booker (1988) e, considerando a origem posicionada na interface entre solo e solução com sentido positivo para baixo, conforme mostrado na Figura 2.7, adota as seguintes condições iniciais:

$$c_w(x \leq 0, t = 0) = c_0 \quad (2.37)$$

$$c_w(x > 0, t = 0) = 0 \quad (2.38)$$

onde L é comprimento da amostra de solo [M], conforme pode ser observado na Figura 2.7.

As condições iniciais apresentadas descrevem que a solução contaminante é homogênea, com determinada concentração inicial no reservatório (c_0), e que o solo encontra-se não contaminado no início do ensaio.

Considerando também que a variação de concentração no reservatório dá-se unicamente devido ao fluxo difusivo na amostra e que há ausência de fluxo na base da amostra, têm-se as seguintes condições de contorno:

$$c_w(x = 0, t > 0) = c_0 - \frac{1}{H_f} \int_0^t J_D dt \quad (2.39)$$

$$J_D(x = L, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x = L, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (2.40)$$

onde H_f [M] é a altura equivalente, definida como o volume da solução contaminante dividido pela área da seção da amostra perpendicular ao fluxo;

A equação que representa a condição de contorno expressa na Equação (2.39) foi obtida por Rowe & Booker (1985) a partir do princípio da conservação de contaminantes no sistema. Nela, o fluxo de massa por difusão (J_D) é determinado na interface entre a solução e o solo pela aplicação da Equação (2.3), que representa a primeira lei de Fick aplicada a meios porosos.

Além de dados relativos às características geométricas do *liner*, como a espessura e número de camadas, e de parâmetros do solo como porosidade (n) e massa específica aparente

seca (ρ_d), para que o programa POLLUTE forneça a variação da concentração com o tempo e com a profundidade quando existe apenas o fluxo difusivo, é necessário que sejam inseridos valores estimados do coeficiente de difusão (D^*) e do coeficiente de distribuição (K_d) (GURJÃO, 2005). A interpretação dos resultados obtidos a partir do ensaio de difusão pura requer, portanto, que seja realizada retroanálise na qual os valores dos coeficientes K_d e D^* são alterados até que os perfis fornecidos pelo programa ajustem-se visualmente aos resultados do ensaio.

Apesar da solução implementada no POLLUTE não estar completamente disponibilizada, Rowe et al. (2004) apresentam uma solução analítica que considera modelagem com massa finita de contaminantes no reservatório, mas foi desenvolvida assumindo um depósito de espessura infinita e, portanto, alterando a Equação (2.40) por:

$$c_w(x = \infty, t > 0) = 0 \quad (2.41)$$

Considerando essas condições, Rowe et al. (2004) apresentam uma equação que permite determinar a concentração de contaminantes em qualquer tempo ou profundidade do solo empregado como *liner*. A aplicação da equação apresentada considerando a advecção e a dispersão mecânica iguais a zero é mostrada a seguir:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \exp\left(\frac{x(n.R)}{H_f} + \frac{D_p^* t(n.R)^2}{H_f^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}{2\sqrt{t}} + \frac{(n.R)\sqrt{t}}{H_f\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}\right) \quad (2.42)$$

onde R é o fator de retardo considerando a sorção linear dado pela Equação (2.21).

Os autores indicam que essa solução pode ser utilizada para realização de análises rápidas de sensibilidade, cálculos preliminares ao projeto de *liners*, ou para verificação de resultados obtidos com análises mais complexas.

2.2.3.3. SOLUÇÃO DE CRANK (1975)

Outra solução possível para a Equação (2.22) considerando as condições do ensaio de difusão pura pelo método do reservatório único é descrita por Crank (1975), e utilizada no ajuste dos ensaios realizados por Shackelford et. al (1989) e Shackelford & Daniel (1991b). Nela, ao tratar da difusão transiente de uma solução agitada com volume finito através de uma superfície plana, são consideradas as mesmas condições iniciais apresentadas anteriormente

na Equação(2.37) e na Equação (2.38). No entanto, para aplicação desta solução, Crank (1975) considera que a origem encontra-se na base da amostra, conforme apresentado na Figura 2.8.

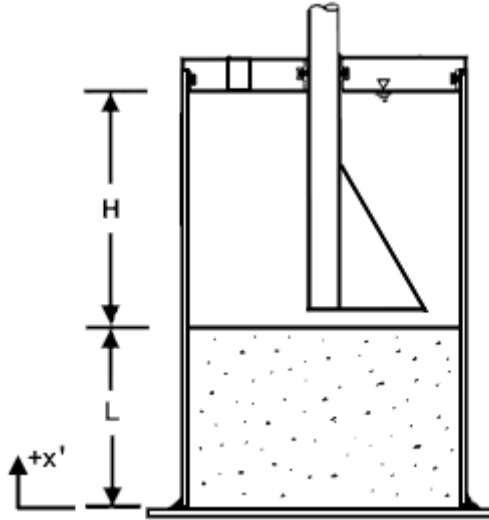


Figura 2.8 – Posicionamento da origem na solução de Crank (1975)

As condições de contorno adotadas por Crank (1975), portanto, são as seguintes:

$$R.y(x' = L, t > 0) - \left(\frac{H_f}{n} \right) \left(\frac{\partial y(x' = L, t > 0)}{\partial x} \right) = H_f \cdot c_0 \quad (2.43)$$

$$J_D(x' = 0, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x' = 0, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (2.44)$$

onde, y [$M.L^{-2}$] é a quantidade de soluto na fase líquida por unidade de solo existente entre o plano $x' = 0$, na base da amostra, e o plano que passa pela posição “ x ” conforme apresentado a seguir:

$$y = n \int_0^x c_w dx \quad (2.45)$$

A solução da segunda lei de Fick adotada por Shackelford & Daniel (1991b) a partir das conclusões de Crank (1975), considerando as condições de contorno e iniciais descritas acima é apresentada a seguir:

$$\frac{c_w(x'=L,t)}{c_0} = \frac{\alpha}{1+\alpha} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\alpha}{1+\alpha+\alpha^2 q_m^2} \exp\left(\frac{-D_p^* q_m^2 t}{L^2}\right) \quad (2.46)$$

onde,

$c_w(x'=L,t)$ = concentração média de soluto na fase líquida avaliada na interface entre o solo e a solução contaminante [M/L³];

α = coeficiente adimensional dado pela relação da Equação (2.47);

q_m = raízes positivas sucessivas da Equação (2.48);

$$\alpha = \frac{H_f}{nRL} \quad (2.47)$$

$$\tan q_m = -\alpha q_m \quad (2.48)$$

3. METODOLOGIA

Este capítulo descreve a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho buscando atingir seus objetivos. Um resumo de cada uma das etapas desenvolvidas encontra-se apresentada no quadro da Figura 3.1.

1	Desenvolvimento de Nova Solução	Definição das condições iniciais e de contorno; Resolução da equação do transporte difusivo de contaminantes.
2	Ajuste a Ensaios Reais	Identificação de parâmetros de interesse para cada ensaio; Ajuste da Nova Solução aos resultados dos ensaios ; Obtenção de valores de D_p^* e D^* ;
3	Comparação com Soluções Existentes	Ajuste das soluções de Rowe et al. (2004), Crank (1975) e Ogata & Banks (1961) aos resultados dos ensaios; Determinação e comparação de valores D^* , erro e tortuosidade aparente para cada ajuste.
4	Análise Paramétrica	Efeito do coeficiente de difusão molecular e da sorção; Efeito da espessura da amostra; Efeito do número de termos na aproximação; Efeito da espessura equivalente de solo contaminado.

Figura 3.1 – Etapas de desenvolvimento do trabalho.

Observa-se na Figura 3.1 que o trabalho foi desenvolvido em quatro etapas a saber: desenvolvimento de nova solução, ajuste a ensaios reais, comparação com soluções existentes e análise paramétrica. Cada uma dessas etapas encontra-se descrita nos tópicos seguintes.

3.1. DESENVOLVIMENTO DE NOVA SOLUÇÃO

O ensaio de difusão pura em reservatório único, que teve seus procedimentos e condições discutidos no item 2.2.1 deste trabalho, pode ser esquematicamente representado, no tempo igual a zero, segundo o modelo apresentado na Figura 3.2.

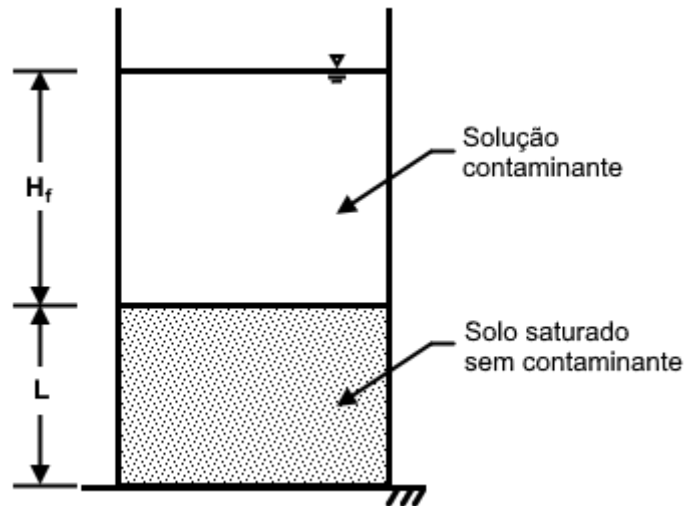


Figura 3.2 – Modelo representativo da condição inicial do ensaio de difusão pura em reservatório único.

Onde H_f é a altura equivalente da solução contaminada calculada pela divisão do volume da solução pela área da seção transversal do solo. Observa-se na Figura 3.2 que, em conformidade com os procedimentos do ensaio de difusão pura em reservatório único, no modelo a amostra encontra-se saturada, não contaminada no tempo inicial do ensaio e com o fundo impermeabilizado o que garante que o fluxo na amostra é unicamente difusivo.

Deseja-se que, a partir de leituras realizadas da concentração de contaminante na solução ao longo do tempo, seja determinado o coeficiente de difusão através de uma solução da Equação Diferencial Parcial (EDP) apresentada na Equação (2.22), reproduzida a seguir:

$$D_p^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} = \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (3.1)$$

onde D_p^* , conforme visto, é o coeficiente de difusão da pluma de contaminação que inclui o efeito de retardo por sorção linear.

Para resolver a EDP, no entanto, é importante que as condições do ensaio sejam respeitadas e que o domínio seja adequadamente definido. Uma modelagem que considere

apenas o solo saturado não representa o fenômeno modelado uma vez que o valor de concentração aferido no reservatório não poderá ser diretamente relacionado à concentração no solo uma vez que a solução não se encontra no domínio considerado. Um modelo que inclua a solução no domínio, por outro lado, teria que considerar a variação do coeficiente de difusão com a posição uma vez que, conforme visto na revisão bibliográfica, o coeficiente de difusão em soluções aquosas livres tem valor superior ao coeficiente em meios porosos. É útil, portanto, considerar a equivalência de sistemas apresentada na Figura 3.3.

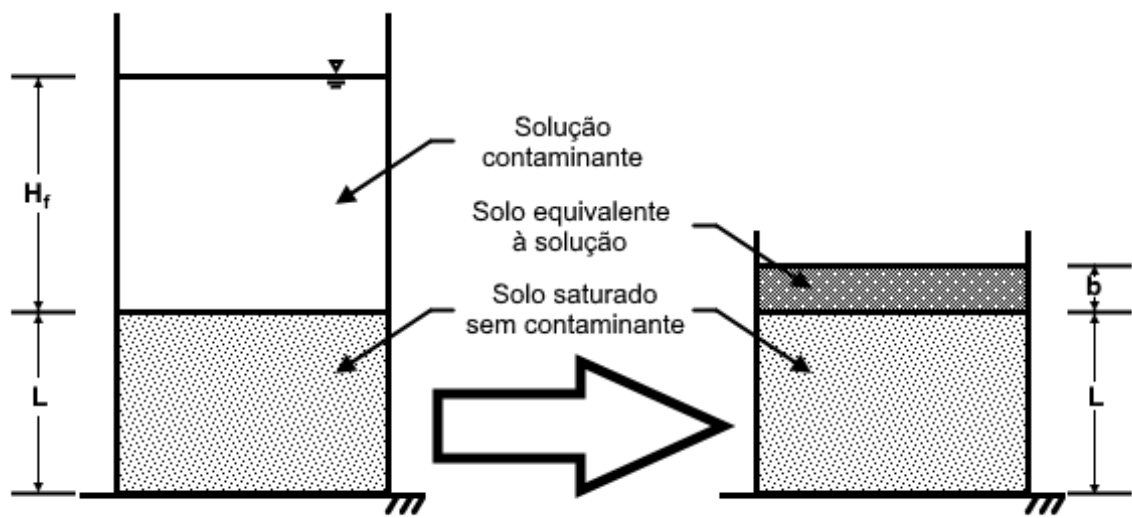


Figura 3.3 – Modelo representativo equivalente considerado na nova solução.

No sistema equivalente apresentado na Figura 3.3, o reservatório é representado pelo solo contaminado de espessura “ b ” e, por isso, seu volume deve apresentar a mesma resistência à difusão que a solução de altura H_f no reservatório. Devido ao uso desse artifício, convencionou-se chamar a solução proposta de solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE) daqui em diante.

No instante inicial, a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente é igual à concentração inicial na solução contaminantes (c_0), e é nula na amostra de solo ensaiada. Portanto, a variação da concentração de contaminantes com a profundidade pode ser representada como na Figura 3.4.

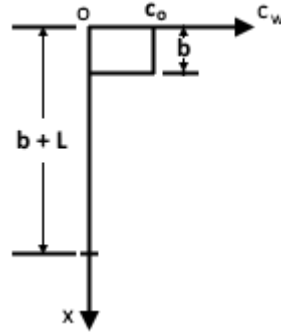


Figura 3.4 – Variação da concentração de contaminantes no instante inicial.

Logo, as condições iniciais do ensaio são as seguintes:

$$c_w(0 \leq x \leq b, t = 0) = c_0 \quad (3.2)$$

$$c_w(x > b, t = 0) = 0 \quad (3.3)$$

No domínio no qual a posição “x” no espaço varia de 0 a b + L e o tempo “t” vai de 0 a infinito, a variação da concentração deve considerar que não há fluxo através da base da amostra e, ainda, que o fluxo difusivo acontece do solo contaminado equivalente apenas para a amostra de solo não contaminada, sem inserção de contaminante adicional ou mesmo difusão em outra direção. Tem-se, portanto, as seguintes condições de contorno:

$$J_D(x = L + b, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x = L + b, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (3.4)$$

$$J_D(x = 0, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x = 0, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

Estamos diante de uma condição de domínio finito. A condição inicial pode ser escrita, ainda, da seguinte forma:

$$c_w(x, t = 0) = c_0 \cdot u(b - x) \cdot u(x) \quad (3.6)$$

onde,

$$u(a) = \begin{cases} 0, & \text{se } a < 0 \\ 1, & \text{se } a \geq 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

No capítulo 4, que apresenta o desenvolvimento deste trabalho, mais precisamente no item 4.1, detalha-se a resolução da Equação (3.1), considerando as condições iniciais e de

contorno descritas na Equação (3.4), Equação (3.5) e Equação (3.6). No desenvolvimento, foi utilizada a combinação de aplicação da transformada de Laplace no tempo e da transformada de cosseno finita de Fourier no espaço aplicadas à EDP que descreve o transporte de contaminantes submetido ao fluxo difusivo.

Buscou-se encontrar uma solução o mais representativa possível do ensaio considerando que, atualmente, os recursos computacionais existentes permitem a resolução de séries com um grande número de termos em um tempo reduzido permitindo, assim, a obtenção de boas aproximações. Considerou-se, ainda, a necessidade de simplicidade da solução principalmente no que concerne à compreensão do significado físico de cada um dos parâmetros utilizados que refletirá na facilidade de interpretação dos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

3.2. AJUSTES A ENSAIOS REAIS DE DIFUSÃO PURA

Para verificar a validade da solução da camada contaminada equivalente (CCE) bem como analisar sua adequação aos resultados de ensaios reais de difusão pura, foram promovidos ajustes da solução analítica proposta a ensaios com resultados disponíveis. Para tal, a solução foi implantada na versão 10.2.0.0 do software Wolfram Mathematica® onde foram inseridos os dados de evolução da concentração do reservatório ao longo do tempo.

Os ajustes foram realizados utilizando a função “NonlinearModelFit” que promove um ajuste não linear de um equação a determinados dados a partir da definição dos parâmetros a serem ajustados em sucessivos valores da variável explicativa, que, no caso da variação de concentração no reservatório, é o tempo. Os dados de evolução da concentração de contaminante no reservatório foram inseridos permitindo a determinação do coeficiente de difusão em meios porosos da pluma de contaminação (D_p^*) e da espessura de solo equivalente à solução contaminante (b).

Os dados utilizados foram de ensaios de difusão pura com reservatório único realizados por Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014). Esses trabalhos foram selecionados por apresentarem dados disponíveis utilizando solos comumente encontrados no Brasil, incluindo solos lateríticos, e por terem as condições de realização dos ensaios conhecidas e confiáveis. Detalhes dos ensaios realizados por cada um dos autores bem como do solo e das soluções contaminantes utilizadas serão abordados nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.1. ENSAIOS DE BOSCOV (1997)

Com o objetivo de verificar a pertinência de utilização de argilas lateríticas na construção de uma barreira de contenção a ser utilizada em área de disposição de sedimentos contaminados dragados do leito do Rio Tietê, Boscov (1997) realizou diversos ensaios geotécnicos e geoambientais, incluindo o ensaio de difusão pura com reservatório único. O solo utilizado, uma argila laterítica proveniente do bairro de Sumaré da cidade de São Paulo, apresentou massa específica aparente seca máxima de $1,49 \text{ g/cm}^3$ após ensaio de compactação com Energia Proctor Normal.

Para simular a contaminação proveniente dos sedimentos dragados do Rio Tietê, nos ensaios geoambientais realizados foram utilizadas diversas soluções multiespécies contendo variadas concentrações de Alumínio, Cádmio, Ferro, Manganês, Mercúrio e Zinco, principais contaminantes identificados nos sedimentos dragados.

Os ensaios de difusão foram realizados em amostras cilíndricas, de 4,5 cm de altura e 6,4 cm de diâmetro, compactadas estaticamente em energia proctor normal com umidade variando em 2% ao redor da umidade ótima. Após saturação por capilaridade em 48 h, os ensaios foram iniciados com a inserção de 200 ml de solução contaminante no reservatório que foi constantemente misturada por um aparelho de homogeneização. Amostras de 5 ml da solução contaminante foram coletadas a cada 24 horas e, no final do ensaio, o solo compactado foi seccionado em cinco fatias para medição da concentração de contaminantes na água intersticial.

As características pertinentes do solo, da solução e dos ensaios de difusão pura realizados por Boscov (1997) encontram-se no Apêndice A, Tabela A.1. A Tabela 3.1 apresenta informações sumarizadas dos ensaios realizados que serão analisados em mais detalhes no item 4.2.1.

Destaca-se que, para algumas amostras, Boscov (1997) apresentou valores de índice de vazios calculados antes e depois do ensaio de percolação. Em nenhuma amostra, no entanto, houve alteração significativa neste índice, mas, mesmo assim, optou-se por utilizar o valor médio na determinação da porosidade.

Vale observar ainda que, ao contrário dos ensaios de difusão considerados nos modelos matemáticos aqui apresentados, Boscov (1997) utilizou soluções contendo várias substâncias contaminantes. Segundo Barone et al. (1989), em experimentos utilizando água destilada e

uma única substância contaminante dissolvida, os valores de D^* e K_d não avaliam os efeitos da interação entre os diversos contaminantes existentes em uma solução real como, por exemplo, a competição existente para sorção. Barone et. al (1989) sugerem, portanto, que, em ensaios utilizando lixiviados com mais de um contaminante, cada contaminante seja analisado separadamente, mas alerta que comportamentos não compatíveis com o modelo podem ser observados em algumas situações. Por esse e outros motivos, utilizando diretamente o programa POLLUTE, não foi possível que Boscov (1997) determinasse os coeficientes de difusão (D^*) para o solo e contaminantes ensaiados com relatos dificuldades de ajuste do programa devido à incidência de fenômenos não considerados no modelo como, por exemplo, a solubilização de metais presentes nos minerais do solo.

Tabela 3.1 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Boscov (1997).

Ensaio	Solo			Solução Contaminante						
	Id.	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Altura Equivalente da Solução H_f (m)	Concentrações Iniciais (mg/l)				
Alumínio						Cádmio	Ferro	Manganês	Mercúrio	Zinco
B1	0,045	1,50	45,4%	0,062	2	0,3	0	0,6	12*	1,2
B2	0,045	1,41	48,5%	0,062	11	0,5	3	6	15*	11
B7	0,045	1,51	44,8%	0,062	1,1	0,8	1,5	3	-	0,4
B13	0,045	1,51	45,1%	0,062	-	0,6	0,1	-	10*	0,1
B14	0,045	1,49	45,4%	0,062	-	1,2	0,03	-	20*	0,1
B16	0,045	1,50	45,1%	0,062	-	1,1	0,2	12,0	20*	10
B17	0,045	1,43	47,9%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3
B20	0,045	1,49	45,9%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3

*Valores estimados, fora do intervalo de determinação do equipamento

Devido a essa constatação, os ensaios realizados por Boscov (1997) e utilizados nos ajustes deste trabalho, apresentados na Tabela 3.1 sofreram uma pré-seleção em que foram removidos aqueles em que se observou uma difusão negativa, ou seja, difusão de contaminante ocorrendo do solo para a solução, gerando um aumento na concentração do contaminante na solução em algum momento do ensaio.

Outro fator considerado na seleção foi a baixa variabilidade dos resultados em amostras com condições muito similares. Boscov (1997) realizou ensaios idênticos exceto pela variação do grau de compactação das amostras. Como a própria autora verificou que as variações no

grau de compactação influenciaram pouco os resultados obtidos, optou-se por considerar apenas as amostras com grau de compactação mais próximo de 100%.

3.2.2. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

Diferentemente de Boscov (1997), Gurjão (2005) realizou o ensaio de difusão pura em reservatório único utilizando separadamente os sais cloreto de cobre (CuCl_2) ou cloreto de zinco (ZnCl_2) dissolvidos em água destilada como solução contaminante. Para cada um dos sais, foram realizados ensaios com soluções contaminantes de concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 mg/l. Destaca-se que alguns desses valores de concentração de contaminante são relativamente altos e, portanto, há um risco maior de que o comportamento da sorção não atenda às condições de aplicabilidade da isoterma linear, que foi a considerada tanto na solução da camada contaminada equivalente desenvolvida nesse trabalho como nas outras apresentadas.

Outra diferença observada nos ensaios apresentados por Gurjão (2005) foi a utilização de diferentes solos encontrados no Distrito Federal, representativos de seis classes da classificação MCT (Miniatura, Compactado, Tropical) de solos tropicais a saber: areia não laterítica (NA), solo arenoso não laterítico (NA'), solo siltoso não laterítico (NS'), solo argiloso não laterítico (NG'), solo arenoso laterítico (LA') e solo argiloso laterítico (LG').

Os procedimentos de ensaios adotados por Gurjão (2005), no entanto, foram bastante similares aos utilizados por Boscov (1997). Gurjão (2005) utilizou, para realizar o ensaio de difusão pura com reservatório único, uma célula de acrílico na qual foi compactada amostra com 9,7 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura. A compactação também foi realizada estaticamente com energia normal e desvio de 2% com relação à umidade ótima e a saturação foi realizada por capilaridade em 48 h, mas, após o início do ensaio, amostras de solução contaminantes foram coletadas para análise em tempos iguais a 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 dias. Ao fim do ensaio, a amostra de solo também foi dividida em cinco seções para determinação da variação da concentração intersticial com a profundidade.

As características pertinentes do solo, da solução e dos ensaios de difusão pura realizados por Gurjão (2005) encontram-se no Apêndice A, mais precisamente na Tabela A.2. A Tabela 3.2 apresenta algumas informações sumarizadas dos ensaios cujos resultados do ajuste são apresentados com mais detalhe no item 3.2.2.

Tabela 3.2 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Gurjão (2005).

Ensaio	Solo				Solução		
	Id.	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coefficiente de distribuição K_d (ml/g)	Altura Equivalente da Solução H_f (m)	Contaminante
G31	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G32	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G33	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G34	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G35	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G46	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G47	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G48	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G49	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G50	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800

3.2.3. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014)

Com o objetivo de verificar a possibilidade de utilização de solo da região da Estação de Tratamento de Esgoto Samambaia/Melchior no Distrito Federal como material a ser utilizado como *liner* compactado para a disposição de lodo de esgoto, Silveira (2014) realizou ensaios de difusão pura com reservatório único utilizando como contaminantes tanto o lodo bruto de esgoto proveniente da própria estação de tratamento, com a presença de diversos contaminantes, como soluções sintéticas de cromo e níquel.

Todos os resultados observados para o ensaio de difusão pura utilizando o contaminante multi-espécie, no entanto, apresentaram comportamento que não pode ser modelado uma vez que houve variação tanto positiva como negativa na concentração da solução do reservatório de todos os contaminantes avaliados. A complexidade existente na interação entre diversos contaminantes pode ter influenciado o comportamento da concentração de contaminantes no reservatório.

Os ensaios nos quais houve utilização de soluções contaminantes sintéticas foram realizados nas mesmas células utilizadas por Gurjão (2005) com o solo classificado, segundo metodologia MCT, como um solo arenoso leterítico (LA'). O procedimento do ensaio de

difusão pura foi também muito similar ao adotado por Gurjão (2005) com utilização de solo compactado estaticamente na umidade ótima, saturados por capilaridade, mas com espessura de 3,0 cm.

Os ensaios que utilizaram como contaminante a solução sintética de cloreto de cromo 3 (CrCl_3) tiveram duração de 36 dias, com coleta da solução a cada quatro dias. Foram realizados ensaios com concentrações de 250, 500, 1000, 2000 e 4000 mg/l de Cr^{3+} para cada célula ensaiada. Quando o contaminante foi a solução sintética de cloreto de níquel (NiCl_2), o ensaio teve duração de 22 dias, com coleta de solução a cada dois dias, e as concentrações utilizadas foram 1000, 2000 e 4000 mg/l. Mais uma vez, é importante ressaltar que esses valores de concentração de contaminante podem estar fora do intervalo em que o comportamento linear da sorção é válido e atenção deve ser dada a ajustes realizados com esses dados de soluções que pressupõem aplicabilidade da isoterma linear.

No Apêndice A, Tabela A.3, encontram-se as características pertinentes do solo, da solução e dos ensaios de difusão pura realizados por Silveira (2014). A Tabela 3.3 apresenta informações sumarizadas dos ensaios que serão apresentados mais detalhadamente no item 3.2.3.

Tabela 3.3 – Resumo das informações dos ensaios de difusão pura realizados por Silveira (2014).

Ensaio	Solo				Solução		
	Id.	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Kd (ml/g)	Altura Equivalente da Solução H_f (m)	Contaminante
S1	0,03	1,38	48,5%	9,60	0,084	Cromo (Cr+3)	250
S2	0,03	1,38	48,5%	9,60	0,084	Cromo (Cr+3)	500
S3	0,03	1,38	48,5%	9,60	0,084	Cromo (Cr+3)	1000
S4	0,03	1,38	48,5%	9,60	0,084	Cromo (Cr+3)	2000
S5	0,03	1,38	48,5%	9,60	0,084	Cromo (Cr+3)	4000
S6	0,03	1,38	48,5%	2,90	0,084	Níquel (Ni+2)	1000
S7	0,03	1,38	48,5%	2,90	0,084	Níquel (Ni+2)	2000
S8	0,03	1,38	48,5%	2,90	0,084	Níquel (Ni+2)	4000

3.3. COMPARAÇÃO COM OUTRAS SOLUÇÕES

Os procedimentos de ajuste à solução da camada contaminada equivalente (CCE) realizados considerando os resultados de ensaios apresentados por Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014) foram repetidas utilizando as soluções existentes, e já empregadas na interpretação dos ensaios de difusão pura com reservatório único, apresentadas por Rowe & Booker (1985), Crank (1975) e Ogata & Banks (1961).

Foram elaborados gráficos contendo, para cada ensaio, os dados experimentais de evolução da concentração no reservatório com o tempo e os ajustes realizado considerando cada solução. Os valores do coeficiente de difusão (D^*) determinados pelo ajuste de cada solução foram confrontados e realizou-se uma análise tanto da coerência dos resultados quanto do erro encontrado em cada ajuste.

3.4. ANÁLISE PARAMÉTRICA DA NOVA SOLUÇÃO

Por fim, concluindo a apresentação da solução da camada contaminada equivalente, realizou-se uma análise paramétrica utilizando, mais uma vez, o software Wolfram Mathematica[®] onde cada um dos parâmetros da solução variou dentro de seu intervalo de ocorrência real. A influência do coeficiente de difusão molecular em meios porosos (D^*) na curva de concentração de contaminantes no reservatório e no perfil de solo para diferentes tempos de ensaio foi avaliada por meio de sua variação no intervalo de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s.

Esse efeito foi verificado conjuntamente com o da sorção, uma vez que o coeficiente de difusão da pluma de contaminação (D_p^*) considera tanto a difusão como o retardo. Optou-se, portanto, por analisa-los por meio da variação do coeficiente D_p^* no intervalo de 10^{-14} a 10^{-9} m²/s. Na determinação desse intervalo, considerou-se que o coeficiente de distribuição (K_d) varia de 0 a 100 ml/g. A variação da concentração no reservatório com o tempo e na água intersticial da amostra foi apresentada graficamente. Análise similar foi realizada variando a espessura da amostra num intervalo de um a oito centímetros.

O número de termos da solução sofreu variação de 1 a 1000 e foram avaliados os erros nos resultados e o, qualitativamente, o tempo de processamento necessário para o retorno de uma solução. Para ampliar o conhecimento acerca do parâmetro de ajuste “b”, que representa a espessura de solo contaminado equivalente a solução contaminante, e sua influência nos perfis de concentrações obtidos, valores variando de 0 à espessura da amostra foram considerados e a variação nas curvas resultantes foi discutida.

4. DESENVOLVIMENTO

4.1. DEDUÇÃO DE UMA NOVA SOLUÇÃO

A nova solução, chamada de solução da camada contaminada equivalente, foi deduzida considerando o sistema equivalente apresentado na Figura 3.3, a partir das condições iniciais da Equação (3.6) e das condições de contorno apresentadas na Equação (3.4) e na Equação (3.5), apresentadas no item 3.1.

A transformada de Laplace aplicada a uma determinada função $c_w(x,t)$ toma a seguinte forma:

$$L\{c_w(x,t)\} = \int_0^{\infty} c_w(x,t)e^{-wt} dt \quad (4.1)$$

onde,

w = variável tempo transformada;

$L\{c_w(x,t)\}$ = transformada de Laplace da concentração na fase líquida dada, de acordo com a notação utilizada nesse trabalho, pela Equação .

$$\tilde{c}_w(x,w) = L\{c_w(x,t)\} \quad (4.2)$$

Segundo Boyce & DiPrima (2002), a transformada de Laplace da derivada de uma função relaciona-se de forma simples à transformada da função, caso seja conhecido o valor da função no instante inicial, conforme observa-se na equação a seguir:

$$L\left\{\frac{\partial c_w(x,t)}{\partial t}\right\} = w\tilde{c}_w(x,w) - c_w(x,0) \quad (4.3)$$

Já a transformada finita de cosseno de Fourier aplicada à mesma função $c(x,t)$, segundo Sneddon (1951), é representada, considerando o domínio variando da posição 0 à posição $b+L$, conforme segue:

$$\square_m [c_w(x,t)] = \frac{2}{L+b} \int_0^{L+b} c_w(x,t) \cos\left(\frac{m'\pi x}{a}\right) dx \quad (4.4)$$

onde,

m' = índice do somatório da transformada inversa finita de cosseno de Fourier;

$\square_m [c_w(x,t)] =$ transformada finita de cosseno de Fourier da concentração na fase líquida dada, de acordo com o a notação utilizada nesse trabalho, pela Equação (4.5).

$$\square_m [c_w(x,t)] = \hat{c}_w(m',t) \quad (4.5)$$

Segundo Sneddon (1951), a transformada finita de cosseno de Fourier aplicada à segunda derivada toma a seguinte forma:

$$\square_m \left[\frac{\partial^2 \tilde{c}_w}{\partial x^2} \right] = \frac{2}{L+b} \int_0^{L+b} \frac{\partial^2 \tilde{c}_w}{\partial x^2} \cos\left(\frac{m' \pi x}{a}\right) dx \quad (4.6)$$

Integrando por partes chega-se a:

$$\square_m \left[\frac{\partial^2 \tilde{c}_w}{\partial x^2} \right] = -\left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b}\right)^2 \cdot \hat{c}_w(w) - \frac{2}{L+b} \left[\frac{\partial \tilde{c}_w}{\partial x}(0, w) + (-1)^{n+1} \frac{\partial \tilde{c}_w}{\partial x}(L+b, w) \right] \quad (4.7)$$

Aplicando, portanto, a transformada de Laplace em relação ao tempo à Equação (3.1), tem-se:

$$w \cdot \tilde{c}_w(x, w) - c_w(x, 0) = D_p^* \frac{\partial^2 \tilde{c}_w}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

Aplicando, agora, a transformada finita de cosseno da Equação (4.4) à Equação (4.8) e considerando as condições de contorno do ensaio, com as derivadas na base e no topo da amostra assumindo valor igual a zero, tem-se:

$$w \cdot \hat{c}_w - \square_m [c_w(x, 0)] = D_p^* \left[-\left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b}\right)^2 \hat{c}_w \right] \quad (4.9)$$

No entanto, sabe-se que, a transformada finita cosseno de Fourier aplicada ao instante inicial de ensaio, descrita pela Equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, será:

$$\square_m [c_w(x, 0)] = \frac{2}{L+b} \int_0^{L+b} \cos\left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L+b}\right) \cdot c_o \cdot u(b-x)u(x) dx \quad (4.10)$$

logo,

$$\square_m [c_w(x, 0)] = \frac{2 \cdot c_o}{m' \cdot \pi} \cdot \text{sen}\left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{b+L}\right) \quad (4.11)$$

Substituindo a Equação (4.11) em (4.9), e rearranjando tem-se:

$$\hat{\tilde{c}}_w \left(w + D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b} \right)^2 \right) = \frac{2 \cdot c_o}{m' \cdot \pi} \sin \left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b} \right) \quad (4.12)$$

E, então, pode-se chegar a:

$$\hat{\tilde{c}}_w = \frac{\frac{2 \cdot c_o}{m' \cdot \pi} \sin \left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b} \right)}{\left(w + D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b} \right)^2 \right)} \quad (4.13)$$

Aplicando a transformada inversa de Laplace, conforme apresentado por Boyce & DiPrima (2002):

$$\hat{c}_w = \frac{2 \cdot c_o}{m' \cdot \pi} \sin \left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b} \right) \exp \left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b} \right)^2 t \right) \quad (4.14)$$

E, por fim, ao aplicarmos a transformada inversa do cosseno de Fourier, em conformidade com o apresentado por Sneddon (1951), tem-se:

$$c_w(x, t) = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\hat{c}_w}{2} + \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{2c_o}{m' \cdot \pi} \sin \left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b} \right) \exp \left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b} \right)^2 t \right) \cos \left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L+b} \right) \quad (4.15)$$

Chegando, no limite, ao considerarmos a regra de L'Hôpital:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_o} = \frac{b}{L+b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{1}{m'} \sin \left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b} \right) \cos \left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L+b} \right) \exp \left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b} \right)^2 t \right) \quad (4.16)$$

4.2. APLICAÇÃO A EXPERIMENTOS REAIS

A Equação (4.16) apresenta a solução da equação do transporte difusivo de contaminantes unidimensional com retardo proposta e descreve a variação da concentração de soluto na fase aquosa do solo em qualquer tempo e profundidade do solo. Como ela considera as condições adequadas do ensaio de difusão pura em reservatório único, o coeficiente de difusão da pluma de contaminantes pode ser determinado a partir do ajuste da referida equação aos dados obtidos no ensaio.

Para verificar a aplicabilidade da solução da camada contaminada equivalente ao ensaio, conforme descrito na metodologia deste trabalho, a Equação (4.16) foi ajustada a resultados

pré-selecionados dos ensaios realizados por Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014) que podem ser encontrados, em sua totalidade, no Apêndice B. O código implementado no software Wolfram Mathematica® para ajuste da solução aos resultados dos ensaios encontra-se no Apêndice C. Os resultados dos ajustes para cada ensaio encontram-se compilados nas no Apêndice D.

4.2.1. BOSCOV (1997)

Devido à utilização de solução multi-espécie nos ensaios de difusão pura realizados por Boscov (1997), do conjunto de resultados de variação de concentração no reservatório com o tempo foram selecionados aqueles cujo comportamento adequa-se à premissa adotada no modelo de que a difusão ocorre apenas do reservatório para o solo. Sendo assim, o ajuste da solução proposta foi realizado em resultados obtidos de variação da concentração de Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Ferro (Fe) e Manganês (Mn).

No total, resultados de 20 ensaios foram analisados, permitindo a determinação de 25 coeficientes de difusão que se encontram apresentados, juntamente com os valores do parâmetro “b” e do r^2 do ajuste na Tabela D.1 do Apêndice D. A seguir, são apresentadas análises mais detalhadas de alguns resultados dos ajustes obtidos para cada uma das substâncias contaminantes consideradas.

4.2.1.1. CÁDMIO

Foram considerados resultados de 14 ensaios realizados por Boscov (1997) com variações da concentração de Cádmio no reservatório coerentes com as premissas do modelo considerado na solução da camada contaminada equivalente. Para quatro destes ensaios, que apresentavam diferentes concentrações iniciais de Cádmio na solução contaminante, os dados experimentais e a curva ajustada considerando a solução contaminada equivalente encontram-se apresentados no gráfico da Figura 4.1.

Pode-se observar que os coeficientes de difusão com retardo (D_p^*) obtidos a partir do ajuste são da ordem de 10^{-12} m²/s, com exceção do ensaio que apresenta menor concentração inicial, para o qual o coeficiente de difusão da pluma obtido foi ligeiramente menor. Uma análise visual das curvas ajustadas apresentadas na Figura 4.1 indica que o fenômeno foi satisfatoriamente descrito. Esse fato é confirmado pelos altos coeficientes de determinação (r^2) obtidos nos ajustes apresentados na Tabela 4.1 juntamente com informações acerca dos parâmetros “b” obtidos.

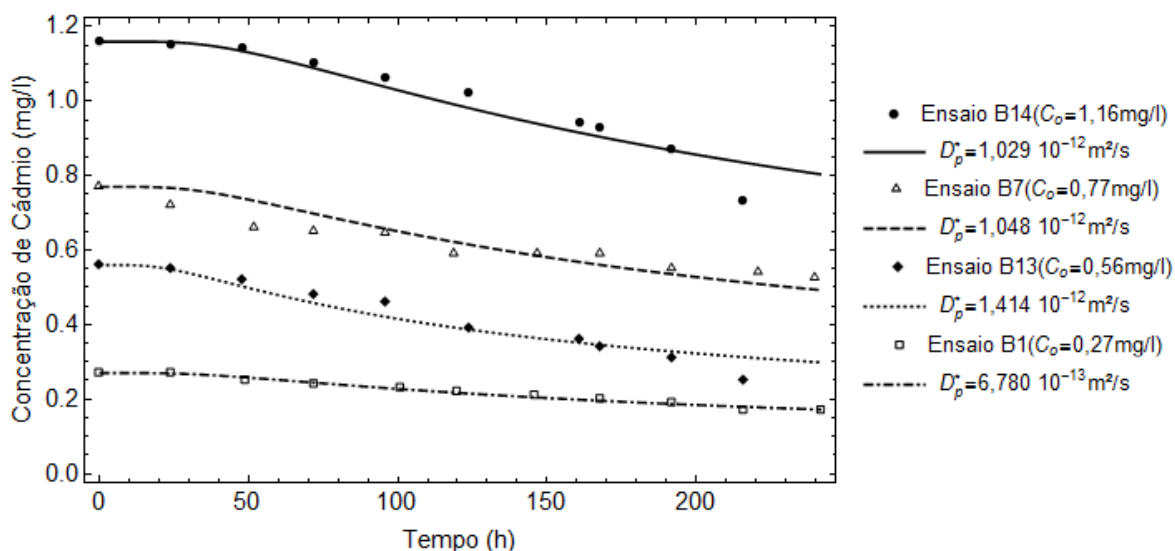


Figura 4.1 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Cádmiio.

Tabela 4.1 – Informações do ajuste da solução CCE aos dados experimentais de Cádmiio de Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
B14	1,16	$1,029 \times 10^{-12}$	0,0014	0,9986
B7	0,77	$1,048 \times 10^{-12}$	0,0012	0,9967
B13	0,56	$1,414 \times 10^{-12}$	0,0011	0,9964
B1	0,27	$6,780 \times 10^{-13}$	0,0010	0,9995

De fato, os coeficientes de determinação ficaram acima de 0,99 indicando que mais de 99% da variação de concentração de cádmio no reservatório pode ser explicada pela variação no tempo considerando a solução da camada contaminada equivalente.

Os valores obtidos para o parâmetro “b” se situaram próximos a um milímetro para os quatro ensaios ajustados. Isso se repete, também, para os demais ajustes aos dados dos ensaios de Boscov (1997) com contaminação de cádmio consideradas conforme pode ser observado na Tabela D.1 presente no Apêndice D. Pode-se dizer que os valores milimétricos encontrados parecem estar de acordo com o conceito de que “b” seria a espessura de solo que apresenta a mesma resistência à difusão que a solução contaminante.

Para verificar se os valores do coeficiente de difusão obtidos apresentam-se dentro do intervalo comumente encontrado na literatura, considerando que os valores de coeficiente de

distribuição (K_d) apresentam grande variabilidade a depender do solo ensaiado, é pertinente determinar o coeficiente de difusão no solo (D^*) retirando o efeito do retardo por sorção. Apesar de Boscov (1997) ter realizado ensaios de equilíbrio em lote com o solo no qual foram realizados os ensaios de difusão, a autora conclui que as razões de solo e solução consideradas não foram adequadas para traçar a isoterma de sorção sugerindo, no entanto, que o coeficiente de distribuição seria baixo. Uma análise da influência do coeficiente de distribuição (K_d) no valor do coeficiente de difusão no solo (D^*) para cada uma das concentrações iniciais dos ensaios realizados é apresentada na Tabela 4.2. O coeficiente D^* foi determinado considerando sua relação com D^*_p apresentada na Equação (2.22) considerando o retardo por sorção linear.

Tabela 4.2 – Estimativas dos coeficiente de difusão de Cádmiio no solo ensaiada por Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)		
				$K_d=1$ ml/g	$K_d=10$ ml/g	$K_d=100$ ml/g
B14	1,16	1,5	45,4%	$4,43 \times 10^{-12}$	$3,50 \times 10^{-11}$	$3,41 \times 10^{-10}$
B7	0,77	1,51	44,8%	$4,59 \times 10^{-12}$	$3,65 \times 10^{-11}$	$3,55 \times 10^{-10}$
B13	0,56	1,51	45,1%	$6,15 \times 10^{-12}$	$4,88 \times 10^{-11}$	$4,75 \times 10^{-10}$
B1	0,27	1,49	45,4%	$2,91 \times 10^{-12}$	$2,30 \times 10^{-11}$	$2,24 \times 10^{-10}$

Observa-se que, para valores do coeficiente de distribuição pequenos, entre 0 e 1 ml/g, o coeficiente de difusão resultante da análise seria também mais baixo e ligeiramente fora do intervalo de ocorrência comum que, segundo Shackelford (2014), vai de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s. Ao considerar que o valor do coeficiente de difusão no solo tem como limite superior o coeficiente de difusão em água que, para o cátion Cd²⁺, tem valor igual a $7,17 \times 10^{-10}$ m²/s (LI & GREGORY, 1974), observa-se que os valores encontrados para D^* parecem coerentes.

4.2.1.2. MERCÚRIO

Ao analisar a variação da concentração de Mercúrio (Hg) na solução contaminante multi-espécie do reservatório ao longo do tempo, os resultados obtidos por Boscov (1997) para cinco dos ensaios realizados apresentaram comportamento compatível com o considerado no modelo utilizado para desenvolvimento da solução da camada contaminada equivalente. No entanto, para todos estes ensaios, a autora relatou que os valores de concentração inicial não

puderam ser determinados com precisão, uma vez que se encontravam fora do intervalo de calibração do equipamento utilizado.

Na tentativa de aproveitar o esforço dispensado na obtenção desses dados, outro procedimento de ajuste foi adotado, no qual a concentração inicial (c_0) foi considerada um parâmetro a ser ajustado juntamente com o coeficiente de difusão real da pluma (D_p^*) e a espessura de solo contaminado equivalente à solução contaminante (b). As curvas ajustadas utilizando essa metodologia para dois dos ensaios realizados com soluções com concentrações iniciais diferentes são apresentados na Figura 4.2.

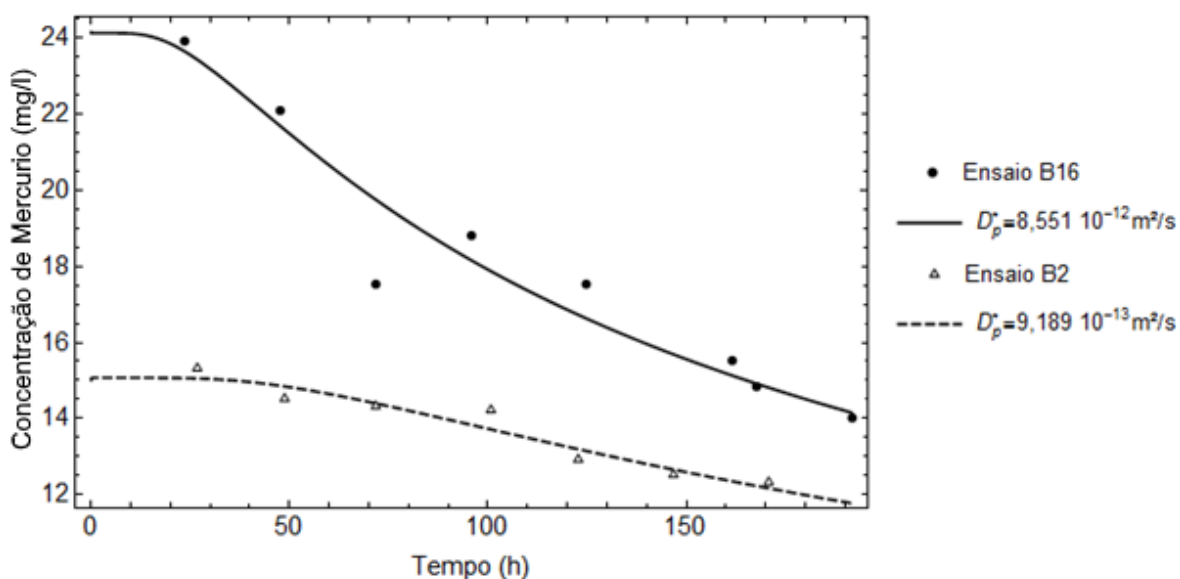


Figura 4.2 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Mercúrio.

Os parâmetros ajustados, incluindo os valores da concentração inicial encontram-se apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Mercúrio de Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial Estimada C_0 est (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
B14	24,14	$8,551 \times 10^{-12}$	0,0028	0,9975
B2	15,07	$9,189 \times 10^{-13}$	0,0014	0,9996

Sabendo que os valores de concentração iniciais estimados por Boscov (1997) a partir da extrapolação da curva de calibração foram de 20 mg/l para a solução do ensaio B14 e 15 mg/l para a solução do ensaio B2, observa-se que os valores obtidos pelo ajuste da solução da camada contaminada equivalente apresentados na Tabela 4.3 encontram-se próximos aos valores inicialmente estimados sendo, no entanto, mais adequados ao comportamento observado de variação da concentração no reservatório. Observa-se que os ajustes apresentaram coeficientes de determinação maiores que 0,99 para os dois ensaios.

Os parâmetros “b” e coeficientes de difusão com retardo encontrados para os dois ensaios apresentaram certa variação entre si. Apesar do solo utilizado no ensaio ser o mesmo, houve variação das condições de compactação, com o ensaio B14 apresentando porosidade maior, como pode ser observado na Tabela 4.4, o que pode explicar os maiores coeficientes de difusão e valores de “b” observados para esse ensaio.

Tabela 4.4 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Mercúrio no solo ensaiado por Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)		
				$K_d = 1$ ml/g	$K_d = 10$ ml/g	$K_d = 100$ ml/g
B14	24,14	1,49	45,4%	$3,34 \times 10^{-11}$	$2,58 \times 10^{-10}$	$2,50 \times 10^{-9}$
B2	15,07	1,51	44,8%	$3,99 \times 10^{-12}$	$3,16 \times 10^{-11}$	$3,08 \times 10^{-10}$

Com coeficientes de distribuição variando em seu intervalo de ocorrência comum, observa-se que os coeficientes de difusão no solo encontram-se, para quase todos os casos, dentro do intervalo esperado para o parâmetro. Considerando-se o coeficiente de distribuição igual a 1 ml/g para o ensaio B2, o valor resultante de D^* pode ser considerado baixo, mas, para solos argilosos, é de se esperar que a sorção de íons tenha importância maior com valores de coeficiente de distribuição maiores sendo mais provável.

4.2.1.3. FERRO

Para cinco dos ensaios realizados por Boscov (1997), o comportamento da variação de concentração de ferro na solução contaminante do reservatório foi coerente com as premissas do modelo. Os resultados de dois destes ajustes realizados com concentração inicial de 3,1 e 0,035 mg/l encontram-se apresentados no gráfico da Figura 4.3.

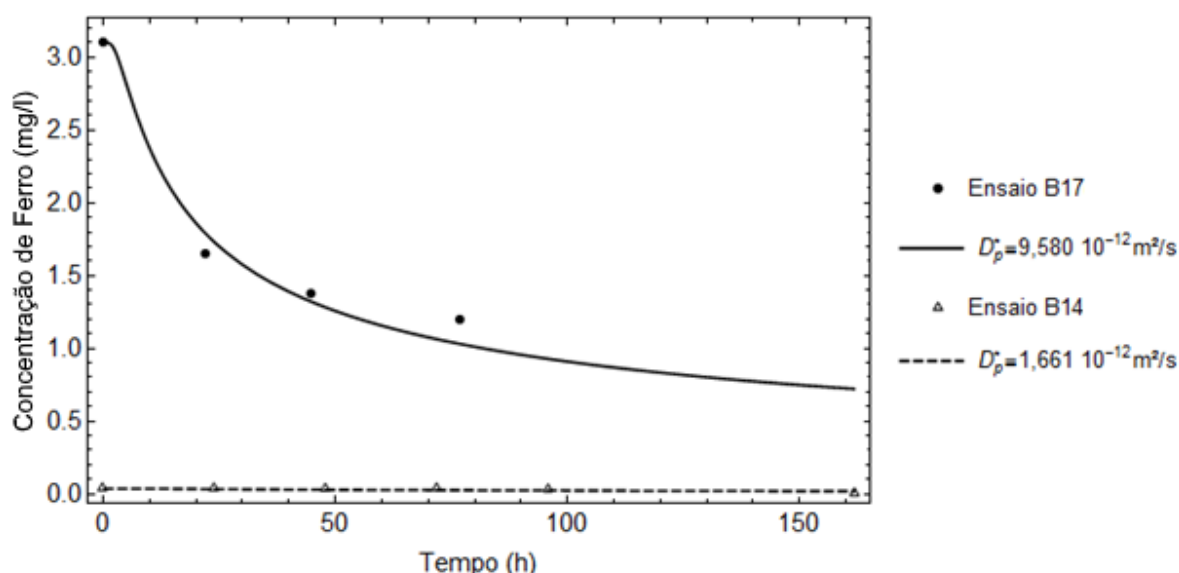


Figura 4.3 – Ajuste da solução CCE a ensaios de Boscov (1997) com Ferro.

Observa-se que o coeficiente de difusão da pluma obtido para o ensaio com concentração inicial maior é cerca de seis vezes maior que o obtido pelo ajuste ao segundo ensaio. Mais uma vez, a variação das condições de compactação das amostras pode ser responsável por essa diferença já que D_p^* é maior para o ensaio B17 que apresenta a maior porosidade. Mais detalhes do ajuste realizado são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Ferro de Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coeficiente de Determinação r^2
B17	3,1	$9,580 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9967
B14	0,035	$1,661 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9149

É importante observar que, apesar da variação no coeficiente de difusão com retardo ajustado, os valores obtidos para o parâmetro “b” não variaram entre as duas amostras. Com relação à qualidade do ajuste, observa-se que o valor do coeficiente de determinação para o ajuste aos dados de ferro do ensaio B14 mostrou-se um pouco abaixo dos anteriormente observados mantendo-se, no entanto, acima de 0,90. Pela grande diferença existente entre os valores das concentrações iniciais de ferro nas soluções contaminantes dos dois ensaios, a Figura 4.3 não permite que possa ser visualizada com clareza a variação dos dados

experimentais em torno do ajuste. Para ser possível a visualização dessa variação, a curva ajustada e os dados experimentais do ensaio B14 são apresentados separadamente na Figura 4.4.

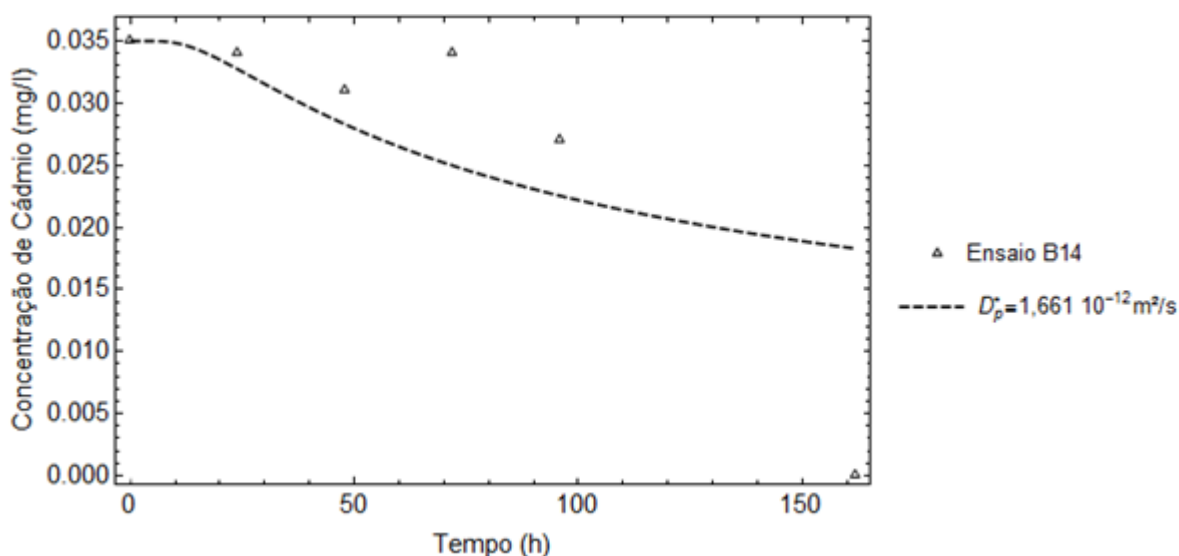


Figura 4.4 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Ferro do ensaio B14 de Boscov (1997).

Os coeficientes de difusão no solo (D^*) calculados a partir do ajuste e do coeficiente de retardo para coeficientes de distribuição iguais a 1, 10 e 100 ml/g encontram-se apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Estimativa dos coeficientes de difusão de Ferro no solo ensaiado por Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)		
				$K_d = 1$ ml/g	$K_d = 10$ ml/g	$K_d = 100$ ml/g
B17	3,1	1,43	47,9%	$3,820 \times 10^{-11}$	$2,957 \times 10^{-10}$	$2,871 \times 10^{-9}$
B14	0,035	1,49	45,4%	$7,132 \times 10^{-12}$	$5,637 \times 10^{-11}$	$5,488 \times 10^{-10}$

O valor do coeficiente de difusão no solo encontrado apresenta, mais uma vez, valores dentro do intervalo de ocorrência comum. Segundo Li & Gregory (1974) o coeficiente de difusão em solução aquosa (D_o) do cátion Fe^{3+} a 25° C assume o valor de $6,07 \times 10^{-10}$ m²/s. Esse valor pode ser adotado como limite máximo que o coeficiente de difusão do cátion de

ferro 3+ pode atingir uma vez que, em conformidade com a definição apresentada na Equação (2.6), representaria o caso em que a tortuosidade aparente (τ_a) se iguala a um. Assim, é possível afirmar que o coeficiente de distribuição que representa a sorção de ferro pelo solo em questão deve assumir valores menores que 10 ml/g.

4.2.1.4. MANGANÊS

Quatro dos ensaios realizados por Boscov (1997) apresentaram a variação de manganês no reservatório em conformidade com as premissas do modelo. No entanto, como os valores observados nos quatro ensaios foram muito parecidos, optou-se por realizar o ajuste em apenas um deles. O ajuste realizado considerando os resultados do ensaio B20 é graficamente apresentado na Figura 4.5.

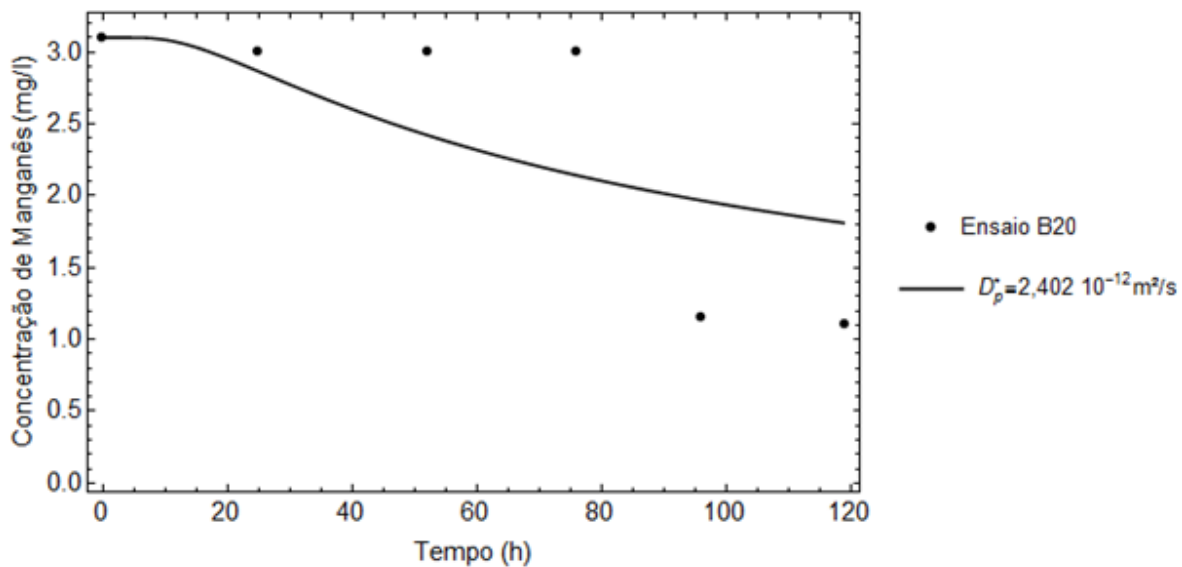


Figura 4.5 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Manganês de Boscov (1997).

Os parâmetros ajustados bem como o coeficiente de determinação são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Manganês de Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
B20	3,1	$2,402 \times 10^{-12}$	0,001166	0,9423

Observa-se que, para a difusão de Manganês no solo, o parâmetro “b” encontrado tem valor próximo a um milímetro, assim como na maioria dos ajustes apresentados até aqui. O coeficiente de difusão com retardo apresenta valor com ordem de 10^{-12} m²/s a partir do qual é possível estimar o coeficiente de difusão de manganês no solo ensaiado conforme apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Manganês no solo ensaiado por Boscov (1997).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C _o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ _d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Difusão no Solo D* (m ² /s)		
				K _d =1 ml/g	K _d =10 ml/g	K _d =100 ml/g
B20	3,1	1,49	45,9%	1,017 X 10 ⁻¹¹	8,004 X 10 ⁻¹¹	7,788 X 10 ⁻¹⁰

Considerando que, segundo Li & Gregory (1974), o coeficiente de difusão em solução aquosa do cátion Mn²⁺ é de $6,88 \times 10^{-10}$ m²/s e assumindo esse valor como limite máximo para o coeficiente de difusão no solo, percebemos que praticamente qualquer valor do coeficiente de distribuição no intervalo de 1 a 100 ml/g resulta em valores coerentes de D*. Como valores de coeficiente de tortuosidade não costumam apresenta valores próximos a um, pode-se concluir que é mais provável que o coeficiente de distribuição do solo esteja bastante abaixo de 100 ml/g.

4.2.2. GURJÃO (2005)

Gurjão (2005) realizou um total de 60 ensaios de difusão pura em que houve variação tanto do solo utilizado como das concentrações iniciais da solução aquosa contaminante de cloreto de cobre (CuCl₂) e cloreto de zinco (ZnCl₂). Os resultados de todos esses ensaios foram ajustados à solução da camada contaminada equivalente desenvolvida nesse trabalho e encontram-se apresentados no Apêndice B. No Apêndice D são apresentados todos os resultados dos ajustes realizados.

De forma geral, observa-se que os ajustes apresentaram boa aderência e a maioria dos coeficientes de difusão determinados parecem consistentes e dentro dos intervalos prováveis destes parâmetros. Alguns ensaios, ao contrário do observado nas análises dos ajustes realizados aos dados de Boscov (1997), apresentaram valores muito diferentes do esperado e alguns ajustes apresentaram coeficientes de determinação (r²) menores que 0,9. Vale lembrar

que, ao contrário da metodologia adotada para análise dos dados de Boscov (1997), para os dados de Gurjão (2005) não houve pré-seleção dos ensaios analisados e essa maior variabilidade era esperada.

Além disso, Gurjão (2005) levanta, em seu trabalho, algumas hipóteses que podem ter afetado seus resultados. Exemplos dessas hipóteses serão analisados nos próximos tópicos enquanto são apresentados com mais detalhes os ajustes realizados aos resultados do ensaio de difusão utilizando solução contaminante de cloreto de cobre no solo argiloso não laterítico (NG') e da solução de cloreto de zinco no solo arenoso laterítico (LA').

4.2.2.1. CLORETO DE COBRE

Cada um dos solos que tiveram o comportamento com relação à difusão estudados por Gurjão (2005) foram submetidos ao ensaio de difusão pura com solução aquosa de cloreto de cobre nas concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 mg/l. Os resultados obtidos utilizando amostras do solo argiloso não laterítico (NG') compactado e os ajustes considerando a solução da camada contaminada equivalente realizados para cada umas das concentrações encontram-se apresentados no gráfico da Figura 4.6.

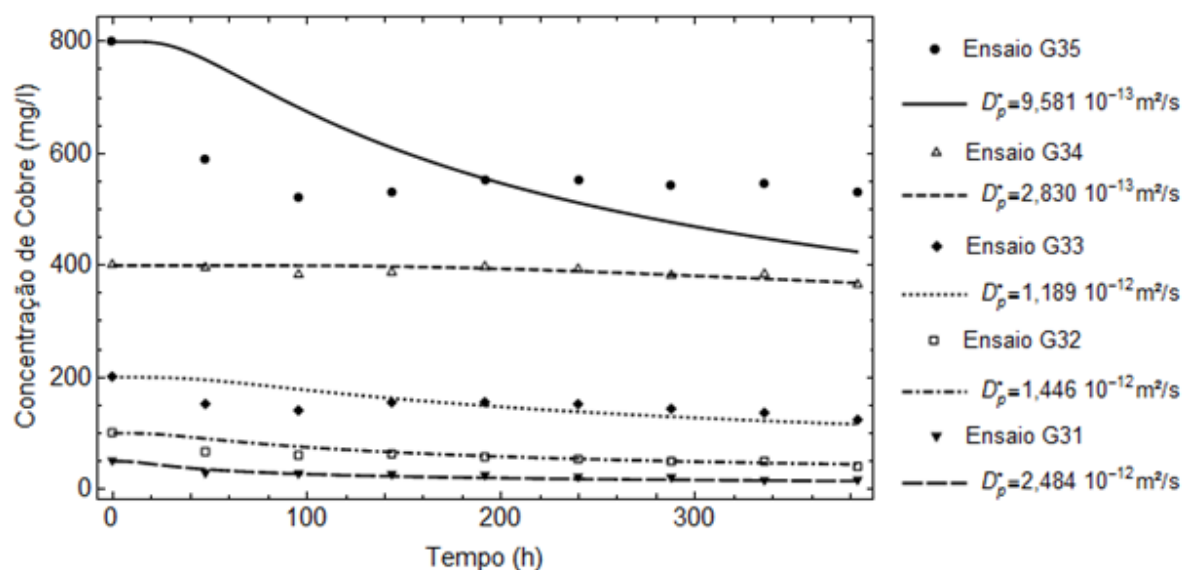


Figura 4.6 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).

Na Figura 4.6 pode-se observar que os valores dos coeficientes de difusão no solo com retardo resultantes do ajuste foram bastante similares entre si para as três menores concentrações de cloreto de cobre. Este comportamento era o esperado para todos os ensaios uma vez que o mesmo solo e o mesmo contaminante foram utilizados. Nos ensaios G34 e

G35, no entanto, os coeficientes de difusão observados foram consideravelmente menores. Já os valores obtidos para o parâmetro “b” no ajuste foram similares para as cinco amostras e, mais uma vez, próximos de um milímetro conforme pode ser observado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Cobre de Gurjão (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D^*_p (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
G35	800	$9,581 \times 10^{-13}$	0,0012	0,9703
G34	400	$2,830 \times 10^{-13}$	0,0016	0,9996
G33	200	$1,189 \times 10^{-12}$	0,0015	0,9799
G32	100	$1,446 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9836
G31	50	$2,484 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9852

Gurjão (2005) verificou que, para o ensaio G35 e os demais ensaios com cloreto de cobre a uma concentração inicial de 800 mg/l, o comportamento observado divergia do esperado pelos modelos de ajuste existentes levando-a à conclusão de que outras reações além da sorção podem ter ocorrido no sistema. Corroborando com essa observação o fato de que o coeficiente de determinação do ensaio G35 foi o menor dos cinco ajustes considerados.

A partir dos coeficientes de difusão com retardo determinados pelo ajuste, considerando que Gurjão (2005) realizou ensaios de equilíbrio em lote determinando o coeficiente de distribuição K_d para todas as combinações de solo e solução ensaiadas, foi possível que o coeficiente de retardo (R) fosse calculado e o coeficiente de difusão no solo (D^*) determinado. Os valores obtidos de D^* bem como as características do solo que permitiram o cálculo do coeficiente de retardo são apresentados na Tabela 4.10.

Sobre os valores obtidos para o coeficiente de difusão apresentados na Tabela 4.10, pode-se dizer que eles parecem coerentes principalmente nos ensaios submetidos às três concentrações iniciais menores. Para essas concentrações, os coeficientes de difusão no solo obtidos encontram-se no intervalo de ocorrência mais comum desse parâmetro que vai de 10^{-9} a 10^{-11} m^2/s segundo Shackelford (2014). Todos os valores encontram-se abaixo do limite máximo de $7,33 \times 10^{-10}$ m^2/s correspondente ao coeficiente de difusão em solução infinita do cátion Cu^{2+} (LI & GREGORY, 1974).

Tabela 4.10 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Cobre no solo ensaiado por Gurjão (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coefficiente de Distribuição K_d (mg/l)	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)
G35	800	1,86	29,6%	1,2	$8,188 \times 10^{-12}$
G34	400	1,86	29,6%	1,2	$2,419 \times 10^{-12}$
G33	200	1,86	29,6%	1,2	$1,016 \times 10^{-11}$
G32	100	1,86	29,6%	1,2	$1,236 \times 10^{-11}$
G31	50	1,86	29,6%	1,2	$2,123 \times 10^{-11}$

4.2.2.2. CLORETO DE ZINCO

Utilizando solução contaminante de cloreto de zinco, Gurjão (2005) realizou outros 60 ensaios com os mesmo tipos de solo e os mesmos valores de concentração inicial adotados para o ensaio com solução contaminante de cloreto de cobre. O ajuste realizado encontra-se representado no gráfico da Figura 4.7 e os dados dos ajustes encontram-se na Tabela 4.11.

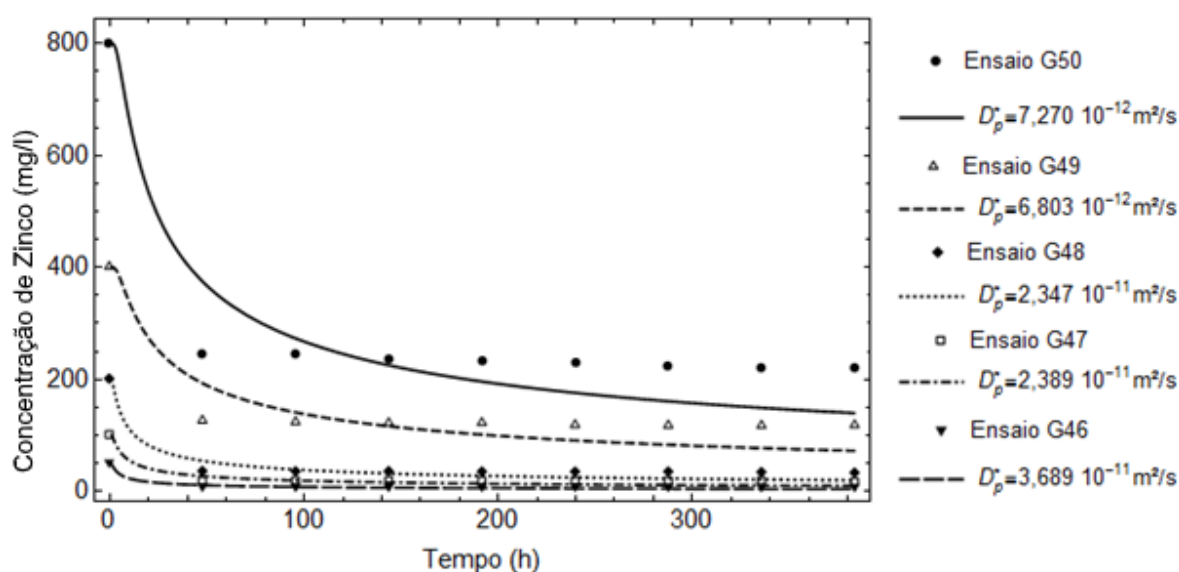


Figura 4.7 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).

Gurjão (2005) observou que a grande divergência existente entre os valores de concentração de zinco entre a leitura inicial e a realizada após 48 horas poderia indicar que houve precipitação de sais de zinco ou mesmo de hidróxido de zinco no reservatório fazendo

com que parte do zinco inicialmente presente na solução não estivesse disponível para difundir pelo solo.

Tabela 4.11 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Zinco de Gurjão (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
G50	800	$7,270 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9651
G49	400	$6,803 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9614
G48	200	$2,347 \times 10^{-11}$	0,0010	0,9806
G47	100	$2,389 \times 10^{-11}$	0,0010	0,9803
G46	50	$3,689 \times 10^{-11}$	0,0010	0,9863

De fato, os valores de coeficiente de difusão com retardo obtidos do ajuste foram elevados e resultariam em valores do coeficiente de difusão no solo (D^*) bastante próximos do limite superior de $7,15 \times 10^{-10} m^2/s$, valor do coeficiente de difusão em solução infinita a $25^\circ C$ indicado por Li & Gregory (1974). O coeficiente de difusão no solo do ensaio G46 seria de aproximadamente $5,95 \times 10^{-10} m^2/s$, o que resultaria em um fator de retardo aparente de 0,83 que, sabemos, é muito elevado para os intervalos observados em solos reais.

Optou-se, portanto, por realizar um novo ajuste com os dados disponíveis do ensaio excluindo a concentração inicial da solução contaminante. Desta forma, foi necessário que a concentração inicial fosse considerada um dos parâmetros a serem determinados no ajuste assim como foi realizado para os parâmetros D_p^* e “b”, de forma análoga ao procedimento realizado para ajuste dos dados de mercúrio de Boscov (1997). Esse procedimento permitiria estimar a concentração inicial disponível para a difusão, considerando que parte da concentração tornou-se indisponível graças à ocorrência da precipitação. Os resultados obtidos a partir desse novo ajuste podem ser observados na Figura 4.8 e na Tabela 4.12.

Nota-se que, pelo novo ajuste, os valores do coeficiente de difusão com retardo diminuíram e ficaram mais próximos entre si. Além disso, observa-se que houve incremento nos coeficientes de determinação indicando que a qualidade do ajuste dos dados ao modelo considerado na solução da camada contaminada equivalente foi melhor. Os valores do parâmetro “b”, mais uma vez, assumiram valor na unidade milimétrica. A partir dos

resultados do novo ajuste, foi possível determinar os coeficientes de difusão no solo obtidos para cada um dos ensaios conforme apresentado na Tabela 4.13.

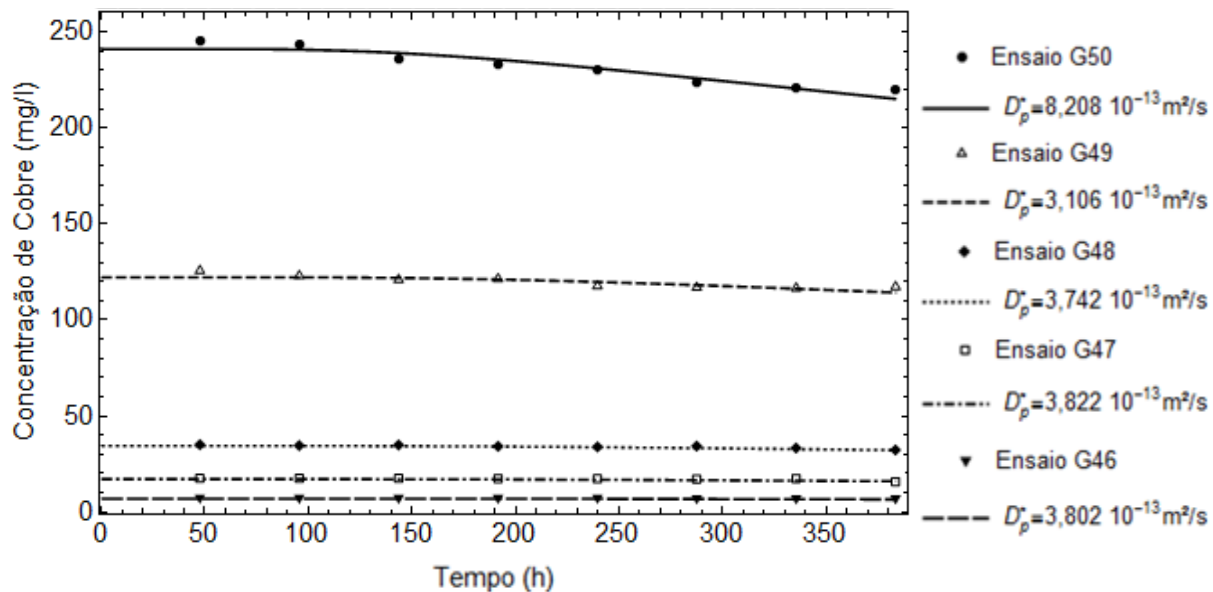


Figura 4.8 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Zinco de Gurjão (2005) com alteração da concentração inicial.

Tabela 4.12 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Zinco de Gurjão (2005) com alteração da concentração inicial ajustada.

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
G50	241,1	$8,208 \times 10^{-13}$	0,0024	0,9998
G49	122,2	$3,106 \times 10^{-13}$	0,0017	0,9998
G48	34,3	$3,742 \times 10^{-13}$	0,0019	0,9999
G47	17,0	$3,822 \times 10^{-13}$	0,0019	0,9996
G46	6,9	$3,802 \times 10^{-13}$	0,0020	0,9999

Desta vez, os valores encontrados para o coeficiente de difusão no solo são satisfatoriamente mais baixos que o limite de $7,15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, com coeficientes de tortuosidade aparente variando de 0,01 a 0,02, dentro, portanto, do intervalo de variação comum que é de 0,01 a 0,5 de acordo com Freeze & Cherry (1979). Os coeficientes de difusão no solo encontram-se, no entanto, ligeiramente abaixo do intervalo de ocorrência comum apresentado por Shackelford (2014) que vai de 10^{-11} a 10^{-9} . Era esperado, no entanto,

considerando que o solo ensaiado encontrava-se compactado, que valores próximos ao limite inferior fossem obtidos.

Tabela 4.13 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Zinco no solo ensaiado por Gurjão (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Distribuição K_d (mg/l)	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)
G50	241,1	1,86	32,0%	2,6	$1,324 \times 10^{-11}$
G49	122,2	1,86	32,0%	2,6	$5,008 \times 10^{-12}$
G48	34,3	1,86	32,0%	2,6	$6,035 \times 10^{-12}$
G47	17	1,86	32,0%	2,6	$6,162 \times 10^{-12}$
G46	6,9	1,86	32,0%	2,6	$6,131 \times 10^{-12}$

Destaca-se que a amostra de solo utilizada encontrava-se compactada, o que aumenta o coeficiente de tortuosidade e, por isso, baixos valores do coeficiente de difusão no solo eram esperados. Além disso, Gurjão (2005) verificou ao analisar os resultados do ensaio de equilíbrio em lote do solo em questão que a isoterma de sorção de Freundlich aproximava-se mais do comportamento observado do que a isoterma linear. A isoterma de sorção linear com coeficiente de distribuição de 2,6 mg/l acaba por ser uma informação média do comportamento da curva. Caso intervalos menores e mais próximos de zero fossem considerados, espera-se que a inclinação da isoterma de sorção seria maior resultando em maiores valores de K_d . Como para os menores valores de concentração inicial é que se observaram coeficientes de difusão abaixo do intervalo esperado, é possível que, para esses ensaios, a sorção esteja sendo subestimada no transporte total de contaminantes.

4.2.3. SILVEIRA (2014)

Os ensaios de difusão pura em reservatório único realizados por Silveira (2014) para os quais foi realizado o ajuste da solução da camada contaminada equivalente utilizaram soluções contaminantes sintética contendo os cátions Cr^{3+} e Ni^{2+} . Foram realizados cinco ensaios utilizando a solução sintética de cromo com valores de concentração inicial variando de 250 a 4000 mg/l de Cr^{3+} e outros três ensaio com a solução sintética de níquel que, por sua vez, teve a concentração inicial variando de valores próximos a 1000 até 4000 mg/l.

Como o número de ensaios realizados por Silveira (2014) foi menor do que os realizados pelos outros trabalhos considerados, nos próximos tópicos serão apresentados o conjunto total dos ajustes realizados a esses dados.

4.2.3.1. CROMO

Para os ensaios de difusão pura em que o contaminante introduzido no reservatório no instante inicial foi a solução de cromo, as curvas ajustadas e os dados experimentais considerados são apresentados na Figura 4.9.

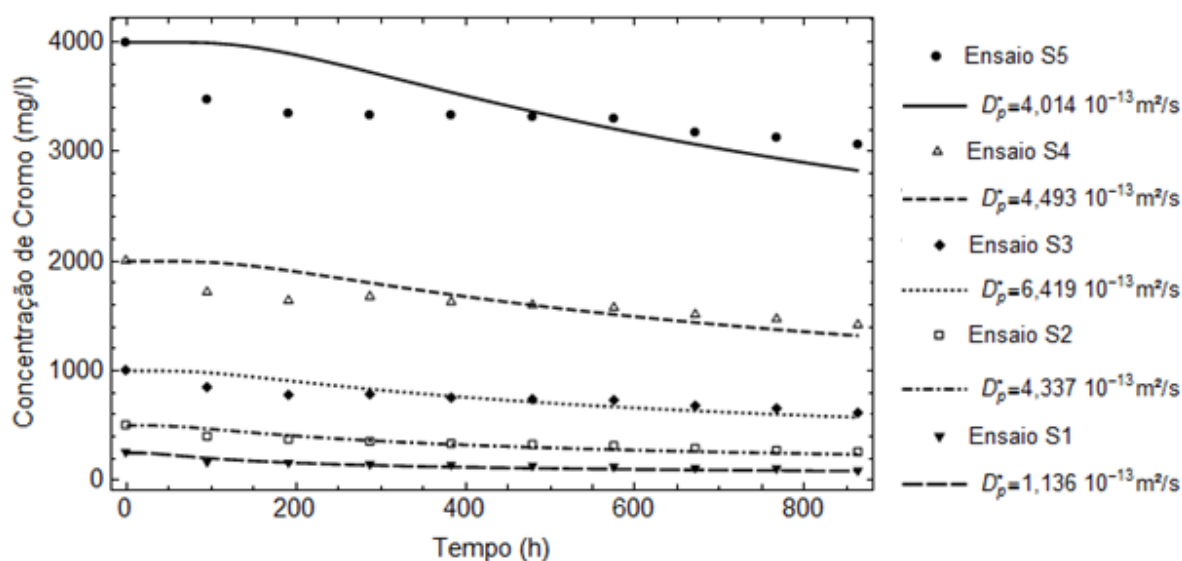


Figura 4.9 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Cromo de Silveira (2014).

Mais informações acerca do ajuste são apresentadas na Tabela 4.14. Observa-se que os coeficientes de difusão com retardo encontrados para os ensaios com a solução de cromo apresentaram-se na mesma ordem de grandeza independente da concentração inicial. Novamente, os valores obtidos para o parâmetro “b” situaram-se próximos ao valor de um milímetro. Os coeficientes de determinação dos ajustes situaram-se acima de 0,99 exceto para o ensaio S1, no qual o coeficiente foi ligeiramente menor.

A partir dos valores de massa específica aparente seca (ρ_d), porosidade (n), e coeficiente de distribuição (K_d) encontrados por Silveira (2015), foi possível determinar o coeficiente de retardo e, em seguida, o coeficiente de difusão no solo para cada um dos ensaios realizados conforme pode ser observado na Tabela 4.15.

Tabela 4.14 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Cromo de Silveira (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D^*_p (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
S5	4000	$4,014 \times 10^{-13}$	0,0017	0,9922
S4	2000	$4,493 \times 10^{-13}$	0,0016	0,9923
S3	1000	$6,419 \times 10^{-13}$	0,0016	0,9914
S2	500	$4,337 \times 10^{-13}$	0,0010	0,9920
S1	250	$1,136 \times 10^{-12}$	0,0012	0,9872

Tabela 4.15 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Cromo no solo ensaiado por Silveira (2014).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm^3)	Porosidade n	Coefficiente de Distribuição K_d (mg/l)	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)
S5	4000	1,38	48,0%	9,6	$1,138 \times 10^{-11}$
S4	2000	1,38	48,0%	9,6	$1,273 \times 10^{-11}$
S3	1000	1,38	48,0%	9,6	$1,819 \times 10^{-11}$
S2	500	1,38	48,0%	9,6	$1,229 \times 10^{-11}$
S1	250	1,38	48,0%	9,6	$3,219 \times 10^{-11}$

O coeficiente de difusão do cátion Cr^{3+} em solução aquosa infinita a 25°C é, segundo Li & Gregory (1974), de $5,94 \times 10^{-10} m^2/s$, valor, conforme esperado, superior a todos os coeficientes de difusão no solo encontrados. Analisando os dados da Tabela 4.15, nota-se que os valores obtidos para o coeficiente de difusão no solo foram bastante similares para todos os ensaios analisados, sendo um pouco diferente apenas para o ensaio em que a concentração inicial foi menor. Vale observar que, segundo os dados apresentados na Tabela 4.14, esse foi o ensaio em que o coeficiente de determinação obtido foi menor, indicando uma menor qualidade do ajuste.

4.2.3.2. NÍQUEL

Silveira (2014) realizou menos ensaios de difusão com solução contaminante sintética de níquel do que o realizado para o cromo. Os resultados do ajuste aos dados do ensaio para as

três concentrações iniciais diferentes encontram-se apresentados no gráfico da Figura 4.10 e na Tabela 4.16.

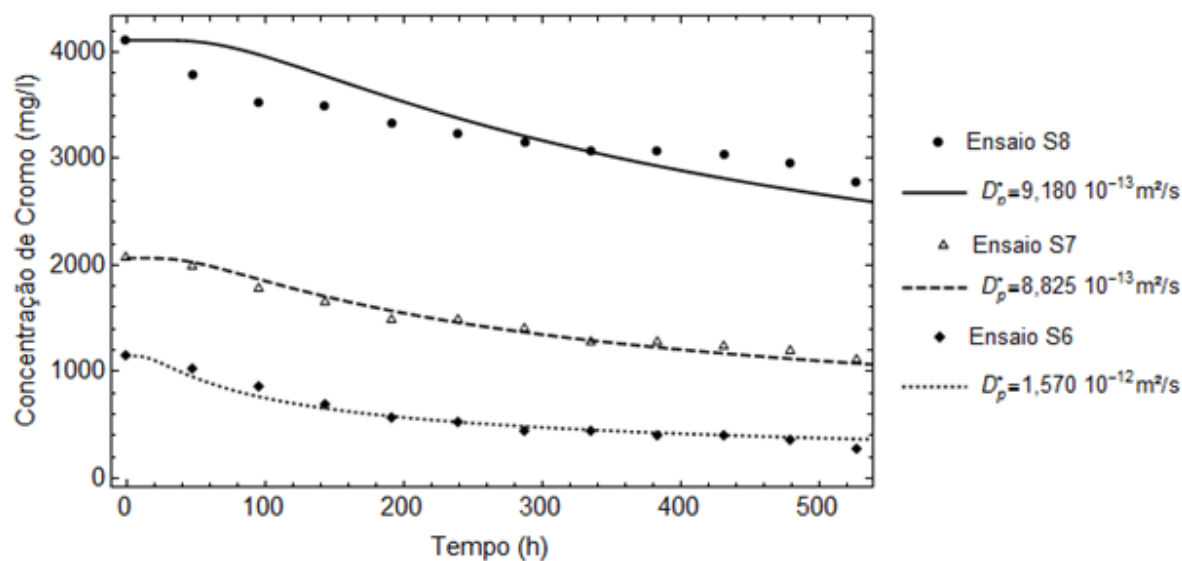


Figura 4.10 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Níquel de Silveira (2014).

Tabela 4.16 – Informações do ajuste da solução CCE a dados experimentais de Níquel de Silveira (2005).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D_p^* (m^2/s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2
S8	4112	$9,180 \times 10^{-13}$	0,0017	0,9953
S7	2064	$8,825 \times 10^{-13}$	0,0013	0,9988
S6	1146	$1,570 \times 10^{-12}$	0,0010	0,9942

Nos ajustes realizados aos resultados dos três ensaios, os valores do coeficiente de difusão com retardo foram próximos, assim como os valores do parâmetro “b”. Os coeficientes de determinação obtidos foram altos. Com os resultados de ensaios de caracterização e de sorção por equilíbrio em lote realizados por Silveira (2014), foi possível determinar o coeficiente de difusão no solo, que não inclui os efeitos do retardo por sorção conforme apresentado na Tabela 4.17.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão no solo encontram-se abaixo do limite superior estabelecido pelo coeficiente de difusão do cátion Ni^{2+} que é de $6,79 \times 10^{-10} m^2/s$ (LI & GREGORY, 1974). Além disso, os valores encontram-se próximos entre si e os

coeficientes para os ensaios S7 e S8 estão apenas ligeiramente fora do intervalo de ocorrência comum do coeficiente de difusão em solos. Conforme já observado, por se tratarem de ensaios realizados em amostras de solos compactados, valores próximos ao limite inferior eram esperados.

Tabela 4.17 – Estimativas dos coeficientes de difusão de Níquel no solo ensaiado por Silveira (2014).

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Coeficiente de Distribuição K_d (mg/l)	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)
S8	4112,2	1,38	48,0%	2,9	$8,500 \times 10^{-12}$
S7	2064,5	1,38	48,0%	2,9	$8,172 \times 10^{-12}$
S6	1145,6	1,38	48,0%	2,9	$1,454 \times 10^{-11}$

4.3. COMPARAÇÃO COM AS SOLUÇÕES EXISTENTES

Para verificar as diferenças existentes entre a solução da camada contaminada equivalente, proposta por essa dissertação, e outras existentes e aplicáveis na interpretação dos resultados dos ensaios de difusão pura pelo método do reservatório único para obtenção dos coeficientes de difusão, buscou-se aplicar as soluções apresentadas no item 2.2.3 aos resultados de variação da concentração na solução contaminante dos ensaios obtidos por Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014).

Ao longo dos próximos itens serão discutidas as dificuldades encontradas no ajuste, o código implementado no software Wolfram Mathematica® e os resultados encontrados para cada uma das outras soluções utilizadas no ajuste. Os resultados dos parâmetros ajustados considerando os dados dos ensaios realizados pelos autores encontram-se apresentados nas tabelas do Apêndice F.

Apesar das soluções terem sido implementadas em todos os resultados de ensaios disponíveis nos quais o ajuste foi possível, optou-se por, no corpo do texto, apresentar os resultados encontrados para os mesmos ensaios ajustados à solução da camada contaminada equivalente que foram analisados de forma mais detalhada ao longo do item 4.2. Essa opção visou facilitar a comparação dos resultados obtidos pela aplicação das diversas soluções. Exemplos dos códigos implementados que geraram os resultados apresentados para estes ensaios encontram-se disponíveis no Apêndice E.

4.3.1. AJUSTE À SOLUÇÃO DE OGATA & BANKS (1961)

Considerando a solução analítica apresentada por Ogata & Banks (1961), que é a solução mais conhecida e aplicada para os problemas envolvendo o transporte de contaminantes no solo, observa-se que sua aplicação aos casos em que apenas há fluxos difusivos toma a forma da Equação (2.36), apresentada no item 2.2.3.1. No entanto, o comportamento dessa solução quando se avalia a variação da concentração no reservatório, ou seja, na posição $x = 0$, é dado por:

$$\frac{c_w(x=0,t)}{c_o} = \operatorname{erfc}(0) \quad (4.17)$$

Sabendo que a função erro complementar (erfc) aplicada a zero assume o valor unitário, conclui-se que a aplicação da solução de Ogata & Banks descreve a concentração no reservatório ao longo do tempo como:

$$c_w(0,t) = c_o \quad (4.18)$$

Isso indica, portanto, que a concentração na solução contaminante é mantida constante ao longo do tempo. Esse comportamento encontra-se de acordo com as condições de contorno adotadas para o desenvolvimento da solução, mas, como podemos observar, não representa o caso do ensaio de difusão pura, em que a concentração no reservatório varia com o tempo. Desta forma, pode-se concluir que a solução de Ogata e Banks (1961) não é aplicável ao ensaio de difusão pura e não descreve adequadamente a variação no tempo e no espaço de concentração de contaminante observada.

4.3.2. AJUSTE À SOLUÇÃO DE ROWE ET AL. (2004)

Utilizando o Software Wolfram Mathematica®, a solução analítica sugerida por Rowe et al. (2004), descrita pela Equação (2.42) para a aplicação ao caso de fluxo unicamente difusivo, foi ajustada aos resultados de variação da concentração de contaminante no reservatório dos ensaios reais realizados por Gurjão (2005) e Silveira (2014).

Destaca-se que a formulação pressupõe o conhecimento do fator linear de retardo (R) e, conseqüentemente, do coeficiente de distribuição (K_d). Como resultados de ensaios de equilíbrio em lote para determinação da isoterma de sorção linear foram apresentados apenas por Gurjão (2005) e Silveira (2014) para os solos ensaiados, os valores do coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) a partir da solução de Rowe et al. (2004) foram determinados apenas para os ensaios desses autores.

Vale observar que a Equação (2.42) apresenta-se indefinida para o instante inicial, onde $t = 0$, uma vez que o denominador de um de seus termos assume valor nulo. Para permitir o ajuste, portanto, o ponto inicial não poderá ser considerado caso deseje-se determinar a variação da concentração no espaço.

Para análise do comportamento da concentração no reservatório, no entanto, considerando a posição $x = 0$, o termo com denominador nulo desaparece e a Equação (2.42) toma a seguinte forma:

$$\frac{c_w(x=0,t)}{c_0} = \exp\left(\frac{D_p^* t (n.R)^2}{H_f^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(n.R)\sqrt{t}}{H_f \sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}\right) \quad (4.19)$$

4.3.2.1. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

O ajuste da solução proposta por Rowe et al. (2004) aos dados de evolução da concentração de cobre na solução contaminante presente no reservatório dos ensaios realizados por Gurjão (2005) com a amostra de solo argiloso não laterítico (NG') resultou nas curvas apresentada na Figura 4.1.

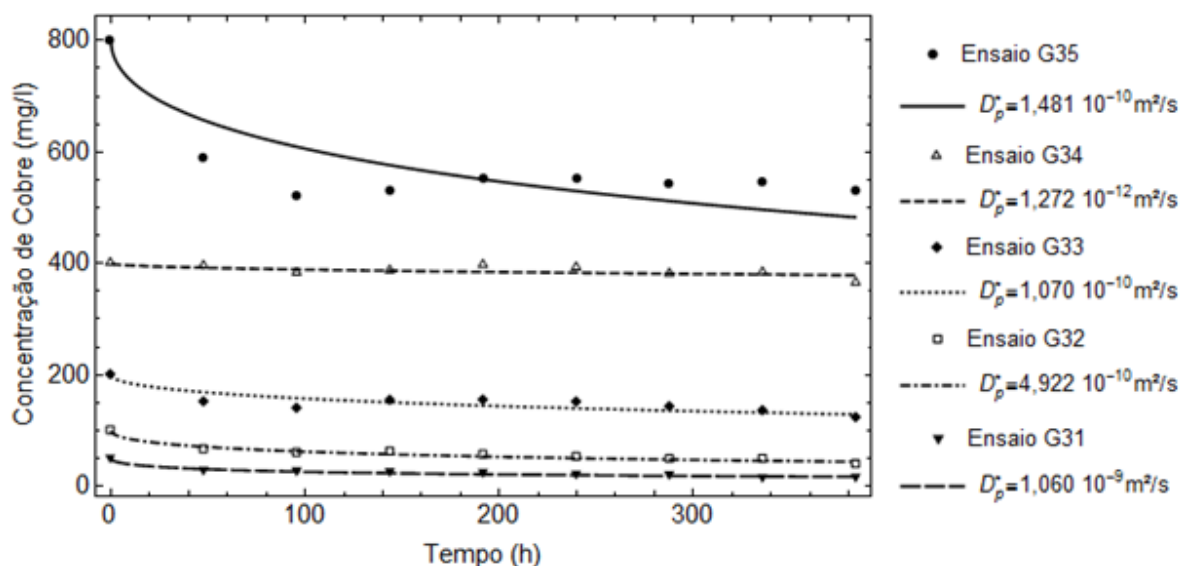


Figura 4.11 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos por este ajuste com os que consideraram a solução da camada contaminada equivalente, apresentada nesta dissertação, as

principais informações obtidas a partir do ajuste à solução da camada contaminada equivalente (CCE) expostas no item 4.2.2.1 foram sumarizadas e apresentadas na Tabela 4.18 juntamente com as informações obtidas a partir do ajuste dos mesmos dados à solução de Rowe et al. (2004).

Tabela 4.18 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Cobre de Gurjão (2005).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)
G35	800	0,9703	0,9915	$8,188 \times 10^{-12}$	$1,266 \times 10^{-9}$	0,011	1,727
G34	400	0,9996	0,9996	$2,419 \times 10^{-12}$	$1,087 \times 10^{-11}$	0,003	0,015
G33	200	0,9799	0,9942	$1,016 \times 10^{-11}$	$9,141 \times 10^{-10}$	0,014	1,247
G32	100	0,9836	0,9959	$1,236 \times 10^{-11}$	$4,207 \times 10^{-9}$	0,017	5,739
G31	50	0,9852	0,9925	$2,123 \times 10^{-11}$	$9,058 \times 10^{-9}$	0,029	12,358

Apesar dos coeficientes de determinação (r^2) obtidos indicarem que a solução de Rowe et al. (2004) ajustou-se melhor aos dados experimentais, ao estender-se a análise aos coeficientes de difusão no solo obtidos, observa-se que, para quase todas as concentrações iniciais consideradas, os valores encontrados para essa solução foram maiores que o limite máximo possível, delimitado pelo coeficiente de difusão em solução aquosa livre a 25°C do cátion Cu^{2+} que é de $7,33 \times 10^{-10} m^2/s$. Por essa razão, os valores de tortuosidade aparente apresentaram, exceto para o ensaio G34, valores maiores que 1, mostrando que há certa inconsistência nos resultados. Os valores de coeficiente de difusão em solo para o ajuste à solução de Rowe et al. (2004) apresentaram, ao contrário do esperado, grande variação para ensaios que utilizaram o mesmo contaminante e o mesmo solo.

Avaliando, agora, a variação da concentração de zinco no reservatório dos ensaios utilizando amostras de solo arenoso laterítico (LA'), a curva de ajuste, os valores de coeficiente de difusão com retardo obtidos do ajuste e as observações de cada ensaio são apresentadas na Figura 4.12.

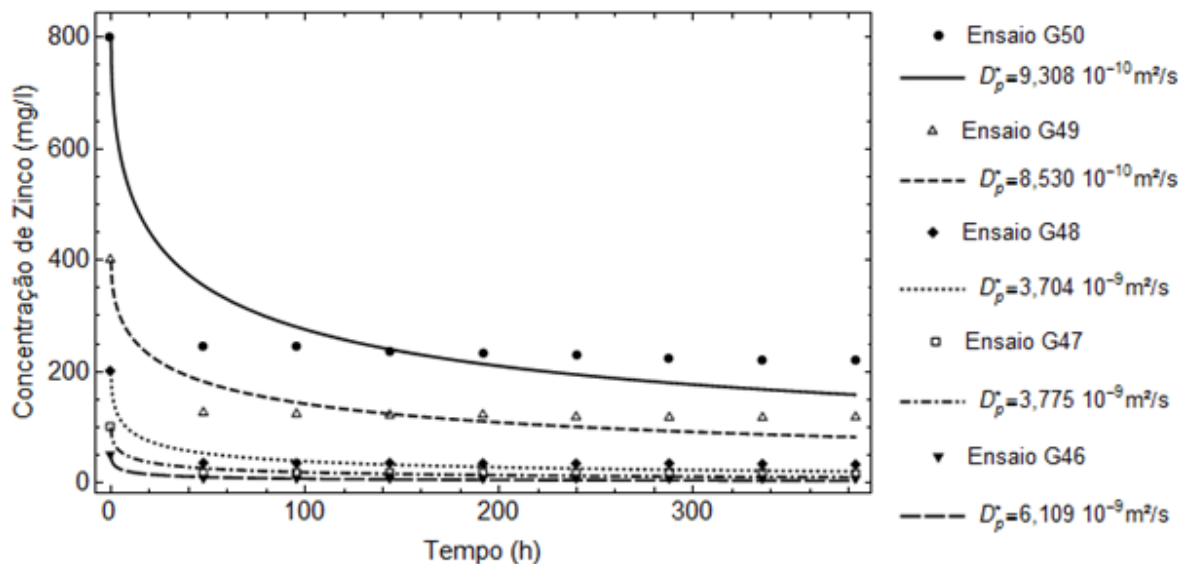


Figura 4.12 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).

Os resultados obtidos do ajuste são confrontados com os alcançados considerando a solução da camada contaminada equivalente na Tabela 4.19.

Diferentemente do observado nos ensaios anteriormente analisados, o coeficiente de determinação da curva obtida do ajuste à solução de Rowe et al. (2004) foi ainda menor do que o obtido pelo ajuste à solução da camada contaminada equivalente. Desta vez, os valores observados do coeficiente de difusão no solo ficaram bastante distantes do limite para o cátion Zn^{2+} de $7,15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 25°C e o fator de tortuosidade aparente chegou assumir valores maiores que 100 no caso do ensaio com a menor concentração inicial.

Tabela 4.19 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Zinco de Gurjão (2005).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)
G50	800	0,9651	0,9458	1,172E-10	1,501E-08	0,164	20,992
G49	400	0,9614	0,9423	1,097E-10	1,376E-08	0,153	19,238
G48	200	0,9806	0,9108	3,785E-10	5,973E-08	0,529	83,532
G47	100	0,9803	0,9080	3,853E-10	6,088E-08	0,539	85,141
G46	50	0,9863	0,9031	5,949E-10	9,851E-08	0,832	137,774

Vale observar que os fatores de tortuosidade aparente obtidos para o ajuste à solução da camada contaminada equivalente, apesar de menores que um, assumiram valores maiores que o esperado para solos compactados. Conforme visto no item 4.2.2.2, no entanto, considerando que pode ter havido precipitação de contaminante no reservatório para os ensaios considerados, o ajuste para determinação de uma nova concentração inicial leva a valores menores e próximos do esperado conforme pode ser visualizado na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Estimativas da tortuosidade aparente do solo ensaiado por Gurjão (2005) com Zinco a partir de ajuste à solução CCE com concentração inicial estimada.

Identificação do Ensaio	Concentração Inicial Estimada – C_0 est. (mg/l)	Tortuosidade Aparente – τ_a
G50	241	0,019
G49	122	0,007
G48	34	0,008
G47	17	0,009
G46	7	0,009

4.3.2.2. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014)

As curvas obtidas a partir do ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados dos ensaios realizados por Silveira (2014) utilizando como contaminante a solução sintética de cromo são apresentados na Figura 4.13.

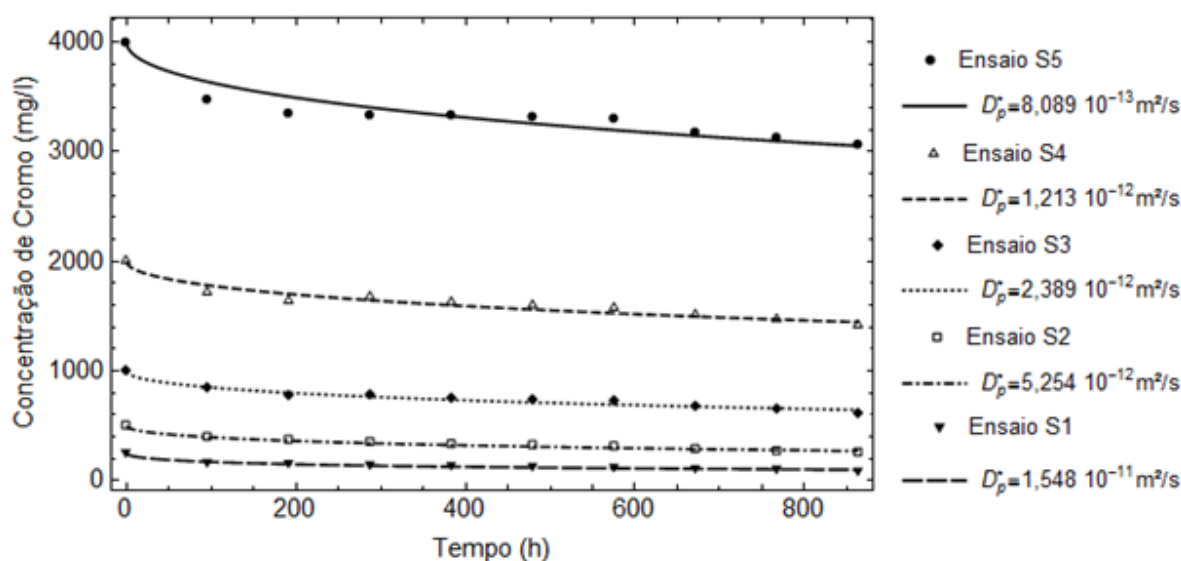


Figura 4.13 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Cromo de Silveira (2014).

Nota-se, pela análise dos valores do coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) obtidos, que a variação deste parâmetro foi maior do que a esperada uma vez que, para todos os ensaios apresentados na Figura 4.13, foram utilizados o mesmo solo e a mesma solução variando-se apenas a concentração inicial. A partir da determinação dos coeficientes de difusão do cromo no solo estudado (D^*), foi possível comparar o comportamento deste parâmetro ao observado a partir do ajuste dos mesmos dados à solução da camada contaminada equivalente. De fato, os coeficiente de difusão no solo observados para o ajuste utilizando a solução de Rowe et al. (2004) apresentaram maior variação conforme pode ser observado na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Cromo de Silveira (2014).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)
S5	4000	0,9922	0,9993	1,138E-11	2,293E-11	0,019	0,039
S4	2000	0,9923	0,9993	1,273E-11	3,437E-11	0,021	0,058
S3	1000	0,9914	0,9992	1,819E-11	6,769E-11	0,031	0,114
S2	500	0,9920	0,9992	1,229E-11	1,489E-10	0,021	0,251
S1	250	0,9872	0,9963	3,219E-11	4,387E-10	0,054	0,739

Os valores dos coeficientes de difusão no solo obtidos pelo ajuste à solução de Rowe et al. (2004), além de variarem mais, foram sempre maiores que os obtidos pelo ajuste à solução da camada contaminada equivalente, levando a maiores tortuosidades aparentes que, em um dos ensaios, chega a ultrapassar o valor de 0,5, sendo, portanto, maior que os valores comumente encontrados para solos reais. O valor do coeficiente de difusão em solução livre (D_o) do cátion Cr^{3+} a 25 °C considerado para cálculo da tortuosidade aparente foi de $5,94 \times 10^{-10} m^2/s$.

Considerando, agora, o conjunto de resultados dos ensaios de difusão pura realizados por Silveira (2014) com a solução sintética de Níquel, o ajuste realizado adotando a solução de Rowe et al. (2004) resulta nas curvas apresentados na Figura 4.14.

Com os parâmetros n , ρ_d e K_d determinados por Silveira (2014) para o solo ensaiado e apresentados juntamente com as demais características do ensaio no Apêndice A, pode-se determinar os coeficientes de difusão no solo (D^*) a partir dos coeficientes de difusão com retardo (D_p^*) para cada um dos ensaios. Os resultados são apresentados na Tabela 4.22

juntamente com os valores obtidos para o coeficiente de determinação e tortuosidade aparente incluindo, ainda, os resultados obtidos a partir do ajuste dos mesmos dados à solução da camada contaminada equivalente.

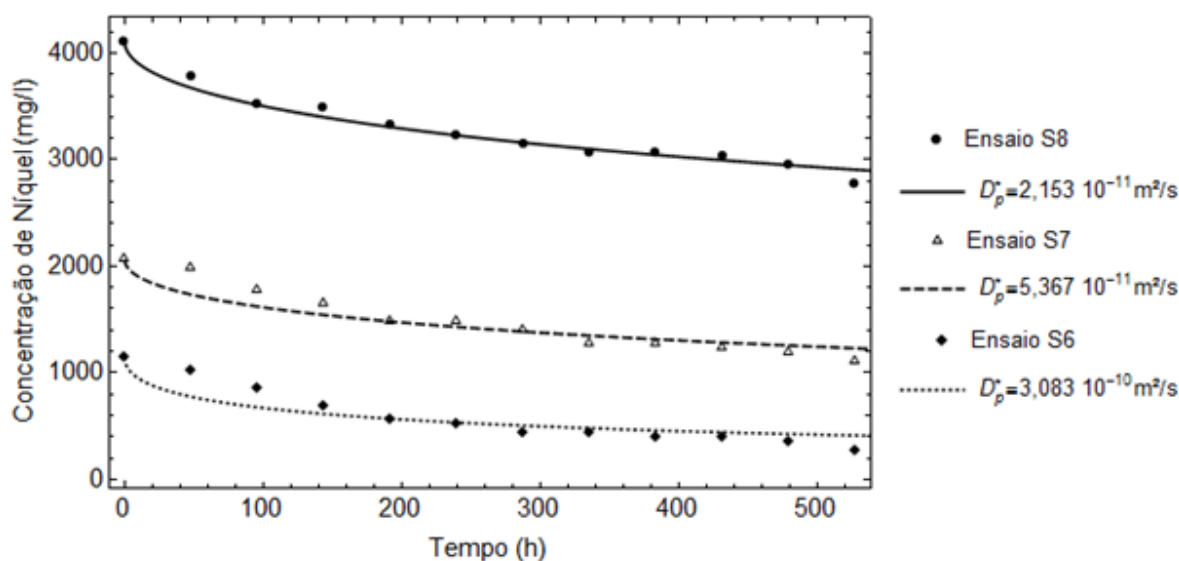


Figura 4.14 – Ajuste da solução de Rowe et al. (2004) aos resultados de Níquel de Silveira (2014).

Tabela 4.22 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Rowe et al. (2004) aos dados de Níquel de Silveira (2014).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)	Solução CCE	Rowe et al. (2004)
S8	4112,24	0,9953	0,9997	8,500E-12	6,104E-10	0,013	0,899
S7	2064,51	0,9988	0,9945	8,172E-12	1,521E-09	0,012	2,240
S6	1145,57	0,9942	0,9633	1,454E-11	8,737E-09	0,021	12,867

Mais uma vez, apesar dos maiores coeficientes de determinação obtidos para o ajuste à solução de Rowe et al. (2004), os valores obtido para os coeficientes de difusão no solo situaram muito próximos ou acima do limite superior máximo delimitado pelo coeficiente de difusão de Zn^{2+} em solução aquosa livre a 25°C que, segundo Li & Gregory (1974) é de $6,79 \cdot 10^{-10} m^2/s$ levando a tortuosidades aparente inconsistentes.

Vale lembrar que, dentre as condições de contorno adotadas por Rowe et al. (2004), encontra-se a que considera o solo pelo qual ocorre o transporte de contaminantes como sendo um meio infinito. Sabe-se, no entanto, que essa consideração não é razoável para ensaios de difusão pura nos quais é bastante provável que a pluma de contaminação atinja, inclusive, a base da amostra. Desta forma, a solução apresentada por Rowe et al. (2004) e utilizada nesta dissertação para ajuste a dados de ensaios reais não representa o fenômeno de transporte de contaminantes observado no ensaio de difusão pura pelo método do reservatório único. Desta forma, a aplicação da referida solução para ajuste aos resultados de ensaios de difusão pura gera resultados errados e muitas vezes inconsistentes do coeficiente de difusão.

Considerando que a maioria dos resultados obtidos para o coeficiente de difusão no solo (D^*) a partir do ajuste à solução de Rowe et al. (2004) situou-se acima dos observados pela aplicação da solução da camada contaminada equivalente estando, muitas vezes, acima inclusive do coeficiente de difusão em solução livre, conclui-se que a utilização desses parâmetros para projetos de *liners* poderá representar um incremento desnecessário da espessura do *liner* e do volume de solo utilizado.

4.3.3. CRANK

A solução proposta por Crank (1975), assim como a de Rowe et al. (2004), pressupõe o conhecimento do coeficiente de distribuição (K_d) obtido a partir da isoterma de sorção linear. Por essa razão, não foi possível aplicar esses resultados aos resultados dos ensaios realizados por Boscov (1997).

Essa solução, apresentada na Equação (2.46), assim como a solução da camada contaminada equivalente, é obtida por meio de aplicação de uma série numérica. A aplicação da série, no entanto, não é obtida de forma trivial uma vez que requer o conhecimento prévio das raízes reais não positivas da Equação (2.48), que é uma aplicação da função tangente e, portanto, não apresenta continuidade no domínio considerado. Desta forma, para permitir a aplicação da solução de Crank (1975) aos resultados dos ensaios considerados nessa dissertação, foi necessária a importação ao software *Mathemática*® de um algoritmo implementado através da função “*RootSearch*” que, a partir de aproximações numéricas, busca as raízes de uma função presentes em um intervalo. Como a função implementada passa a perder precisão na determinação das raízes quando considerados intervalos de busca muito grandes, o número de termos considerados na série limitou-se ao número de raízes encontradas adotando-se intervalos razoáveis.

Os resultados dos ajustes realizados aos dados dos ensaios de Gurjão (2005) e Silveira (2014) encontram-se apresentados, separados por autor, nos próximos itens.

4.3.3.1. ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

Os ajustes dos resultados obtidos por Gurjão (2005) nos ensaios em que a solução contaminante utilizada foi o cloreto de cobre à solução proposta por Crank (1975) encontram-se representados graficamente na Figura 4.15.

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão com retardo e apresentados na Figura 4.15 são muito similares aos obtidos para o ajuste dos mesmos dados à solução de Rowe et al. (2004). Houve, portanto, grande variação entre os coeficientes obtidos para diferentes ensaios. O coeficiente de difusão no solo (D^*), o coeficiente de determinação (r^2) e a tortuosidade aparente encontradas pelo ajuste da variação de concentração de cobre à solução de Crank (1975) são apresentadas, juntamente com os mesmos parâmetros encontrados pelo ajuste à solução da camada contaminada equivalente, na Tabela 4.23.

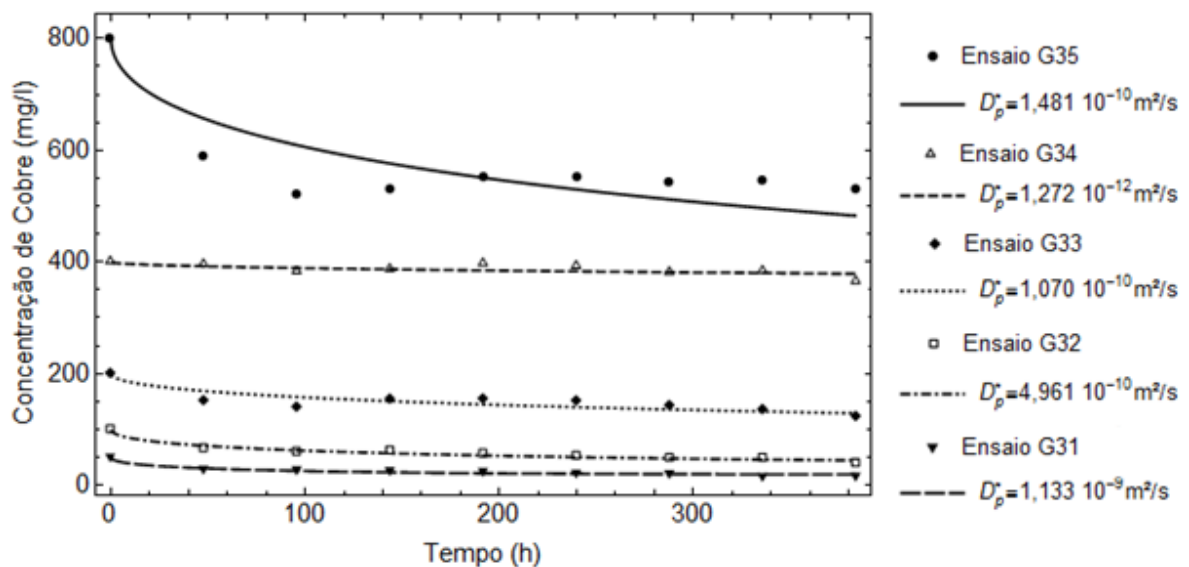


Figura 4.15 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Cobre de Gurjão (2005).

Comparando os valores da Tabela 4.23 com os da Tabela 4.18, verifica-se que tanto os valores do coeficiente de difusão no solo, e conseqüentemente a tortuosidade, como os coeficientes de determinação obtidos pelas soluções de Rowe et al. (2004) e Crank (1975)

assumem valores muito próximos. Apenas os resultados dos ajustes aos dados do ensaio G31 apresentaram alguma variação.

Tabela 4.23 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Cobre de Gurjão (2005).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_o (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)
G35	800	0,9703	0,9933	8,188E-12	1,266E-09	0,011	1,727
G34	400	0,9996	0,9996	2,419E-12	1,087E-11	0,003	0,015
G33	200	0,9799	0,9953	1,016E-11	9,141E-10	0,014	1,247
G32	100	0,9836	0,9970	1,236E-11	4,240E-09	0,017	5,785
G31	50	0,9852	0,9920	2,123E-11	9,683E-09	0,029	13,211

Desta forma, as conclusões são as mesmas no que se refere à extrapolação do valor máximo possível para o coeficiente de difusão do cobre no solo, gerando valores de tortuosidade aparente maiores que um.

Ao considerarmos a variação da concentração de zinco na solução contaminante dos ensaios realizados por Gurjão (2005) em amostras de solo arenoso laterítico, no entanto, verifica-se certa diferenciação nos parâmetros encontrados pelo ajuste à solução de Crank (1975) e a solução de Rowe et al.(2004), conforme pode-se observar pela comparação da Figura 4.16, apresentada a seguir, com a Figura 4.12.

As comparações do coeficiente de difusão no solo, do coeficiente de determinação e da tortuosidade aparente são apresentados na Tabela 4.24.

Os valores de coeficiente de difusão no solo obtidos pelo ajuste à solução de Crank (1975) foram os que apresentaram os maiores valores e, portanto, os que mais extrapolaram o limite superior do coeficiente de difusão do zinco em soluções infinita.

Considerando a possibilidade de que houve precipitação de zinco ao longo dos ensaios de difusão, a grande variação nos valores do coeficiente de difusão no solo obtido para as três soluções ajustadas poderia ser explicada pela divergência existente entre o comportamento observado no ensaio e o preconizado nos modelos.

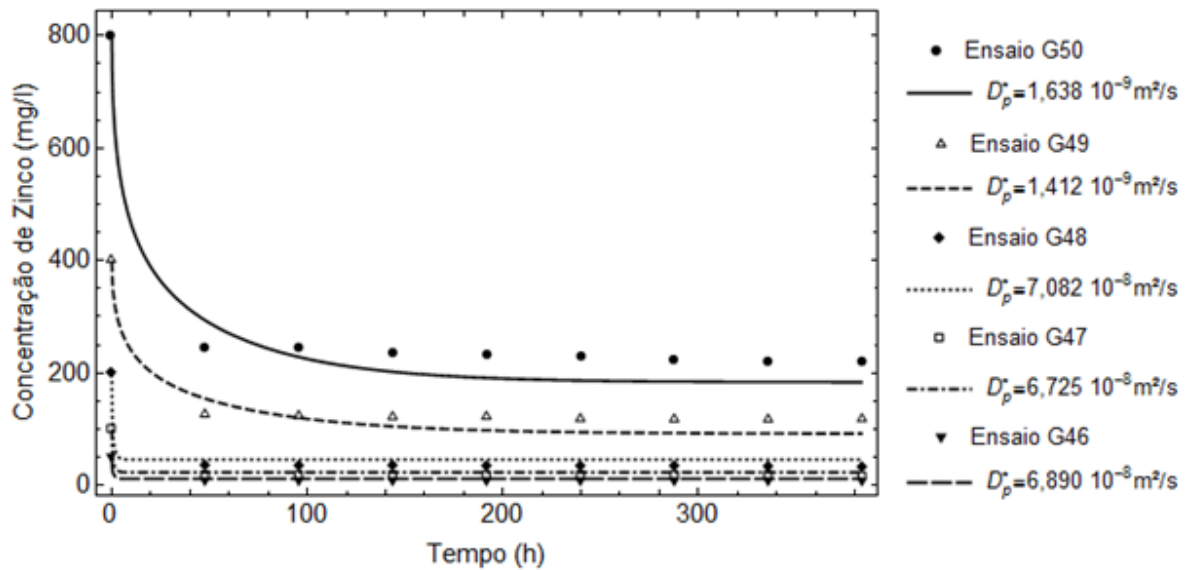


Figura 4.16 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Zinco de Gurjão (2005).

Tabela 4.24 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Zinco de Gurjão (2005).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)
G50	800	0,9651	0,9893	1,172E-10	2,642E-08	0,164	36,945
G49	400	0,9614	0,9859	1,097E-10	2,288E-08	0,153	31,996
G48	200	0,9806	0,9753	3,785E-10	1,142E-06	0,529	1597,179
G47	100	0,9803	0,9742	3,853E-10	1,084E-06	0,539	1516,642
G46	50	0,9863	0,9378	5,949E-10	1,111E-06	0,832	1553,947

4.3.3.2. ENSAIOS DE SILVEIRA (2014)

As curvas que representam a solução de Crank (1975) ajustada aos resultados dos ensaios de Silveira (2014), nos quais a solução contaminante utilizada era a solução sintética de cromo, são apresentadas na Figura 4.17.

Novamente, o conhecimento do coeficiente de distribuição (K_d) do solo ensaiado, juntamente com a massa específica aparente seca e a porosidade, permitiram a determinação do fator de retardo (R) e do coeficiente de difusão no solo (D^*) que é comparado com o obtido pelo ajuste à solução da camada contaminada equivalente na Tabela 4.25.

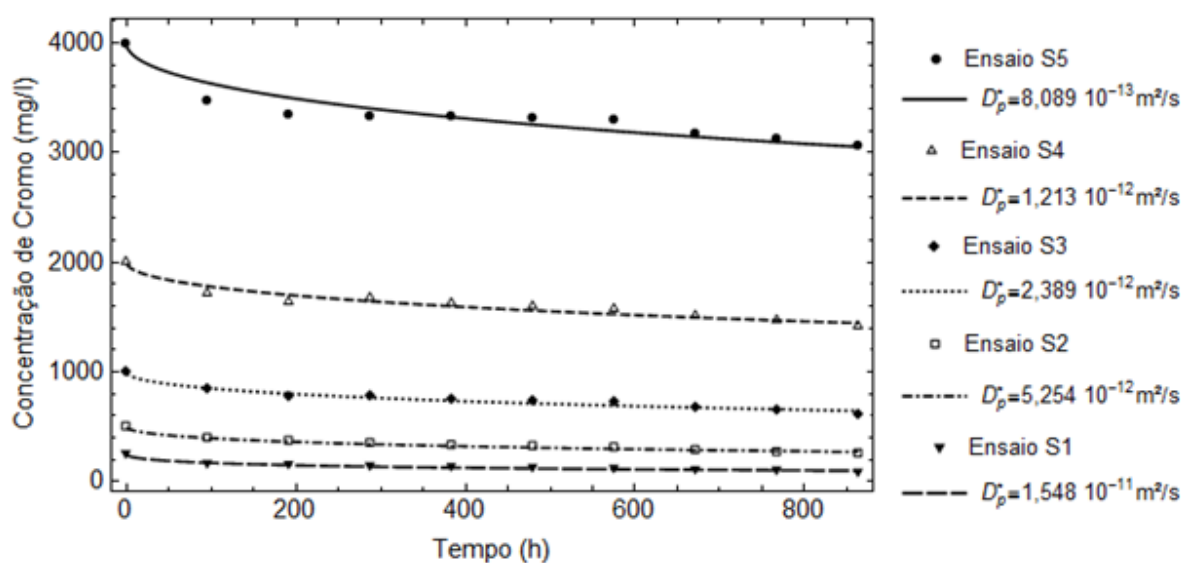


Figura 4.17 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Cromo de Silveira (2015).

Tabela 4.25 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Cromo de Silveira (2014).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Coeficiente de Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)
S5	4000	0,9922	0,9994	1,138E-11	2,293E-11	0,019	0,039
S4	2000	0,9923	0,9994	1,273E-11	3,437E-11	0,021	0,058
S3	1000	0,9914	0,9993	1,819E-11	6,769E-11	0,031	0,114
S2	500	0,9920	0,9993	1,229E-11	1,489E-10	0,021	0,251
S1	250	0,9872	0,9974	3,219E-11	4,387E-10	0,054	0,739

Mais uma vez, a comparação dos valores da Tabela 4.25 e da Tabela 4.21 permitem perceber que coeficientes de difusão no solo (D^*) e as tortuosidades aparentes encontradas foram praticamente idênticos tanto para o ajuste à solução de Crank (1975) como para o da solução de Rowe et al. (2004). Para o caso específico da avaliação dos ensaios de cromo realizados por Silveira (2014), os resultados não diferiram tanto dos encontrados com a solução da camada contaminada equivalente e a tortuosidade aparente situou-se abaixo de um.

Para os ajustes da solução de Crank (1975) aos dados dos ensaios cujo contaminante era o níquel, os valores de coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) e coeficiente de difusão no solo (D^*) apresentaram valores novamente muito próximos aos obtidos ao ajuste à solução de Rowe et al. (2004) e mais afastados aos obtidos pela solução da camada contaminada equivalente conforme pode ser observado na Figura 4.18 e na Tabela 4.26.

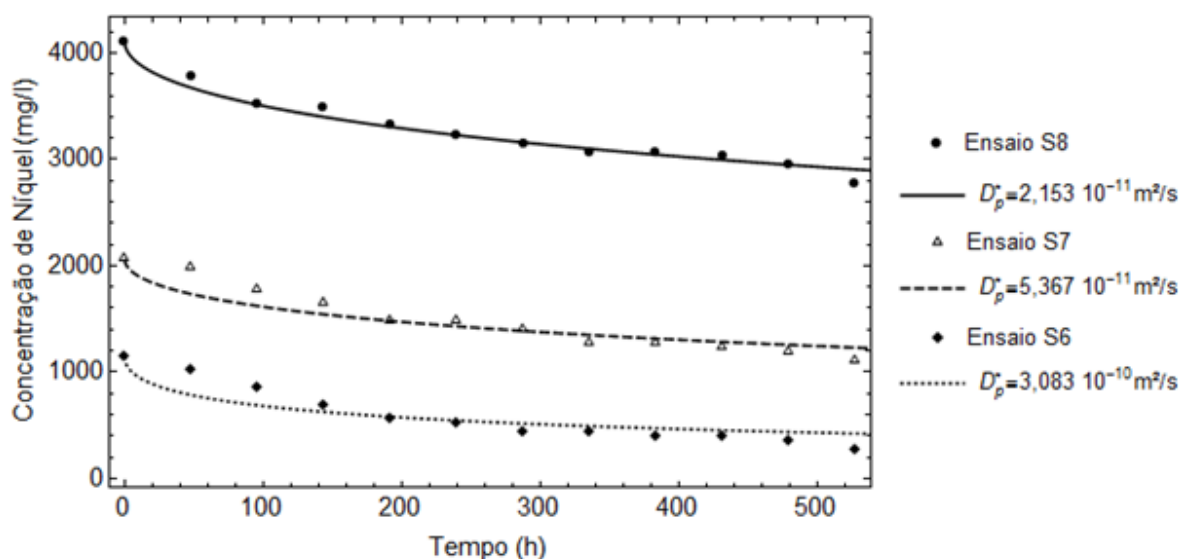


Figura 4.18 – Ajuste da solução de Crank (1975) aos resultados de Níquel de Silveira (2014).

Tabela 4.26 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução CCE e da de Crank (1975) aos dados de Níquel de Silveira (2014).

Id. Ensaio	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Determinação r^2		Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)		Tortuosidade Aparente τ_a	
		Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)	Solução CCE	Crank (1975)
S8	4112,24	0,9953	0,9997	8,500E-12	6,104E-10	0,013	0,899
S7	2064,51	0,9988	0,9954	8,172E-12	1,521E-09	0,012	2,240
S6	1145,57	0,9942	0,9667	1,454E-11	8,119E-09	0,021	11,957

Os valores da tortuosidade aparente excedeu a unidade nos ajustes realizados aos resultados dos ensaios S6 e S7 e ficou mais próximo de um do que o esperado para o ensaio S8.

De forma geral, então, pela comparação dos resultados obtidos nos ajustes apresentados neste item com os presentes no item 4.3.2, observa-se que, na maior parte dos casos, os

valores dos coeficientes de difusão no solo ficaram extremamente próximos para ajuste das soluções de Rowe et al.(2004) e Crank (1975) aos mesmos resultados, mas ambos apresentam um número importante de valores ultrapassando o limite máximo definido pelo coeficiente de difusão em solução aquosa livre.

4.4. ANÁLISE PARAMÉTRICA

Buscou-se realizar a análise paramétrica aqui apresentada utilizando os valores de ocorrência comum de cada um dos parâmetros que influenciam o transporte de contaminantes seguindo a solução da camada contaminada equivalente que está representada na Equação (4.16). A referida equação permite obter, conhecidos todos os parâmetros do solo e do transporte de contaminantes, a variação da concentração no tempo e no espaço de um contaminante dissolvido, respeitando as condições do ensaio de difusão pura com reservatório único e com sorção linear.

Para ilustrar de que forma essa variação ocorre, bem como traçar considerações acerca dos fatores de interesse correlacionados ao uso da nova formulação, consideraremos um ensaio de difusão pura hipotético realizado em uma amostra com espessura (L) de 5 cm de solo argiloso compactado com porosidade (n) de 0,4 e massa específica aparente seca (ρ_d) de 1,4 g/cm³ sob a qual é colocada certa solução contaminante cuja altura pode ser representada por uma espessura equivalente de solo contaminado (b).

A princípio, a menos que seja especificado, o coeficiente de difusão da pluma de contaminação (D_p^*), também referenciado como coeficiente de difusão com retardo, foi considerado igual a 10⁻¹⁰ m²/s. Esse valor foi escolhido por ser o ponto médio do intervalo de ocorrência comum desse parâmetro em solos segundo Shackelford (2014) e essa escolha condicionou a adoção da espessura equivalente de solo contaminado (b) como sendo igual a 1 cm. Uma espessura de solo equivalente de 1 mm, que estaria em conformidade com o observado nos ajustes realizados no item 4.2, aplicada à um ensaio com solo com coeficiente de difusão de 10⁻¹⁰ m²/s resultaria em variações muito rápidas da concentração de contaminante na solução e dificultaria a diferenciação do comportamento da difusão com a variação das características do ensaio.

Nas análises em que a variação da concentração ao longo do solo foi avaliada em um tempo constante após o início do ensaio, considerou-se o tempo de 500 horas, que corresponde a pouco menos de 21 dias, tomado como tempo razoável para conclusão do

ensaio e seccionamento da amostra. O número de termos da série adotada no problema para a maioria das análises foi igual a mil.

Na Figura 4.19, encontra-se apresentada a variação da concentração esperada ao longo do tempo na superfície do solo ($x = 0$), na metade da amostra ($x = b+L/2$) e na base da amostra ($x = b+L$) segundo a equação que descreve a solução da camada contaminada equivalente.

Para facilitar comparações e comentários, como pode ser observado, optou-se por considerar a concentração em termos relativos pelo fator adimensional “ c/c_0 ”. Nota-se que, conforme esperado, no instante inicial a concentração relativa (c/c_0) é igual a um no topo da amostra e zero para as outras duas posições, que são internas à amostra. Pode-se verificar que a pluma de contaminação alcança a metade da amostra em algum tempo próximo a 100 horas e chega à base da amostra após cerca de 400 horas do início do ensaio. O equilíbrio, com toda a amostra de solo apresentando a mesma concentração, é atingido em algum momento após mais de 3000 horas de ensaio.

O equilíbrio também se encontra representado na Figura 4.20, que apresenta a variação da concentração ao longo da amostra para tempos de ensaio de 10, 100, 1.000 e 10.000 horas. O equilíbrio seria atingido, portanto, em algum momento entre 1.000 e 10.000 horas.

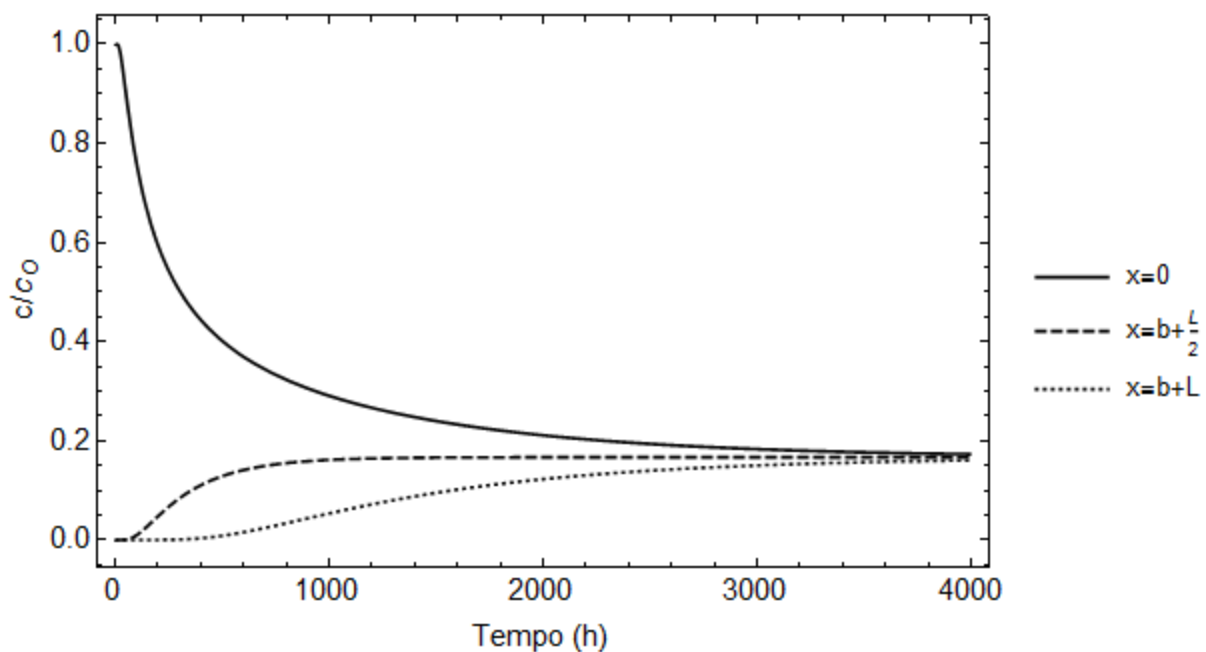


Figura 4.19 – Evolução das concentrações com o tempo no topo, no meio e na base da amostra pela solução CCE.

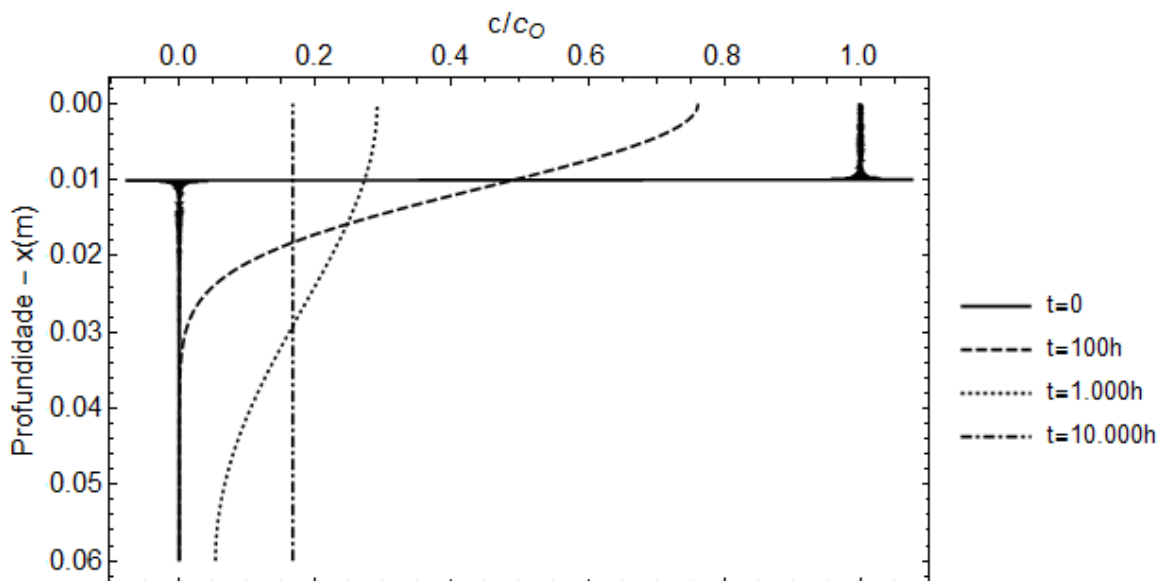


Figura 4.20 –Variação de concentrações ao longo da profundidade em diversos tempos de ensaio pela solução CCE.

Observa-se que, em conformidade com as condições iniciais do ensaio de difusão pura, no instante inicial, a concentração relativa é igual a um ao longo do solo contaminado equivalente à solução, que apresenta espessura de 0,01 metros, e zero na amostra ($0,01\text{m} < x < 0,06\text{m}$). Com o passar do tempo, tendendo ao equilíbrio representado pelo tempo igual a 10.00 horas, a concentração no solo contaminado equivalente diminui de forma gradativa enquanto a concentração na amostra aumenta.

A Figura 4.19 e a Figura 4.20 representam, portanto, o comportamento esperado para o ensaio de difusão com as características descritas. Nos próximos itens, observaremos como o resultado deve variar caso os valores de cada um dos parâmetros considerados na formulação variem dentro de seu intervalo de ocorrência real.

4.5. EFEITO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM RETARDO

Para solos nos quais um determinado contaminante não sofre retardo por sorção, o coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) assume o mesmo valor do coeficiente de difusão no solo (D^*) e, portanto, deve apresentar intervalo de variação real, segundo Shackelford (2014), indo de 10^{-11} a 10^{-9} m^2/s .

Vale destacar que, na solução proposta por essa dissertação, o retardo atua de forma a diminuir o coeficiente de difusão e, portanto, a análise realizada neste item engloba tanto a variação da própria difusão como do efeito da sorção. Ponderando, agora, que o valor máximo

do intervalo de ocorrência mais comum do coeficiente de distribuição (K_d) segundo Boscov (2008) é de cerca de 100 ml/g, considerando o solo hipotético com porosidade de 0,4 e massa específica aparente seca igual a 1,4 g/cm³, o fator de retardo máximo no referido solo poderá chegar a 350 e, conseqüentemente, o limite mínimo do coeficiente D_p^* deve chegar à cerca de 10^{-14} m²/s.

Considerando solos com coeficiente de difusão com retardo variando no intervalo de 10^{-14} a 10^{-9} m²/s, a variação, ao longo do tempo, da concentração da solução contaminante avaliada no reservatório deverá apresentar a variação representada no gráfico da Figura 4.21.

Observa-se que, para períodos de ensaio de até 1000 horas, que equivale a cerca de 42 dias, o ensaio com as características hipotéticas consideradas permite a diferenciação do comportamento da concentração para coeficientes de difusão com retardo variando de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s. Nesses casos, observa-se que, quanto maior esse coeficiente, mais rápida é a variação observada nas concentrações do reservatório. Para os demais valores, no entanto, que abrangem os casos em que deve existir retardo por sorção considerável, o tempo de ensaio não é suficiente para que as reduções de concentração sejam notadas.

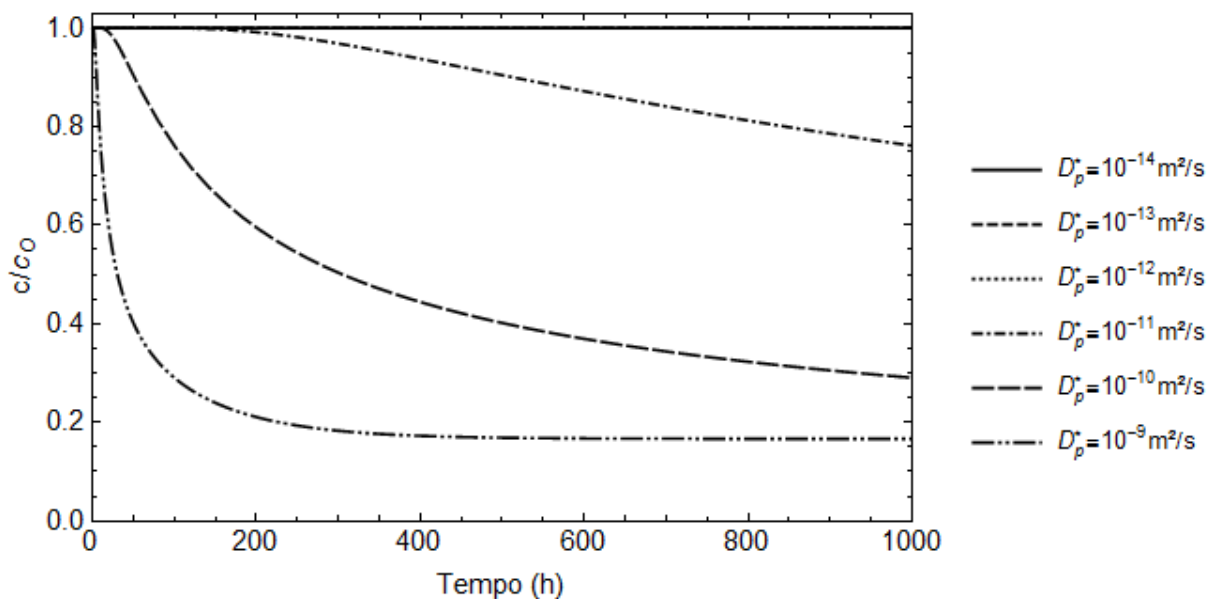


Figura 4.21 – Evolução das concentrações no topo da amostra até o tempo de 1.000 h, variando-se D_p^* , pela solução CCE.

Na Figura 4.22, para comparação, é apresentado gráfico considerando tempo de ensaio de até 10.000 horas, que representaria um ensaio com mais de um ano de duração. Observa-se que, nesse período, seria possível diferenciar o comportamento para D_p^* de até 10^{-12} m²/s.

Como períodos dessa magnitude acabam por inviabilizar a realização do ensaio, sugere-se que, nos casos em que a sorção esperada seja elevada, outras configurações de ensaio, com alterações no volume da solução contaminante e na espessura de solo, sejam adotadas, de acordo com o que será apresentado mais a frente.

Ponderando que, para o período de 500 horas, a variação de concentrações no sistema acontece apenas para coeficientes de difusão da pluma superiores a 10^{-11} m²/s, a Figura 4.23 permite a análise da variação da concentração ao longo da profundidade considerando um ensaio com esse período de duração.

Observa-se que, para o caso em que se definiu D_p^* igual a 10^{-9} m²/s, o período de 500 horas foi suficiente para permitir o equilíbrio que resulta em uma concentração constante ao longo da profundidade. Por outro lado, no caso em que D_p^* assumiu valor de 10^{-11} m²/s, o mesmo tempo permitiu que a pluma de contaminação atingisse menos da metade da amostra de solo. É importante observar que, caso fosse possível, valores do coeficiente de difusão com retardo maiores que os apresentados na Figura 4.23 resultariam em variação com a profundidade idêntica à do caso em que D_p^* igual a 10^{-9} m²/s uma vez que o equilíbrio também já haveria ocorrido. Os resultados de variação da concentração com a profundidade desse ensaio, portanto, não permitiriam que se determinassem os valores reais do coeficiente de difusão para o solo ensaiado. Desta forma, pode ser desejado que o ensaio seja interrompido antes do equilíbrio para facilitar a diferenciação de comportamento de diferentes solos.

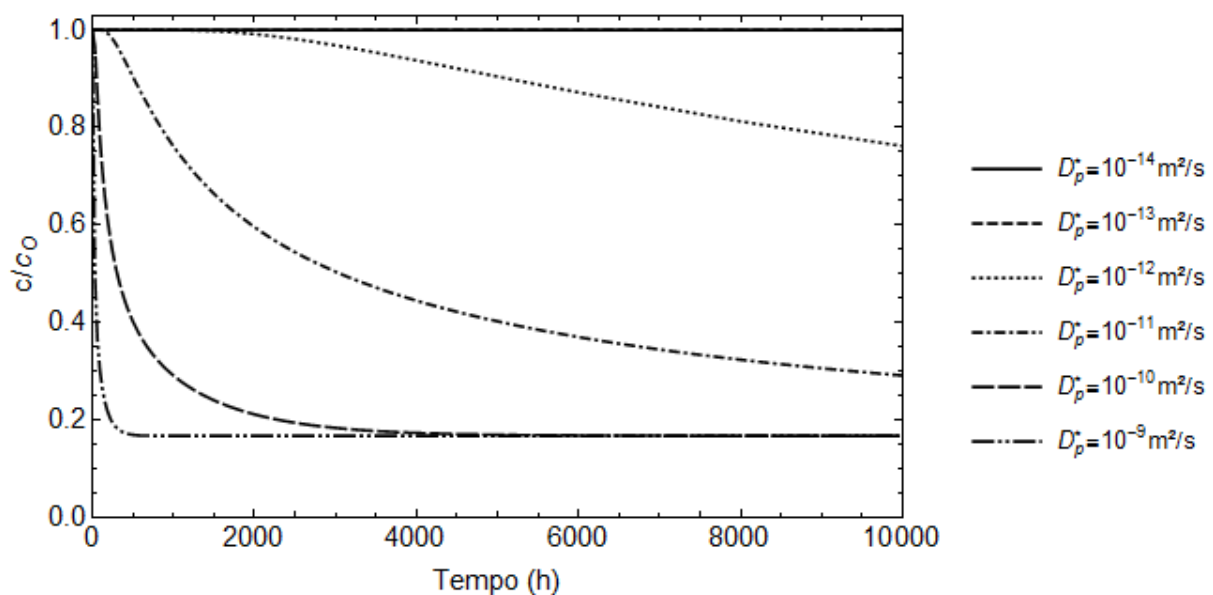


Figura 4.22 – Evolução das concentrações no topo da amostra até o tempo de 10.000 h, variando-se D_p^* pela solução CCE.

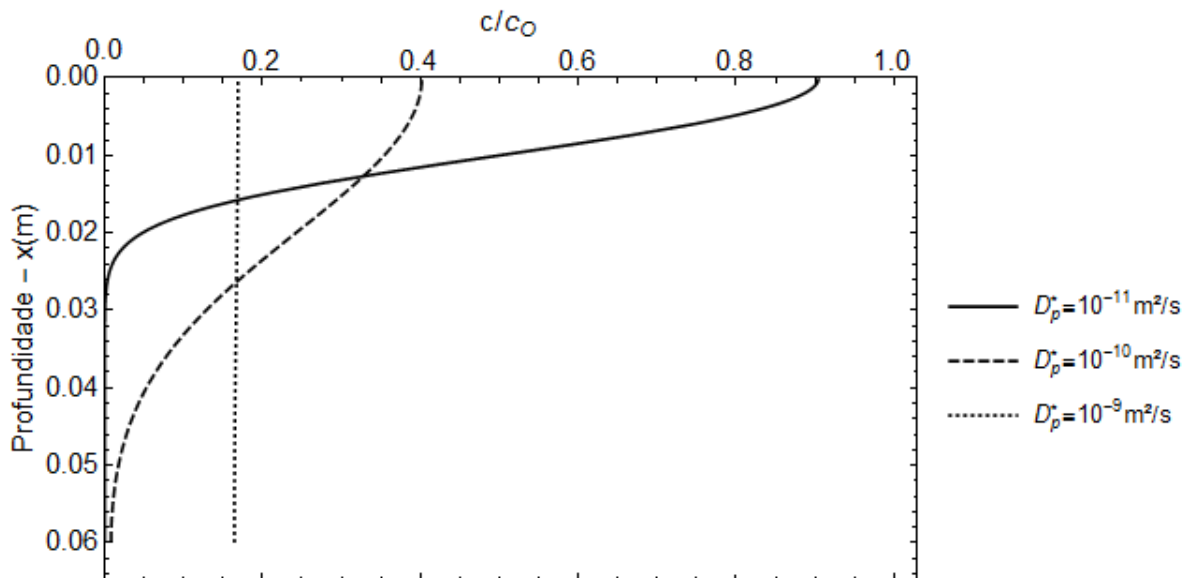


Figura 4.23 – Variação de concentrações ao longo da profundidade para diversos valores de D_p^* pela solução CCE ($t=500\text{h}$).

4.5.1. EFEITO DA ESPESSURA DE SOLO

Uma das principais características do ensaio que pode ser alterada, seja para permitir um melhor ajuste ou alterar o tempo de ensaio tornando-o exequível, é a espessura de solo. O comportamento da concentração de contaminante no reservatório do ensaio de difusão pura admitindo sua realização com solo mais e menos espessos é apresentada na Figura 4.24.

É possível notar que a variação da concentração nos tempos iniciais independe da espessura da amostra uma vez que o tempo não é suficiente para atingir a base impermeável em nenhuma das espessuras consideradas. Para os tempos maiores, observa-se que a concentração de equilíbrio do sistema diminui para maiores espessuras ao passo que o tempo para o atingimento do equilíbrio diminui. Esse comportamento era esperado e está relacionado ao volume do solo que pode ser ocupado por contaminante que é maior para espessuras maior caso os outros parâmetros sejam mantidos constantes.

Outro fenômeno interessante de ser observado é que o aumento da espessura de 1 a 1,5 cm gera uma redução da concentração de equilíbrio de cerca de 20%, passando de aproximadamente 0,5 para aproximadamente 0,4. Por outro lado, o incremento de 1,5 para 2 gera uma redução consideravelmente menor na concentração de equilíbrio.

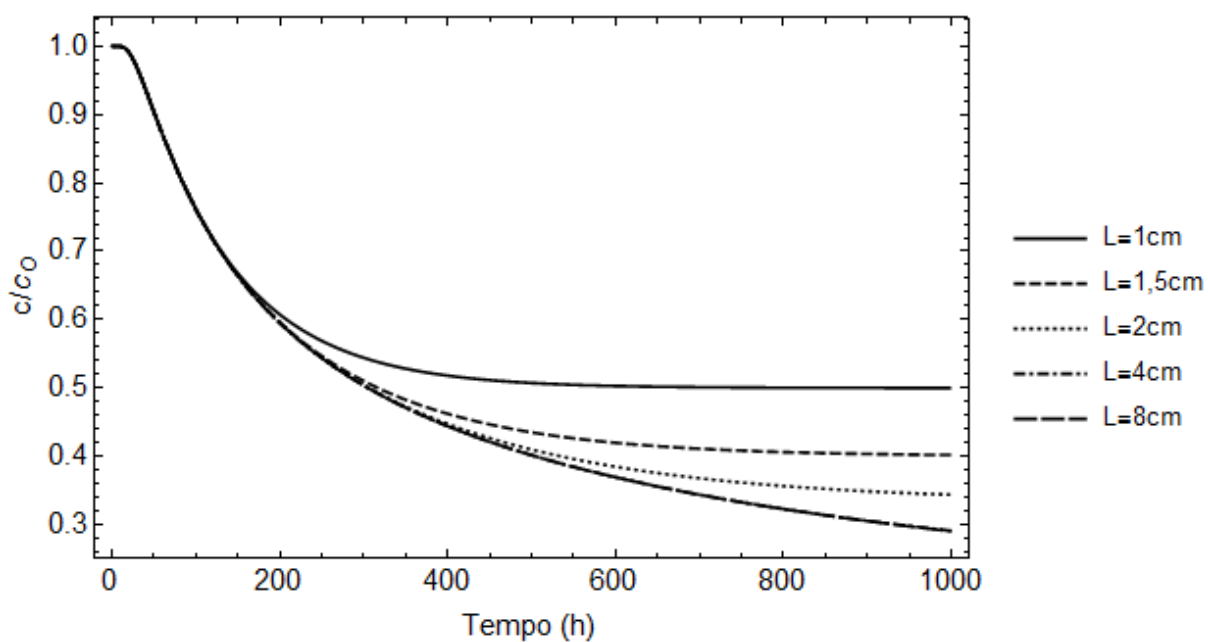


Figura 4.24 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se a espessura da amostra, pela solução CCE.

O comportamento da concentração no perfil da amostra de solo para cada espessura considerada, para o tempo de ensaio de 500 horas é apresentado na Figura 4.25.

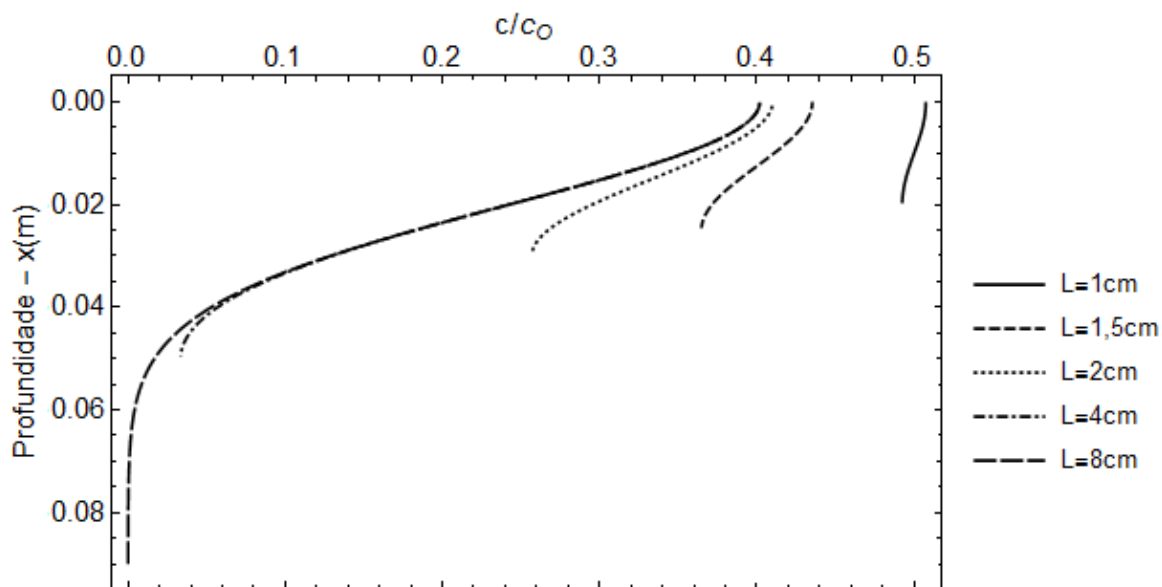


Figura 4.25 – Variação de concentrações ao longo da profundidade para diversas espessuras da amostra pela solução CCE (t=500h).

Observa-se que quanto menor a amostra, maiores são as concentrações para todas as profundidades do solo, conforme esperado, e, ainda, menor a amplitude de variação das concentrações na amostra. Observa-se, no entanto, que as amostras de 4 e 8 centímetros apresentam comportamento bastante similar, diferenciando-se apenas quando são consideradas concentrações próximas à base. Isso indica que é possível a realização de um ensaio com alta variação de concentrações ao longo da amostra para um determinado tempo sem que a amostra precise ser muito espessa.

4.5.2. EFEITO DO NÚMERO DE TERMOS NA SÉRIE

É útil tomar conhecimento do número de termos da série considerada na solução que são necessários para descrever o comportamento adequado do ensaio, mas sem que esforços computacionais desnecessários sejam dispensados. Para tanto, pode-se verificar o comportamento da solução ao descrever a variação da concentração no reservatório para diferentes valores do número de termos (m') na Figura 4.26.

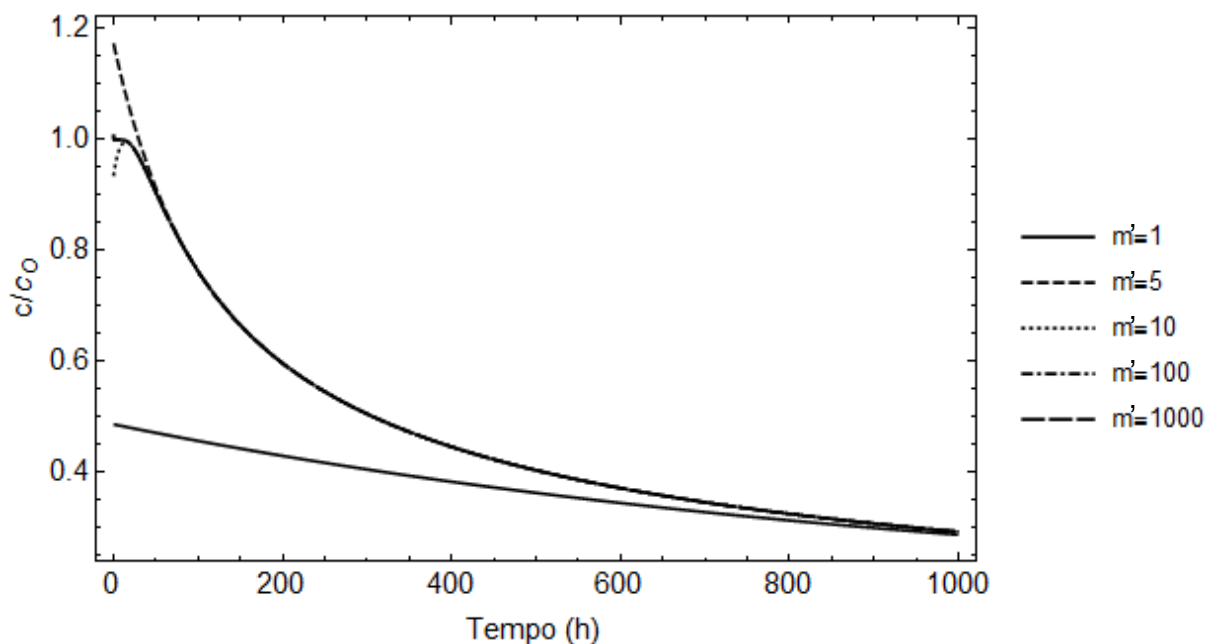


Figura 4.26 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se o número de termos da série da solução CCE.

Verifica-se que a aplicação da solução com um único termo apresenta comportamento muito diferente do esperado e, portanto, não representa o fenômeno observado no ensaio de difusão pura. Para valores do número de termos (m') iguais a 5 e 10, a curva observada se assemelha bastante à obtida considerando mais termos quando é avaliado seu comportamento em tempos maiores. Para períodos de ensaio pequenos, porém, é observada

uma divergência influenciando, inclusive, nos valores de concentração inicial que assumem valores relativos diferentes de um. Quando se considera a solução com uma série de cem e mil termos, as curvas são idênticas, levando em conta as características do ensaio hipotético e a escala de análise da Figura 4.26.

Já ao avaliar a variação da concentração com a profundidade, considerando um ensaio encerrado após 500 horas, apenas a solução considerando um único termo da série apresenta comportamento divergente das demais reforçando o comentário de que ela não representa o fenômeno de estudo. Aparentemente, para números de termos variando de cinco a mil, a solução encontrada é satisfatoriamente semelhante conforme pode ser observado na Figura 4.27.

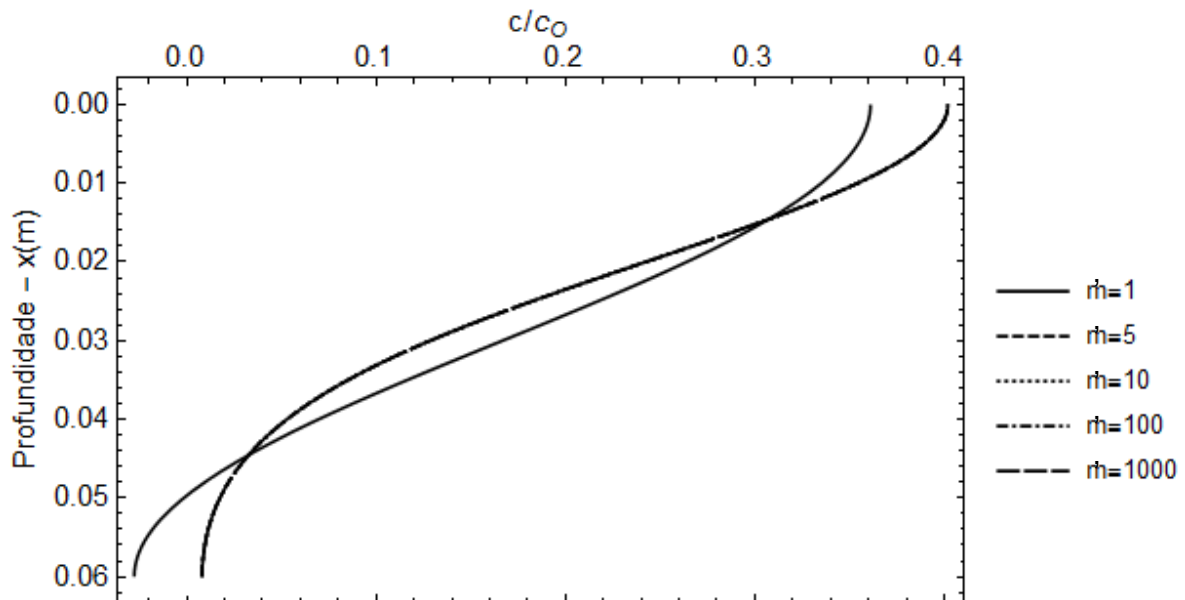


Figura 4.27 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes números de termos da série da solução CCE ($t=500h$).

Caso deseje-se avaliar, no entanto, a variação de concentração com a profundidade em instantes mais próximos do início do ensaio, contudo, o comportamento observado para a formulação variando-se o número de termos da série varia significativamente para todos os números de termos considerado, conforme vê-se na Figura 4.28.

Considerando o tempo inicial, além do comportamento da formulação que considera um único termo, as demais também apresentam valores que não refletem as condições iniciais do ensaio retornando, inclusive, valores de concentração negativos em algumas profundidades. Observa-se que a única solução que apresenta uma boa aproximação do comportamento do

ensaio é a que considera mil termos da série. Caso deseje-se reduzir os tempos de processamento das soluções aconselha-se, portanto, avaliar se o instante que se deseja analisar encontra-se suficientemente afastado do início do ensaio e adotar valores diferentes do número de termos a depender da análise que se deseja realizar.

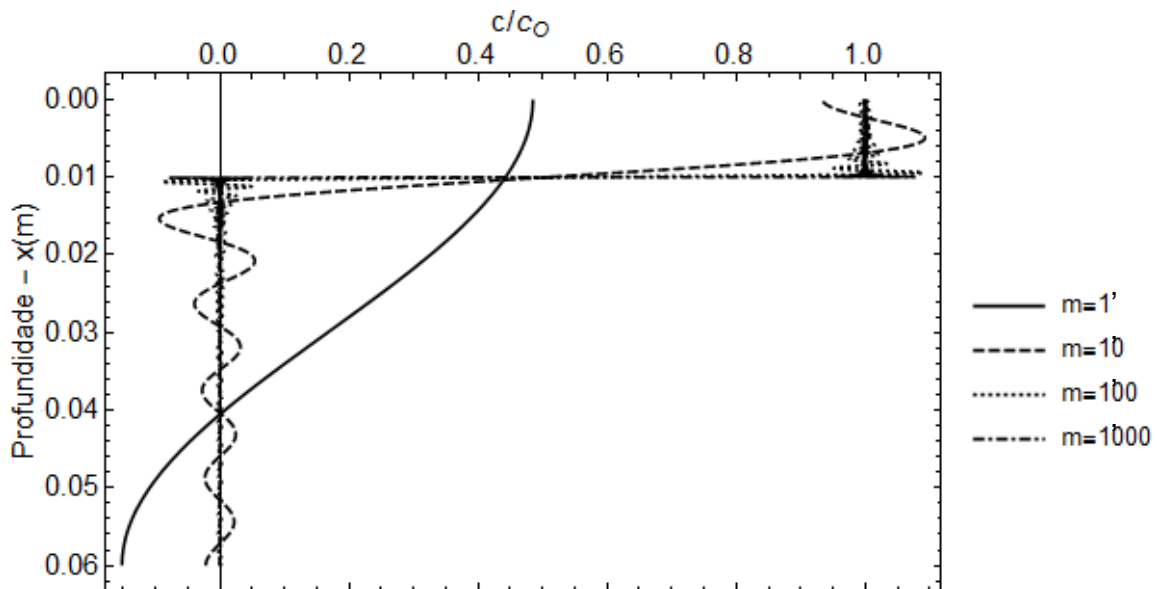


Figura 4.28 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes números de termos da série da solução CCE no instante inicial.

Ressalta-se, todavia, que a plotagem de um gráfico, por exemplo, considerando a solução com série de mil termos utilizando o software Wolfram Mathematica® leva apenas poucos segundos para ser realizada e não apresenta alterações significativas no tempo de processamento quando comparada a plotagem da solução que considera 100 termos.

4.5.3. EFEITO DA ESPESSURA EQUIVALENTE DE SOLO CONTAMINADO

Conforme verificado no item 4.1, a solução da camada contaminada equivalente apresentada por essa dissertação busca descrever o ensaio de difusão pura em reservatório único e, para permitir uma modelagem que considerasse em seu domínio tanto o solo como a solução contaminante presente no reservatório, utiliza-se do artifício de transformar a referida solução em uma determinada camada de solo contaminante de espessura “b”. Essa espessura deve, portanto, representar a mesma resistência à difusão que toda a solução contaminante de altura H_f .

Considerando essa abordagem, espera-se que os valores de espessura equivalente de solo contaminado (b) estejam relacionados à altura da solução contaminante (H_f), ao coeficiente de difusão do contaminante na solução, que deve assumir valores próximos ao coeficiente de difusão em solução livre (D_o) e, ainda, ao coeficiente de difusão do contaminante no solo D_p^* . Acredita-se que quanto maior o coeficiente D_p^* , menor deve ser a espessura de solo que apresentará a mesma resistência à difusão que uma solução contaminante de altura H_f fixa.

Para aumentar o entendimento de como esse parâmetro influencia a variação da concentração no reservatório ao longo do tempo, a Figura 4.29 apresente curvas de variação para diferentes parâmetros “ b ” que variam de um milímetro a cinco centímetros.

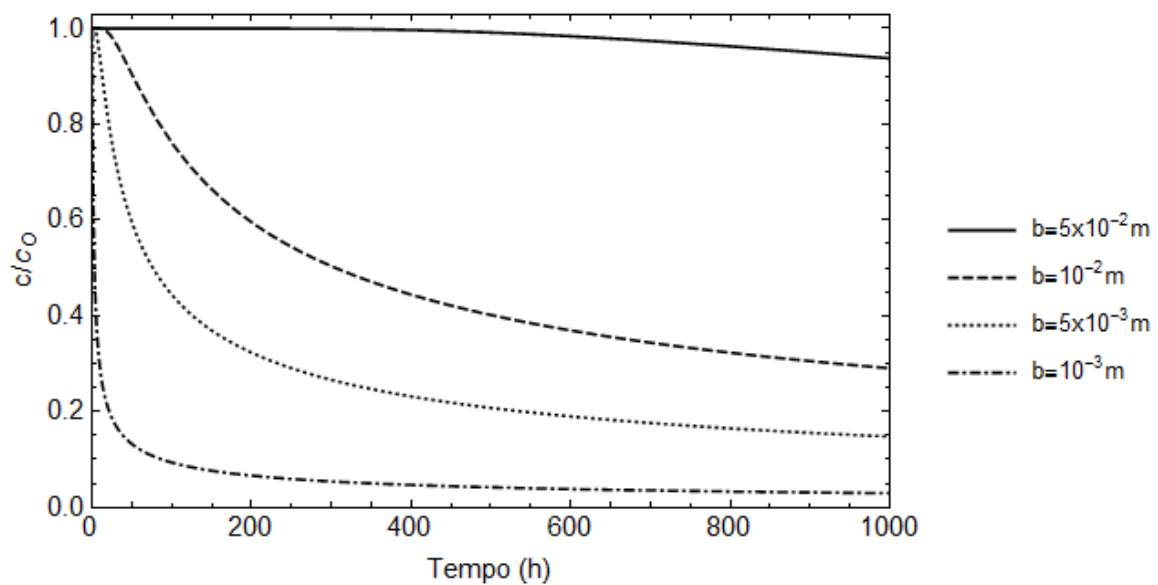


Figura 4.29 – Evolução das concentrações com o tempo no topo da amostra, variando-se o número de termos da série da solução CCE.

Percebe-se, na Figura 4.29, que quanto maior o valor da espessura equivalente, menor é a variação da concentração ao longo do tempo. Esse comportamento era esperado uma vez que maiores espessuras de solo estão relacionadas a maiores alturas de solução contaminante e à disponibilidade de massa de contaminante para a difusão. Seguindo o mesmo raciocínio, espera-se que, para maiores espessuras, seja maior, também, a concentração de equilíbrio do sistema como um todo. Essa relação pode ser observada na Figura 4.30, que avalia a distribuição de concentração com a profundidade considerando-se o tempo igual a 500 horas.

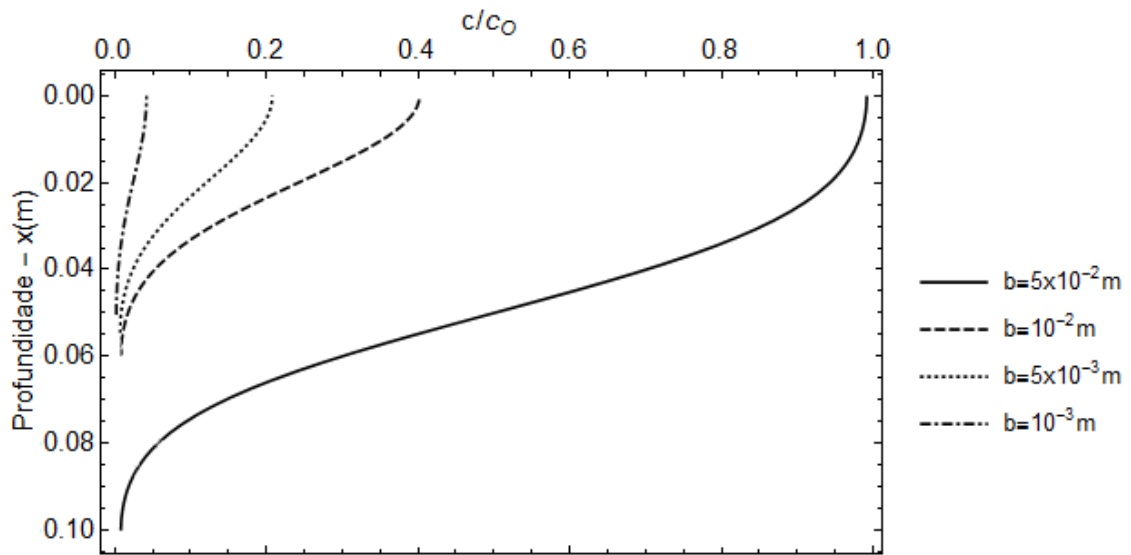


Figura 4.30 – Variação das concentrações ao longo da profundidade para diferentes valores do parâmetro “b” da solução CCE (t=500h).

5. CONCLUSÃO

Nessa dissertação foi desenvolvida e apresentada a Equação (4.16), chamada de solução da camada contaminada equivalente, que descreve o fenômeno de transporte de contaminantes observado em ensaios de difusão pura pelo método do reservatório único ao considerar as condições iniciais e de contorno presentes no ensaio atingindo, portanto, o objetivo principal do trabalho.

A validade da equação foi endossada pela sua aplicação e ajuste aos dados reais de variação de concentração no reservatório obtidos a partir de ensaios realizados por três autores: Boscov (1997), Gurjão (2005) e Silveira (2014). Os ajustes permitiram a determinação de coeficientes de difusão da pluma de contaminação (D_p^*) e, conseqüentemente, coeficientes de difusão efetiva no solo (D^*), que assumiram valores considerados coerentes por encontrarem-se dentro do intervalo de ocorrência comum desses parâmetros, segundo Shackelford (2014) e Boscov (2008), e por respeitarem o limite máximo delimitado pelo coeficiente de difusão do contaminante em solução infinita a 25°C situando-se, para a maioria dos ensaios com resultados ajustados, satisfatoriamente abaixo desse limite.

Reforça a indicação de coerência dos valores encontrados para o coeficiente de difusão no solo (D^*) a baixa variabilidade desse parâmetro em ensaios realizados utilizando o mesmo tipo de solo variando-se unicamente a concentração inicial de contaminante. Esse comportamento era esperado uma vez que, segundo o modelo adotado na solução, o coeficiente D^* não depende da concentração inicial de contaminante. Para os casos específicos nos quais houve certa variação do coeficiente de difusão no solo (D^*), pode-se explicá-la ao considerarmos observações dos próprios autores que realizaram os ensaios acerca de variações existentes nas condições de compactação dos corpos de prova ensaiado, observações acerca da não linearidade da isoterma de sorção ou, ainda, pela possibilidade de ocorrência de precipitação de contaminante nos reservatórios.

Para os casos em que os resultados experimentais indicavam como desconhecidas as concentrações iniciais do ensaio, seja por problemas na determinação ou pela ocorrência de precipitação, a utilização de um novo procedimento de ajuste da solução da camada contaminada equivalente, que considerou c_0 como um dos parâmetros de ajuste, permitiu estimar valores de concentrações iniciais. Por mais que não se possa garantir que esses valores representam a situação real, a estimativa permite a utilização da formulação em análises preliminares que podem, inclusive, embasar a realização de ensaios adicionais.

Observa-se que esse ajuste e a sua consequente análise só foi possível pois a solução foi implantada em um software que permite esse tipo de controle. Em outros programas, nos quais a solução encontra-se implementada sem que haja possibilidade de modificações, o controle do usuário sobre os resultados é limitado e esse tipo de análise ficaria prejudicada.

Ao realizar ajustes dos mesmos ensaios às soluções de Rowe et al. (2004) e Crank (1975), observaram-se algumas dificuldades na implantação e interpretação dos resultados. A solução de Crank (1975) pressupõe o conhecimento de sucessivas raízes reais de um a função descontínua de difícil determinação. Por sua vez, a solução de Rowe et al. (2004) não é definida para o tempo inicial e utiliza a premissa da difusão em meio infinito, que pode ser aplicável em algumas situações de campo, mas não é razoável se considerarmos o ensaio de difusão pura.

Os ajustes dos resultados experimentais a essas soluções permitiram a determinação de coeficientes de difusão com valores muito próximos para ambas as soluções. No entanto, para a maioria dos casos, o valor do coeficiente situou-se acima do limite do coeficiente de difusão em solução livre a 25°C, podendo indicar inconsistência das soluções empregadas. Para grande parte dos ensaios considerado, portanto, os ajustes realizados utilizando as soluções de Rowe et al. (2004) e Crank (1975) resultaram em valores de tortuosidade aparente (τ_a) maiores que 1 chegando, algumas vezes, a valores maiores que 1000.

Por fim, a análise paramétrica realizada mostrou que a nova formulação apresenta comportamento coerente do ponto de vista do sentido físico de cada parâmetro e do seu intervalo de variação em condições reais. Quanto maior o coeficiente de difusão com retardo (D_p^*), mais rápido é atingido o equilíbrio e a contaminação atinge a base do solo também de forma mais célere. O aumento da espessura de solo ensaio tem efeito bastante similar, mas a concentração de equilíbrio, ao contrário do caso de variação do D_p^* , não é constante e diminui quanto maior é a espessura.

Como a espessura de solo contaminado equivalente (b) relaciona-se com a quantidade de soluto disponível para difusão, sua variação também afeta a concentração de equilíbrio, mas de forma direta. Espessuras de solo contaminado equivalente maiores levam a maiores concentrações de equilíbrio e a menores variações da concentração de contaminação no tempo.

Acerca do número de termos que devem ser considerados na solução da camada contaminada equivalente, observa-se que boas aproximações são obtidas quando consideram-se mais de 10 termos para caso a análise seja realizada em tempos suficientemente maiores do que o início do ensaio. Para avaliações próximas ao instante inicial, no entanto, mil ou mais termos podem se tornar necessários. Isso, no entanto, não se mostrou um grande problema uma vez que a variação do tempo de processamento para o ajuste quando são considerados muitos termos foi baixa.

A análise paramétrica permitiu, ainda, que fossem feitos comentários acerca de características que os ensaios devem ter para aperfeiçoar a utilização de seus resultados no ajuste à solução da camada contaminada equivalente. Dependendo do coeficiente de difusão com retardo (D_p^*) existente, podem ser escolhidos valores de espessura de solo, altura de solução contaminante e concentração inicial que facilitem a determinação do referido D_p^* a partir de análises da variação da concentração de contaminante n reservatório ao longo do tempo ou ao longo da profundidade para o tempo final de ensaio.

Em suma, conclui-se que a equação desenvolvida e apresentada representa o fenômeno do transporte de contaminantes observado no ensaio de difusão pura. Seu ajuste a resultados de variação de concentração no reservatório do ensaio permite a determinação de valores do coeficiente de difusão da pluma de contaminação de forma fácil e sem demandar recursos computacionais extraordinários.

5.1. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Sugere-se que, em pesquisas futuras, a nova solução da equação do transporte difusivo de contaminantes desenvolvida por essa dissertação, chamada de solução da camada contaminada equivalente, seja aplicada em outras situações permitindo o aumento da compreensão geral acerca do seu comportamento ou até mesmo um aprimoramento da solução. Novas pesquisas poderiam, portanto, abordar os seguintes pontos:

- Determinação do coeficiente de difusão a partir de dados de variação de concentração com a profundidade no tempo final de ensaio e comparação com o resultado obtido pelo ajuste aos dados de concentração no reservatório ao longo do tempo;
- Realização de ensaios controlados de difusão pura com variação de características como as dimensões da amostra, a altura da solução contaminante e o tempo de ensaio buscando definir um ensaio padrão que facilite o ajuste;

- Comparação dos resultados obtidos para o coeficiente de difusão a partir do ensaio de difusão pura pelo método do reservatório único com o obtido por outros métodos existentes, para um mesmo solo e um mesmo contaminante;
- Utilização dos resultados do ajuste da solução da camada contaminada equivalente para projeto de *liners* e comparação com projetos realizado de outras formas;
- Com os resultados dos ajustes aqui apresentados e outros, buscar estabelecer a relação existente entre os parâmetros D^* , b , D_o e H_f .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARONE, F. S., ROWE, R. K., & QUIGLEY, R. M. (1992). A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil. *Journal of contaminant hydrology*, 10(3): 225-250.

BARONE, F. S., YANFUL, E. K., QUIGLEY, R. M., & ROWE, R. K. (1989). Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 26(2): 189-198.

BATU, V. (2006). *Applied flow and solute transport modeling in aquifers: fundamental principles and analytical and numerical methods*. CRC Press, New York, USA, 1 vol., 667 p.

BEAR, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. Eisevier, New York, USA, 1 vol., 764 p.

BOSCOV, M. E. G. (1997). *Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos*. Tese de Doutorado. EPUSP, São Paulo, SP, 269 p.

BOSCOV, M. E. G., (2008). *Geotecnia Ambiental*. Oficina de textos, São Paulo, SP, 1 vol., 248 p.

BOYCE, W. E., & DIPRIMA, R. C. (2002). *Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno*. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 1 vol., 416p.

BRASIL. Lei n° 12.305, de 2 de agosto de 2010 (2010). Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, v.147, n. 248, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 3.

BRASIL. Lei n° 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos . *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF.

BRASIL. Lei n° 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm Acesso em: 20 ago. 2015.

BRASIL. Lei n° 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências . *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF.

CHAPMAN, P. M. (2007). Determining when contamination is pollution—weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, 33(4): 492-501.

CONAMA (2009). Resolução n° 420. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de

atividades antrópicas. Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 p.

CRANK, J. (1975). The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, USA, 2nd ed., 1 vol., 414 p.

DANIEL, D. E., & SHACKELFORD, C. D. (1988). Disposal barriers that release contaminants only by molecular diffusion. Nuclear and Chemical waste management, 8(4): 299-305.

DÍAZ-SÁNCHEZ, J. F. (2012). Modelagem multidimensional de transporte de contaminantes inorgânicos em solos tropicais lateríticos. Dissertação de Mestrado, UnB, Brasília, DF, 184 p.

FETTER, C. W. (1999). Contaminant hydrogeology. Waveland Press. Long Groove, USA, 1 vol., 500 p.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A., (1979). Groundwater. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, USA, vol.1, 604 p.

GURJÃO, C. M. C., (2005). Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, DF, 257 p.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, (2002). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2014.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, (2002). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2014.

OGATA, A., BANKS, R. B., (1961). A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. Report, U. S. Geol. Surv. Prof., Washignton, USA, p 411-A.

PERKINS, T. K., & JOHNSTON, O. C. (1963). A review of diffusion and dispersion in porous media. Society of Petroleum Engineers Journal, 3(01): 70-84.

ROWE, R. K. , & BOOKER, J. R. (2004). POLLUTE Version 7 Reference guide. User guide. GAEA Technologies Ltd., Whitby, Ontario, Canada. Disponível em: http://www.gaea.ca/public/Pollute7_Users_Guide.pdf Acesso em: 15 de setembro de 2015.

ROWE, R. K., & BOOKER, J. R. (1985). 1-D pollutant migration in soils of finite depth. Journal of Geotechnical Engineering, 111(4): 479-499.

ROWE, R. K., & BOOKER, J. R. (1987). An efficient analysis of pollutant migration through soil. Numerical methods for transient and coupled problems. R.W. Lewis, E. Hinton, P.Bettes, and B.A. Schrefler (eds.), John Wiley, New York, USA, pp. 13-42.

ROWE, R. K., CAERS, C. J., & BARONE, F. (1988). Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 25(1): 108-118.

ROWE, R. K., QUIGLEY, R. M., BRACHMAN, R. W., BOOKER, J. R., & BRACHMAN, R. (2004). *Barrier systems for waste disposal facilities*. Spon press. 2nd ed. 1 vol., 586 p.

SHACKELFORD, C. D. (1991). Laboratory diffusion testing for waste disposal—a review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 7(3): 177-217.

SHACKELFORD, C. D. (1994). Critical concepts for column testing. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120(10): 1804-1828.

SHACKELFORD, C. D. (2014). The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics 1. *Canadian Geotechnical Journal*, 51(11): 1219-1242.

SHACKELFORD, C. D., & DANIEL, D. E. (1991a). Diffusion in saturated soil. I: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3): 467-484.

SHACKELFORD, C. D., & DANIEL, D. E. (1991b). Diffusion in saturated soil. II: Results for compacted clay. *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(3), 485-506.

SHACKELFORD, C. D., & MOORE, S. M. (2013). Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. *Engineering Geology*, 152(1): 133-147.

SHACKELFORD, C. D., DANIEL, D. E., & LILJESTRAND, H. M. (1989). Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soil. *Journal of contaminant hydrology*, 4(3): 241-273.

SILVEIRA, L. R. D. (2015). Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo de esgoto. Tese de Doutorado, UnB, Brasília, DF, 191 p.

SNEDDON, I. N. (1951). *Fourier transforms*. McGraw-Hill, New York, USA, 1 vol., 542 p.

THOMÉ, A., & KNOP, A. (2006). Movimentos de contaminantes no solo. Simpósio Nacional sobre o uso da água na agricultura, COAJU, Passo Fundo, RS.

USEPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (1992). *Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. Technical Resource Document. EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, USA, 100 p.

YUAN-HUI, L., & GREGORY, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, 38(5): 703-714.

**APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA
CONSIDERADOS**

Tabela A.1 – Características dos ensaios realizados por BOSCOV (1997).

Ensaio	Solo			Solução Contaminante						
	Id.	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade N	Altura Equivalente H _f (m)	Concentrações Iniciais (mg/l)				
Alumínio						Cádmio	Ferro	Manganês	Mercúrio	Zinco
B1	0,045	1,50	45%	0,062	2	0,3	0	0,6	12*	1,2
B2	0,045	1,41	48%	0,062	11	0,5	3	6	15*	11
B3	0,045	1,41	48%	0,062	2,0	0,3	0,2	1	12*	1,2
B4	0,045	1,48	46%	0,062	1,1	0,8	1,5	3	-	0,4
B5	0,045	1,49	46%	0,062	1,1	0,8	1,5	3	-	0,4
B6	0,045	1,49	46%	0,062	1,1	0,8	1,5	3	-	0,4
B7	0,045	1,51	45%	0,062	1,1	0,8	1,5	3	-	0,4
B8	0,045	1,52	45%	0,062	-	0,5	-	-	0,0	0,0
B9	0,045	1,51	45%	0,062	-	1,2	0,1	0,0	4,0	0,1
B10	0,045	1,44	48%	0,062	-	1,2	0,1	0,0	4,0	0,1
B11	0,045	1,43	48%	0,062	-	1,2	0,1	0,0	4,0	0,1
B12	0,045	1,54	44%	0,062	-	1,2	0,1	0,0	4,0	0,1
B13	0,045	1,51	45%	0,062	-	0,6	0,1	-	10*	0,1
B14	0,045	1,49	45%	0,062	-	1,2	0,03	-	20*	0,1
B15	0,045	1,50	45%	0,062	11,0	0,5	3,0	6,0	15*	11,0
B16	0,045	1,50	45%	0,062	-	1,1	0,2	12,0	20*	10
B17	0,045	1,43	48%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3
B18	0,045	1,42	48%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3
B19	0,045	1,47	47%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3
B20	0,045	1,49	46%	0,062	0,7	0,5	1,9	3	-	0,3

*Valores estimados, fora do intervalo de determinação do equipamento.

Tabela A.2 – Características dos ensaios realizados por GURJÃO (2005).

Ensaio		Solo			Solução		
Id.	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade N	K_d (ml/g)	Altura Equivalente da Solução H_f (m)	Contaminante	Concentração Inicial (mg/l)
G1	0,045	1,58	41,5%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G2	0,045	1,58	41,5%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G3	0,045	1,58	41,5%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G4	0,045	1,58	41,5%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G5	0,045	1,58	41,5%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G6	0,045	1,58	41,5%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G7	0,045	1,58	41,5%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G8	0,045	1,58	41,5%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G9	0,045	1,58	41,5%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G10	0,045	1,58	41,5%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800
G11	0,045	1,72	36,3%	1,0	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G12	0,045	1,72	36,3%	1,0	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G13	0,045	1,72	36,3%	1,0	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G14	0,045	1,72	36,3%	1,0	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G15	0,045	1,72	36,3%	1,0	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G16	0,045	1,72	36,3%	2,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G17	0,045	1,72	36,3%	2,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G18	0,045	1,72	36,3%	2,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G19	0,045	1,72	36,3%	2,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G20	0,045	1,72	36,3%	2,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800
G21	0,045	1,53	42,2%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G22	0,045	1,53	42,2%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G23	0,045	1,53	42,2%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G24	0,045	1,53	42,2%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G25	0,045	1,53	42,2%	0,9	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G26	0,045	1,53	42,2%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G27	0,045	1,53	42,2%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G28	0,045	1,53	42,2%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G29	0,045	1,53	42,2%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G30	0,045	1,53	42,2%	2,4	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800
G31	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G32	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G33	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200

G34	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G35	0,045	1,86	29,6%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G36	0,045	1,86	29,6%	2,7	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G37	0,045	1,86	29,6%	2,7	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G38	0,045	1,86	29,6%	2,7	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G39	0,045	1,86	29,6%	2,7	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G40	0,045	1,86	29,6%	2,7	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800
G41	0,045	1,86	32,0%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G42	0,045	1,86	32,0%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G43	0,045	1,86	32,0%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G44	0,045	1,86	32,0%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G45	0,045	1,86	32,0%	1,2	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G46	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G47	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G48	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G49	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G50	0,045	1,86	32,0%	2,6	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800
G51	0,045	1,50	45,1%	2,6	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	50
G52	0,045	1,50	45,1%	2,6	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	100
G53	0,045	1,50	45,1%	2,6	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	200
G54	0,045	1,50	45,1%	2,6	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	400
G55	0,045	1,50	45,1%	2,6	0,069	Cobre (Cu ⁺²)	800
G56	0,045	1,50	45,1%	3,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	50
G57	0,045	1,50	45,1%	3,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	100
G58	0,045	1,50	45,1%	3,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	200
G59	0,045	1,50	45,1%	3,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	400
G60	0,045	1,50	45,1%	3,3	0,069	Zinco (Zn ⁺²)	800

Tabela A.3 – Características dos ensaios realizados por SILVEIRA (2014).

Ensaio	Solo			Solução	
Identificação	Espessura L (m)	Massa específica aparente seca ρ_d (g/cm ³)	Porosidade n	Altura Equivalente H _f (m)	Kd (ml/g)
S1	0,03	1,38	48,5%	0,084	9,60
S2	0,03	1,38	48,5%	0,084	9,60
S3	0,03	1,38	48,5%	0,084	9,60
S4	0,03	1,38	48,5%	0,084	9,60
S5	0,03	1,38	48,5%	0,084	9,60
S6	0,03	1,38	48,5%	0,084	2,90
S7	0,03	1,38	48,5%	0,084	2,90
S8	0,03	1,38	48,5%	0,084	2,90

APÊNDICE B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PURA CONSIDERADOS

Tabela B.1 – Variação da concentração de Cádmio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997) nos ensaios de B1 a B7.

Cádmio													
B1/CP6		B2/CP7		B3/CP8		B4/CP9		B5/CP10		B6/CP11		B7/CP12	
Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)
0	0,27	0	0,52	0	0,27	0	0,77	0	0,77	0	0,77	0	0,77
24	0,27	24	0,53	24	0,26	24	0,73	24	0,73	24	0,73	24	0,72
49	0,25	49	0,52	49	0,25	52	0,70	52	0,67	52	0,69	52	0,66
72	0,24	72	0,50	72	0,24	72	0,64	72	0,66	72	0,68	72	0,65
101	0,23	101	0,50	101	0,23	-	-	96	0,67	96	0,66	96	0,65
120	0,22	120	0,50	120	0,22	-	-	119	0,62	119	0,65	119	0,59
146	0,21	146	0,48	146	0,21	-	-	-	-	147	0,62	147	0,59
168	0,20	168	0,48	168	0,20	-	-	-	-	168	0,58	168	0,59
192	0,19	192	0,47	192	0,18	-	-	-	-	-	-	192	0,55
216	0,17	216	0,45	216	0,19	-	-	-	-	-	-	221	0,54
242	0,17	242	0,45	242	0,17	-	-	-	-	-	-	240	0,53

Tabela B.2 – Variação da concentração de Cádmio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997) nos ensaios de B8 a B14.

Cádmio													
B8/CP17		B9/CP25		B10/CP26		B11/CP27		B12/CP28		B13/CP29		B14/CP30	
Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)
0	0,45	0	1,15	0	1,15	0	1,15	0	1,15	0	0,56	0	1,16
25	0,40	24	1,18	24	1,23	24	1,23	24	1,18	24	0,55	24	1,15
49	0,35	48	1,15	48	1,15	48	1,18	48	1,15	48	0,52	48	1,14
73	0,25	96	1,13	96	1,13	96	1,16	96	1,13	72	0,48	72	1,10
96	0,20	120	1,12	120	1,10	120	1,09	120	1,12	96	0,46	96	1,06
-	-	146	1,07	146	1,03	146	1,09	146	1,04	124	0,39	124	1,02
-	-	168	1,00	168	0,99	168	1,03	168	1,00	161	0,36	161	0,94
-	-	192	0,98	192	0,93	192	0,98	192	0,93	168	0,34	168	0,93
-	-	216	0,92	216	0,89	216	0,92	216	0,89	192	0,31	192	0,87
-	-	240	0,90	240	0,81	240	0,93	240	0,82	216	0,25	216	0,73
-	-	260	0,82	260	0,81	260	0,83	260	0,78	-	-	-	-

Tabela B.3 – Variação da concentração de Mercúrio no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997)

Mercúrio									
B15/CP5		B2/CP7		B13/CP29		B14/CP30		B16/CP31	
Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)
27	15,2	27	15,3	24	10,3	24	21,4	24	23,9
49	14,9	49	14,5	48	6,6	48	17,7	48	22,1
72	14,7	72	14,3	72	4,8	72	14,8	72	17,5
101	14,5	101	14,2	96	4,0	96	12,5	96	18,8
123	13,8	123	12,9	125	3,0	125	10,3	125	17,5
147	14,2	147	12,5	162	1,5	162	7,8	162	15,5
171	13,8	171	12,3	168	1,3	168	7,4	168	14,8
-	-	-	-	192	1,1	192	5,0	192	14,0

Tabela B.4 – Variação da concentração de Ferro no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997).

Ferro									
B17/CP13		B18/CP14		B19/CP15		B20/CP16		B14/CP30	
Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)	Tempo (h)	Concentração (mg/l)
0	3,10	0	3,10	0	3,10	0	3,10	0	0,035
22	1,64	22	0,90	45	0,67	22	0,62	24	0,034
45	1,37	45	0,38	77	0,51	45	0,13	48	0,031
77	1,19	77	0,17	-	-	-	-	72	0,034
-	-	-	-	-	-	-	-	96	0,027
-	-	-	-	-	-	-	-	162	0,000

Tabela B.5 – Variação da concentração de Manganês no reservatório ao longo do tempo encontrada por BOSCOV (1997).

Manganês	
B20/CP16	
Tempo (h)	Concentração (mg/l)
0	3,10
25	3,00
52	3,00
76	3,00
96	1,15
119	1,10

Tabela B.6 – Variação da concentração de Cobre no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B1 a B25.

Cobre (Cu)																
Tempo (h)	G1 - G5 / CG1(NA)					G11 - G15 / CG2(NA')					G21 - G25 / CG3(NS')					
	Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					
0	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	
48	44,42	93,06	195,59	398,78	644,17	32,39	81,21	189,23	392,80	601,43	38,01	87,29	190,45	395,49	635,50	
96	44,77	92,52	195,04	381,73	642,52	25,25	76,25	184,19	381,20	592,00	35,56	79,71	190,15	383,86	622,65	
144	44,56	91,35	195,00	382,00	642,53	21,69	75,84	183,37	360,89	553,46	32,72	78,88	189,48	382,03	620,52	
192	44,48	91,23	195,13	382,30	628,58	20,30	74,85	184,96	350,29	543,21	31,92	76,06	185,66	384,50	619,91	
240	44,37	90,88	195,13	384,99	628,03	18,04	73,90	185,94	340,23	533,37	31,78	72,72	184,21	383,73	618,34	
288	44,05	89,81	196,43	384,99	628,30	17,47	72,72	184,92	319,62	514,92	29,43	70,68	183,27	380,49	615,68	
336	44,08	89,50	195,73	382,69	628,58	16,07	69,77	178,72	309,88	508,16	28,67	70,05	182,96	379,53	614,46	
384	43,67	88,49	195,87	385,28	629,12	16,20	68,80	176,52	304,44	505,12	27,88	69,17	182,51	378,89	613,57	

Tabela B.7 – Variação da concentração de Cobre no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B31 a B55.

Cobre (Cu)														
G31 - G35 / CG4(NG')					G41 - G45 / CG5(LA')					G51 - G55 / CG6(LG')				
Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)				
50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800
27,85	65,90	150,99	395,02	589,24	28,62	68,00	170,53	391,29	595,15	11,18	53,01	148,75	390,48	558,74
26,88	59,47	139,48	382,12	521,04	28,59	67,55	169,73	389,59	588,84	9,03	49,91	145,21	379,78	541,65
25,29	61,70	153,79	386,46	531,08	28,53	67,20	170,01	389,59	586,54	7,99	48,38	131,09	357,59	529,09
23,73	56,34	154,17	396,40	550,64	28,46	67,30	170,00	388,00	585,45	7,70	46,81	124,13	343,74	506,33
20,88	52,10	150,75	391,95	551,86	28,40	67,25	171,00	388,64	584,00	6,73	45,50	116,75	303,52	477,25
20,00	48,34	142,31	380,90	541,29	28,37	67,55	171,46	388,16	583,10	5,84	43,52	108,86	290,65	381,11
14,95	48,89	135,19	383,11	545,01	28,36	66,93	170,88	388,28	580,65	5,35	43,47	105,21	272,73	461,62
15,56	39,06	122,80	364,74	528,81	28,37	67,18	171,69	388,16	575,47	5,08	42,11	98,28	268,26	437,64

Tabela B.8 – Variação da concentração de Zinco no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B6 a B30.

Zinco																
Tempo (h)	G6 - G10 / CG1 (NA)					G16 - G20 / CG2(NA')					G26 - G30 / CG3(NS')					
	Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					
0	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	
48	4,74	17,42	59,52	146,61	289,94	4,67	27,87	69,55	159,72	324,69	10,21	31,67	60,52	146,61	282,27	
96	4,73	17,36	59,16	142,04	282,52	4,66	27,86	68,32	159,63	323,62	9,68	30,80	58,97	145,09	278,15	
144	4,75	17,45	58,43	142,43	282,53	4,63	27,81	68,21	159,38	324,08	9,62	29,81	58,01	144,11	276,17	
192	4,73	17,31	58,55	141,78	278,58	4,59	27,72	68,09	159,12	321,54	9,63	29,79	57,98	144,12	275,18	
240	4,68	17,25	58,43	141,52	278,03	4,58	27,72	68,01	158,95	318,17	9,64	29,78	54,93	143,13	274,22	
288	4,69	17,28	58,49	135,65	268,30	4,62	26,79	67,17	159,29	315,90	9,67	29,76	53,96	143,13	274,17	
336	4,70	17,31	58,55	141,78	268,58	4,60	26,75	67,09	159,08	312,44	9,67	28,75	52,96	142,14	274,17	
384	4,72	17,37	60,25	140,04	269,12	4,57	26,71	67,97	158,86	310,99	9,66	28,79	52,95	142,08	274,17	

Tabela B.9 – Variação da concentração de Zinco no reservatório ao longo do tempo encontrada por Gurjão (2005) nos ensaios de B36 a B60.

Tempo (h)	Zinco														
	G36 - G40 / CG4(NG')					G46 - G50 / CG5(LA')					G56 - G60 / CG6(LG')				
	Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)					Concentração (mg/l)				
0	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800	50	100	200	400	800
48	4,68	8,56	21,55	111,85	215,83	6,93	16,96	34,60	125,21	244,68	4,63	12,75	18,13	108,98	225,01
96	4,69	8,54	21,43	111,75	215,83	6,87	16,98	34,10	122,54	243,45	4,60	12,74	18,10	107,47	223,89
144	4,66	8,52	21,29	111,96	216,28	6,81	17,00	34,42	120,54	235,22	4,55	12,55	18,10	106,57	216,04
192	4,67	8,23	19,77	110,85	214,18	6,80	16,86	33,72	120,93	232,75	4,53	12,74	16,39	102,56	214,32
240	4,65	8,19	19,68	110,87	213,68	6,84	16,74	33,42	117,23	229,76	4,51	12,75	17,85	101,58	211,72
288	4,56	8,13	19,55	110,57	213,01	6,60	16,63	33,78	116,40	223,50	4,49	12,66	17,82	97,01	206,40
336	4,56	8,42	21,17	110,26	217,86	6,57	16,89	32,83	116,10	220,30	4,46	12,53	16,92	96,57	203,01
384	4,61	8,51	21,17	109,65	217,63	6,55	15,30	31,81	116,80	219,52	4,40	12,35	18,30	96,51	201,92

Tabela B.10 – Variação da concentração de Cromo no reservatório ao longo do tempo encontrada por Silveira (2014).

Tempo (h)	Cromo				
	Concentração (mg/l)				
	S1	S2	S3	S4	S5
0	250	500	1000	2000	4000
96	160,54	396,67	843,57	1711,98	3478,09
192	154,69	369,35	773,31	1633,92	3353,20
288	139,07	347,89	779,17	1671,00	3325,87
384	133,22	328,37	747,94	1622,21	3329,78
480	125,41	320,56	734,28	1592,94	3316,12
576	117,61	306,90	724,52	1569,52	3304,41
672	105,90	283,49	673,79	1507,08	3169,75
768	100,04	265,92	650,37	1466,09	3130,72
864	82,48	254,21	609,39	1413,40	3068,28

Tabela B.11 – Variação da concentração de Níquel no reservatório ao longo do tempo encontrada por Silveira (2014).

Tempo (h)	Níquel		
	Concentração (mg/l)		
	S6	S7	S8
0	1145,57	2064,51	4111,24
48	1020,26	1980,97	3777,08
96	853,18	1772,12	3526,46
144	686,1	1646,81	3484,69
192	560,79	1479,73	3317,61
240	519,02	1479,73	3234,07
288	435,48	1396,19	3150,53
336	435,48	1270,88	3066,99
384	393,71	1270,88	3066,99
432	393,71	1229,11	3025,22
480	351,94	1187,34	2941,68
528	268,4	1103,8	2774,6

**APÊNDICE C – EXEMPLOS DE CÓDIGO DE AJUSTE DOS RESULTADOS
À SOLUÇÃO CCE**

AJUSTES DA NOVA SOLUÇÃO A ENSAIOS REAIS DE DIFUSÃO PURA

```
g[x_, t_, D_, L_, b_, c0_, Mmax_] :=
  c0 * b / (L + b) + (2 * c0 / Pi) * Sum[Sin[m * Pi * b / (L + b)] *
    Cos[m * Pi * x / (L + b)] * Exp[-m2 * Pi2 * D * t / (L + b)2] / m, {m, 1, Mmax}]
```

ENSAIOS DE BOSCOV (1997)

```
caractensaiosB =
  Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 -
    Dados\\Dados Boscov.xlsx",
    {"Data", 1, Table[lin, {lin, 4, 23}], Table[col, {col, 1, 5}]}];
MatrixForm[caractensaiosB]
( B1  0.045  1.49643  0.453552  0.0621699 )
( B2  0.045  1.41081  0.484536  0.0621699 )
( B3  0.045  1.40979  0.484536  0.0621699 )
( B4  0.045  1.48216  0.459459  0.0621699 )
( B5  0.045  1.4893   0.456522  0.0621699 )
( B6  0.045  1.49134  0.456522  0.0621699 )
( B7  0.045  1.51274  0.447514  0.0621699 )
( B8  0.045  1.5158   0.445983  0.0621699 )
( B9  0.045  1.50866  0.450549  0.0621699 )
( B10 0.045  1.43833  0.475066  0.0621699 )
( B11 0.045  1.43119  0.477807  0.0621699 )
( B12 0.045  1.54332  0.43662   0.0621699 )
( B13 0.045  1.50968  0.450549  0.0621699 )
( B14 0.045  1.49439  0.453552  0.0621699 )
( B15 0.045  1.50051  0.453552  0.0621699 )
( B16 0.045  1.50459  0.450549  0.0621699 )
( B17 0.045  1.43119  0.479167  0.0621699 )
( B18 0.045  1.42406  0.481865  0.0621699 )
( B19 0.045  1.46687  0.465241  0.0621699 )
( B20 0.045  1.48522  0.459459  0.0621699 )

l(*espessura da amostra*) = caractensaiosB[[1, 2]]
0.045

rhoB(*massas específicas aparentes secas das amostras de Boscov*) =
  caractensaiosB[[All, 3]];

nB(*porosidades das amostras de Boscov*) = caractensaiosB[[All, 4]];
```

Concentrações de Cádmiio (Cd)

```
rBCd(*dados de Cádmiio no reservatório do ensaio de Boscov*) =  
  Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados  
  Boscov.xlsx", {"Data", 2, Table[1, {1, 5, 15}], Table[c, {c, 2, 29}]]];
```

Ensaio B1

```
tB1Cd(*Dados de tempo*) = rBCd[[All, 1]];  
crB1Cd(*concentrações no reservatório*) = rBCd[[All, 2]];  
rB1Cd = Table[{tB1Cd[[i]], crB1Cd[[i]]}, {i, 1, Length[tB1Cd]}]; MatrixForm[rB1Cd]
```

```
( 0. 0.27 )  
( 24. 0.27 )  
( 49. 0.25 )  
( 72. 0.24 )  
( 101. 0.23 )  
( 120. 0.22 )  
( 146. 0.21 )  
( 168. 0.2 )  
( 192. 0.19 )  
( 216. 0.17 )  
( 242. 0.17 )
```

```
Clear[parB1Cd]; parB1Cd = {}; fit = NonlinearModelFit[rB1Cd,  
  {g[0, t, D1, 1, b, rB1Cd[[1, 2]], 1000]}, {{D1, 10-9}, {b, 10-3}}, t];  
AppendTo[parB1Cd(*parâmetros da amostra B1 no ensaio com Cd*),  
  {{D1, b} /. fit["BestFitParameters"], fit[{"RSquared"}]};  
fit["BestFitParameters"]  
{D1 → 2.44081 × 10-9, b → 0.000988474}
```

Ensaio B7

Ensaio B13

Ensaio B14

Resumo Cd (B1, B7, B13, B14)

```
Clear[novatableB]; novatableB := {}; AppendTo[novatableB, {parB1Cd}];  
AppendTo[novatableB, {parB7Cd}]; AppendTo[novatableB, {parB13Cd}];  
AppendTo[novatableB, {parB14Cd}]; MatrixForm[novatableB]
```

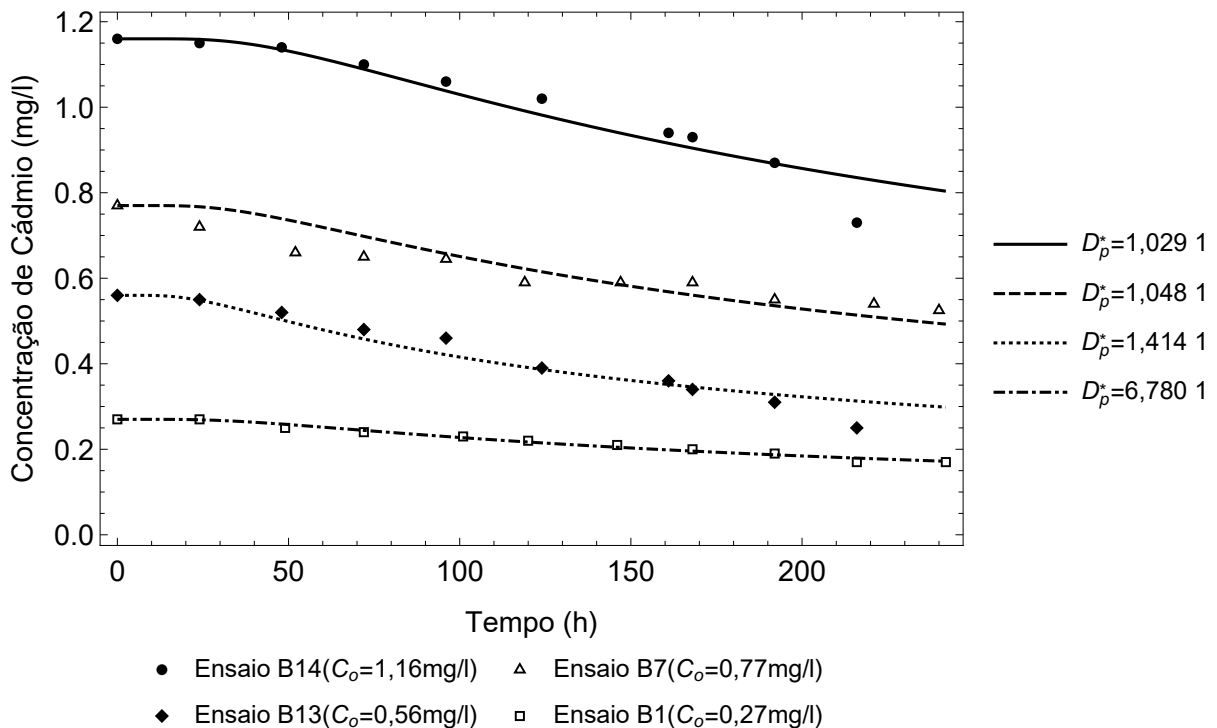
```
( ( {2.44081 × 10-9, 0.000988474} {0.999537} ) )  
( ( {3.77318 × 10-9, 0.00123656} {0.996744} ) )  
( ( {5.08919 × 10-9, 0.00114177} {0.996442} ) )  
( ( {3.70523 × 10-9, 0.00136731} {0.998599} ) )
```

```

Export["TabelaTextoNovaB.xlsx", Flatten[novatableB, 1]];

Show[ListPlot[{rB14Cd, rB7Cd, rB13Cd, rB1Cd}, PlotTheme -> {"Monochrome"},
  PlotLegends -> Placed[{"Ensaio B14(Co=1,16mg/l)", "Ensaio B7(Co=0,77mg/l)",
    "Ensaio B13(Co=0,56mg/l)", "Ensaio B1(Co=0,27mg/l)"}], Bottom]],
Plot[{g[0, t, parB14Cd[[1, 1, 1]], 1, parB14Cd[[1, 1, 2]], rB14Cd[[1, 2]], 1000],
  g[0, t, parB7Cd[[1, 1, 1]], 1, parB7Cd[[1, 1, 2]], rB7Cd[[1, 2]], 2000],
  g[0, t, parB13Cd[[1, 1, 1]], 1, parB13Cd[[1, 1, 2]], rB13Cd[[1, 2]], 2000],
  g[0, t, parB1Cd[[1, 1, 1]], 1, parB1Cd[[1, 1, 2]], rB1Cd[[1, 2]], 1000}],
{t, 0, 242}, PlotTheme -> {"Monochrome"}, PlotLegends -> {"Dp*=1,029 10-12m2/s",
  "Dp*=1,048 10-12m2/s", "Dp*=1,414 10-12m2/s", "Dp*=6,780 10-13m2/s"}],
Frame -> True, FrameLabel -> {"Tempo (h)", "Concentração de Cádmiu (mg/l)"},
GridLines -> {None, None},
BaseStyle -> {FontSize -> 15, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
ImageSize -> 500]

```



```
Export["Cadmio.png", %];
```

ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

1G = 1B = 1 = 0.045

0.045


```

caractensaiosG =
  Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 -
  Dados\\Dados GURJÃO 2005.xlsx",
  {"Data", 1, Table[lin, {lin, 4, 63}], Table[col, {col, 2, 6}]}];

```

Concentrações de Zinco (Zn)

```

rGZn =
  Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados
  GURJÃO 2005.xlsx", {"Data", 2,
  Table[lin, {lin, 26, 34}], Table[col, {col, 2, 32}]}]; MatrixForm[rGZn]

```

0.	50.	100.	200.	400.	800.	50.	100.	200.	400.	800.	50.	10
48.	4.74	17.42	59.52	146.61	289.94	4.67	27.87	69.55	159.72	324.69	10.21	31.
96.	4.73	17.36	59.16	142.04	282.52	4.66	27.86	68.32	159.63	323.62	9.68	30
144.	4.75	17.45	58.43	142.43	282.53	4.63	27.81	68.21	159.38	324.08	9.62	29.
192.	4.73	17.31	58.55	141.78	278.58	4.59	27.72	68.09	159.12	321.54	9.63	29.
240.	4.68	17.25	58.43	141.52	278.03	4.58	27.72	68.01	158.95	318.17	9.64	29.
288.	4.69	17.28	58.49	135.65	268.3	4.62	26.79	67.17	159.29	315.9	9.67	29.
336.	4.7	17.31	58.55	141.78	268.58	4.6	26.75	67.09	159.08	312.44	9.67	28.
384.	4.72	17.37	60.25	140.04	269.12	4.57	26.71	67.97	158.86	310.99	9.66	28.

```

tGZn = rGZn[[All, 1]];

```

Ajuste da Concentração Inicial

Ensaio G46

```

crG46Zn = rGZn[[All, 22]];
rG46Zn = Table[{tGZn[[i]], crG46Zn[[i]]}, {i, 1, Length[tGZn]}];
Clear[parcoG46Zn]; parcoG46Zn = {};
fit = NonlinearModelFit[Drop[rG46Zn, 1], {g[0, t, D1, 1, b, co, 1000]},
  {{D1, 10-8}, {b, 10-3}, {co, 7}}, t]; AppendTo[parcoG46Zn,
  {{D1, b, co} /. fit["BestFitParameters"], fit[{"RSquared"}]}];
fit["BestFitParameters"]
{D1 → 1.3687 × 10-9, b → 0.00197027, co → 6.8703}

```

Ensaio G47

Ensaio G48

Ensaio G49

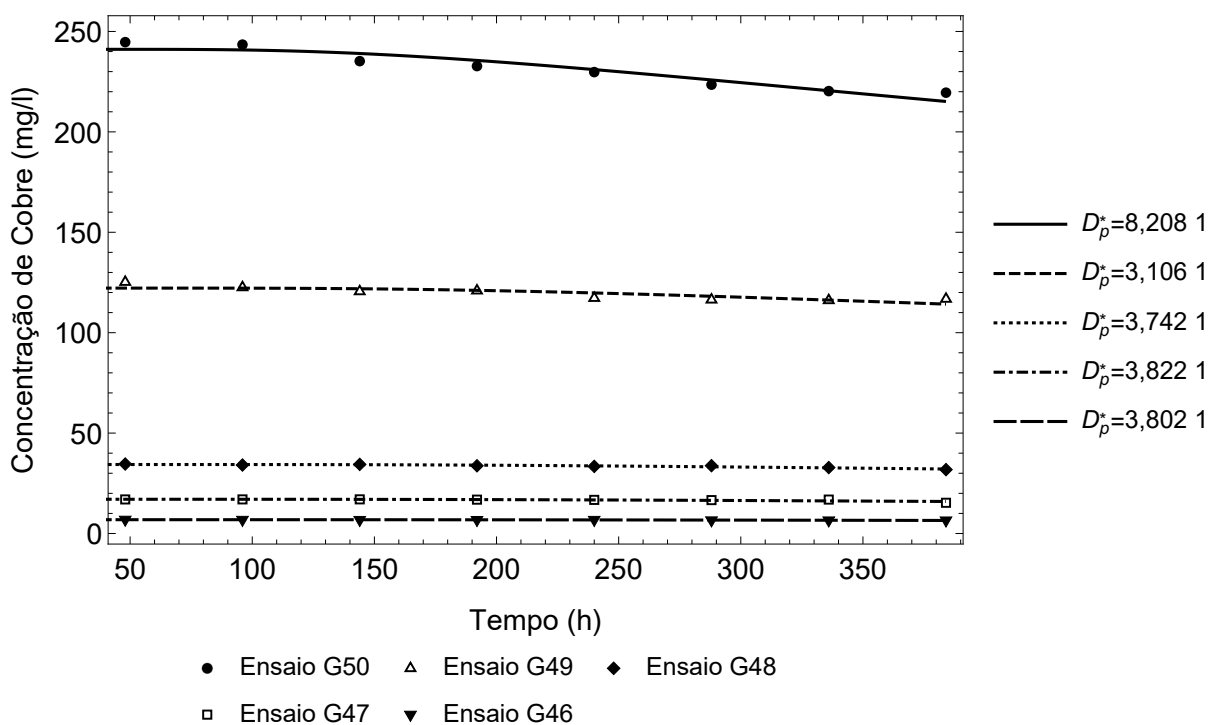
Ensaio G50

Resumo Zn (G46, G47, G48, G49 e G50)

```

Clear[novatableGZn];
novatableGZn := {};
AppendTo[novatableGZn, {parcoG50Zn}];
AppendTo[novatableGZn, {parcoG49Zn}];
AppendTo[novatableGZn, {parcoG48Zn}];
AppendTo[novatableGZn, {parcoG47Zn}];
AppendTo[novatableGZn, {parcoG46Zn}];
MatrixForm[novatableGZn]
( ( {2.95483 × 10-9, 0.00242326, 241.108} {0.999839} )
  ( {1.11805 × 10-9, 0.00170812, 122.197} {0.999762} )
  ( {1.34726 × 10-9, 0.00187713, 34.3497} {0.999917} )
  ( {1.37575 × 10-9, 0.00190111, 17.0458} {0.999599} )
  ( {1.3687 × 10-9, 0.00197027, 6.8703} {0.999936} ) )
Export["TabelaTextoNovaGZn2.xlsx", Flatten[novatableGZn]];

```



```
Export["Zinco2.png", %];
```

ENSAIOS DE SILVEIRA (2014)

```

caractensaiosS =
Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados
LEO.xlsx", {"Data", 1, Table[lin, {lin, 4, 11}], Table[col, {col, 2, 5}]];

```

```
lS = caractensaiosS[[1, 1]]
```

```
0.03
```

Concentrações de Cromo (Cr)

```
rSCr =
```

```
Import["C:\\UserS\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados  
LEO.xlsx", {"Data", 2,  
Table[lin, {lin, 4, 13}], Table[col, {col, 1, 6}]]]; MatrixForm[rSCr]
```

```
( 0.    250.    500.    1000.    2000.    4000.  
96.  160.541  396.673  843.566  1711.98  3478.09  
192. 154.687  369.352  773.312  1633.92  3353.19  
288. 139.075  347.885  779.166   1671.    3325.87  
384. 133.22   328.37   747.943  1622.21  3329.78  
480. 125.414  320.564  734.282  1592.94  3316.12  
576. 117.608  306.904  724.525  1569.52  3304.41  
672. 105.899  283.486  673.786  1507.08  3169.75  
768. 100.045  265.922  650.367  1466.09  3130.72  
864.  82.481  254.213  609.386  1413.4   3068.28 )
```

```
tSCr = rSCr[[All, 1]];
```

Ensaio S1 a S5

```
rS1a5Cr =
```

```
Transpose[Table[{tSCr[[i]], rSCr[[i, j]]}, {i, 1, Length[tSCr]}, {j, 2, 6}]];
```

```
Clear[parS1a5Cr]; parS1a5Cr = {}; Do[fit = NonlinearModelFit[rS1a5Cr[[i]],  
{g[0, t, D1, lS, b, rS1a5Cr[[i, 1, 2]], 1000}], {{D1, 10-8}, {b, 10-3}}, t];  
AppendTo[parS1a5Cr, {{D1, b} /. fit["BestFitParameters"], fit[{"RSquared"}]}],  
{i, 1, Length[rS1a5Cr]}]; MatrixForm[parS1a5Cr]
```

```
( { 4.08849 × 10-9, 0.00116831 } { 0.987219 }  
 { 1.56122 × 10-9, 0.00103939 } { 0.991994 }  
 { 2.31091 × 10-9, 0.0015948 } { 0.991437 }  
 { 1.61744 × 10-9, 0.0015948 } { 0.992305 }  
 { 1.44509 × 10-9, 0.00166146 } { 0.992171 } )
```

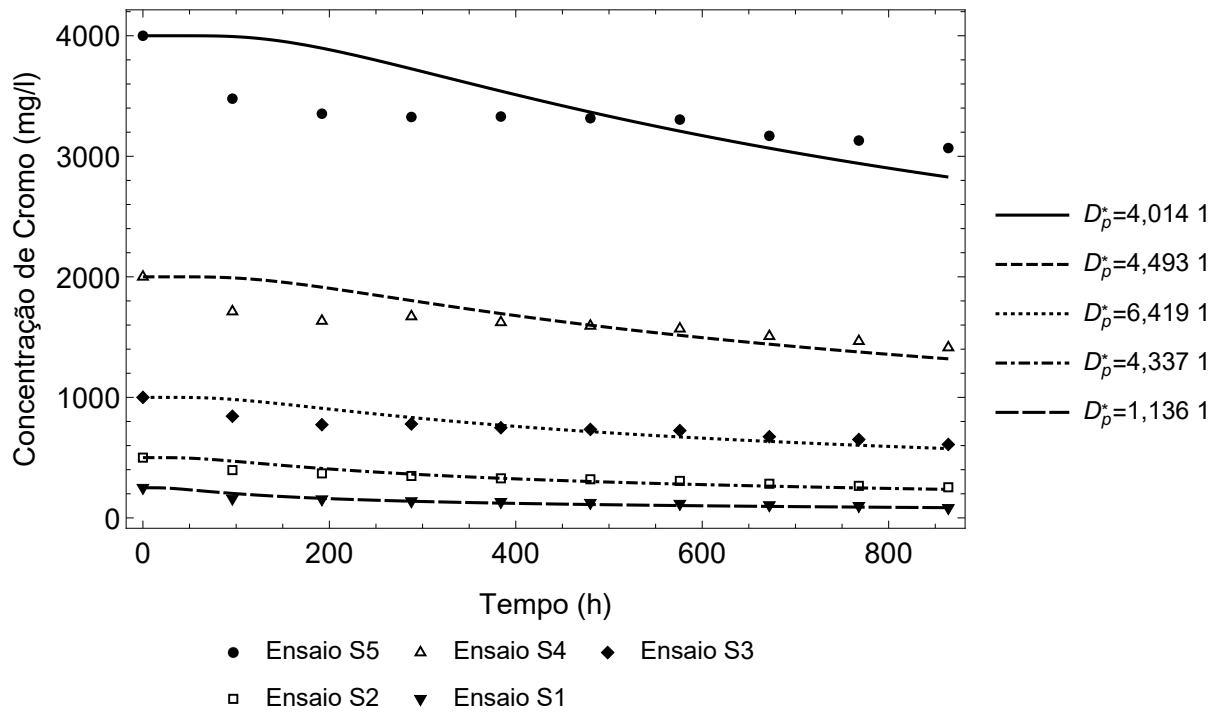
```
parS1aCr = Table[parS1a5Cr[[1, i]], {i, 1, 2}];
```

```
parS2aCr = Table[parS1a5Cr[[2, i]], {i, 1, 2}];
```

```
parS3aCr = Table[parS1a5Cr[[3, i]], {i, 1, 2}];
```

```
parS4aCr = Table[parS1a5Cr[[4, i]], {i, 1, 2}];
```

```
parS5aCr = Table[parS1a5Cr[[5, i]], {i, 1, 2}];
```



Export["Cromo.png", %];

APÊNDICE D – RESULTADOS DO AJUSTE À SOLUÇÃO CCE

Tabela D.1 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Boscov (1997) à solução CCE.

Identificação do Ensaio	Contaminante	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coeficiente de Difusão com Retardo D^*_p (m ² /s)	b (m)	Coeficiente de Determinação $-r^2$	Coeficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)			Coeficiente de Tortuosidade Aparente Máximo $\tau_{a \max}$
						($K_d=1$ ml/g)	($K_d=10$ ml/g)	($K_d=100$ ml/g)	
B1	Cádmio (Cd)	0,27	6,780E-13	0,0010	0,9995	2,91E-12	2,30E-11	2,24E-10	0,004
B2	Cádmio (Cd)	0,52	5,973E-13	0,0015	0,9998	2,34E-12	1,80E-11	1,74E-10	0,003
B3	Cádmio (Cd)	0,27	7,628E-13	0,0011	0,9993	2,98E-12	2,30E-11	2,23E-10	0,004
B4	Cádmio (Cd)	0,77	1,012E-12	0,0010	0,9996	4,27E-12	3,36E-11	3,27E-10	0,006
B5	Cádmio (Cd)	0,77	1,144E-12	0,0012	0,9978	4,88E-12	3,85E-11	3,74E-10	0,007
B6	Cádmio (Cd)	0,77	9,674E-13	0,0012	0,9985	4,13E-12	3,26E-11	3,17E-10	0,006
B7	Cádmio (Cd)	0,77	1,048E-12	0,0012	0,9967	4,59E-12	3,65E-11	3,55E-10	0,006
B8	Cádmio (Cd)	0,45	2,729E-12	0,0010	0,9935	1,20E-11	9,55E-11	9,30E-10	0,017
B9	Cádmio (Cd)	1,15	7,825E-13	0,0015	0,9990	3,40E-12	2,70E-11	2,63E-10	0,005
B10	Cádmio (Cd)	1,15	9,001E-13	0,0015	0,9984	3,63E-12	2,82E-11	2,73E-10	0,005
B11	Cádmio (Cd)	1,15	7,451E-13	0,0015	0,9984	2,98E-12	2,31E-11	2,24E-10	0,004
B12	Cádmio (Cd)	1,15	8,926E-13	0,0015	0,9982	4,05E-12	3,24E-11	3,16E-10	0,006
B13	Cádmio (Cd)	0,56	1,414E-12	0,0011	0,9964	6,15E-12	4,88E-11	4,75E-10	0,009
B14	Cádmio (Cd)	1,16	1,029E-12	0,0014	0,9986	4,42E-12	3,49E-11	3,40E-10	0,006
B15	Mercúrio (Hg)	15,2	3,698E-13	0,0011	0,9996	1,59E-12	1,26E-11	1,23E-10	-
B2	Mercúrio (Hg)	15,3	9,597E-13	0,0014	0,9995	3,75E-12	2,89E-11	2,80E-10	-
B13	Mercúrio (Hg)	10,3	2,334E-11	0,0021	0,8980	1,02E-10	8,05E-10	7,84E-09	-
B14	Mercúrio (Hg)	21,4	4,222E-12	0,0013	0,9740	1,81E-11	1,43E-10	1,40E-09	-
B16	Mercúrio (Hg)	23,9	9,912E-11	0,0097	0,9975	4,30E-10	3,41E-09	3,32E-08	-
B17	Ferro (Fe)	3,10	9,580E-12	0,0010	0,9967	3,82E-11	2,96E-10	2,87E-09	0,063
B18	Ferro (Fe)	3,10	7,434E-11	0,0010	0,9909	2,94E-10	2,27E-09	2,20E-08	0,484
B19	Ferro (Fe)	3,10	4,038E-11	0,0010	1,0000	1,68E-10	1,31E-09	1,28E-08	0,276

B20	Ferro (Fe)	3,10	7,760E-11	0,0010	0,9999	3,28E-10	2,59E-09	2,52E-08	0,541
B14	Ferro (Fe)	0,035	2,842E-12	0,0010	0,8220	1,22E-11	9,65E-11	9,39E-10	0,020
B20	Manganês (Mn)	3,10	2,402E-12	0,0012	0,9423	1,02E-11	8,00E-11	7,79E-10	0,015

Tabela D.2 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Gurjão (2005) à solução CCE.

Identificação do Ensaio	Contaminante	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D^*_p (m ² /s)	b (m)	Coefficiente de Determinação - r^2	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)	Coefficiente de Tortuosidade Aparente τ_a
G1	Cobre (Cu)	50	9,080E-13	0,0021	0,9951	4,018E-12	0,005
G2	Cobre (Cu)	100	8,061E-13	0,0021	0,9976	3,567E-12	0,005
G3	Cobre (Cu)	200	2,165E-13	0,0017	0,9997	9,581E-13	0,001
G4	Cobre (Cu)	400	2,785E-13	0,0016	0,9993	1,232E-12	0,002
G5	Cobre (Cu)	800	4,848E-13	0,0012	0,9854	2,145E-12	0,003
G6	Zinco (Zn)	50	1,073E-10	0,0012	0,9922	1,087E-09	1,520
G7	Zinco (Zn)	100	3,090E-11	0,0012	0,9776	3,131E-10	0,438
G8	Zinco (Zn)	200	9,910E-12	0,0012	0,9562	1,004E-10	0,140
G9	Zinco (Zn)	400	6,445E-12	0,0012	0,9534	6,531E-11	0,091
G10	Zinco (Zn)	800	6,723E-12	0,0012	0,9567	6,812E-11	0,095
G11	Cobre (Cu)	50	2,728E-12	0,0010	0,9976	1,565E-11	0,021
G12	Cobre (Cu)	100	9,414E-13	0,0014	0,9867	5,401E-12	0,007
G13	Cobre (Cu)	200	3,366E-13	0,0014	0,9980	1,931E-12	0,003
G14	Cobre (Cu)	400	5,031E-13	0,0013	0,9996	2,886E-12	0,004
G15	Cobre (Cu)	800	1,058E-12	0,0012	0,9832	6,072E-12	0,008
G16	Zinco (Zn)	50	7,296E-11	0,0009	0,9926	8,680E-10	1,214
G17	Zinco (Zn)	100	8,306E-12	0,0010	0,9618	9,881E-11	0,138
G18	Zinco (Zn)	200	5,096E-12	0,0010	0,9530	6,062E-11	0,085

G19	Zinco (Zn)	400	3,500E-12	0,0010	0,9466	4,164E-11	0,058
G20	Zinco (Zn)	800	3,463E-12	0,0010	0,9503	4,120E-11	0,058
G21	Cobre (Cu)	50	8,633E-13	0,0010	0,9872	3,681E-12	0,005
G22	Cobre (Cu)	100	6,189E-13	0,0011	0,9929	2,639E-12	0,004
G23	Cobre (Cu)	200	2,679E-13	0,0013	0,9987	1,142E-12	0,002
G24	Cobre (Cu)	400	2,135E-13	0,0014	0,9994	9,100E-13	0,001
G25	Cobre (Cu)	800	6,475E-13	0,0013	0,9830	2,760E-12	0,004
G26	Zinco (Zn)	50	1,733E-11	0,0010	0,9755	1,681E-10	0,235
G27	Zinco (Zn)	100	6,772E-12	0,0010	0,9623	6,571E-11	0,092
G28	Zinco (Zn)	200	7,668E-12	0,0010	0,9676	7,439E-11	0,104
G29	Zinco (Zn)	400	4,471E-12	0,0010	0,9515	4,338E-11	0,061
G30	Zinco (Zn)	800	4,929E-12	0,0010	0,9526	4,782E-11	0,067
G31	Cobre (Cu)	50	2,484E-12	0,0010	0,9852	2,123E-11	0,029
G32	Cobre (Cu)	100	1,446E-12	0,0010	0,9836	1,236E-11	0,017
G33	Cobre (Cu)	200	1,189E-12	0,0015	0,9799	1,016E-11	0,014
G34	Cobre (Cu)	400	2,830E-13	0,0016	0,9996	2,419E-12	0,003
G35	Cobre (Cu)	800	9,581E-13	0,0012	0,9703	8,188E-12	0,011
G36	Zinco (Zn)	50	7,228E-11	0,0009	0,9926	1,299E-09	1,817
G37	Zinco (Zn)	100	8,827E-11	0,0009	0,9939	1,587E-09	2,220
G38	Zinco (Zn)	200	6,316E-11	0,0010	0,9914	1,136E-09	1,588
G39	Zinco (Zn)	400	8,127E-12	0,0010	0,9596	1,461E-10	0,204
G40	Zinco (Zn)	800	8,706E-12	0,0010	0,9595	1,565E-10	0,219
G41	Cobre (Cu)	50	1,328E-12	0,0010	0,9526	1,060E-11	0,014
G42	Cobre (Cu)	100	7,259E-13	0,0010	0,9662	5,794E-12	0,008
G43	Cobre (Cu)	200	3,894E-13	0,0013	0,9905	3,108E-12	0,004
G44	Cobre (Cu)	400	1,746E-13	0,0014	0,9996	1,394E-12	0,002
G45	Cobre (Cu)	800	5,244E-13	0,0010	0,9765	4,185E-12	0,006
G46	Zinco (Zn)	50	3,689E-11	0,0010	0,9863	5,949E-10	0,832
G47	Zinco (Zn)	100	2,389E-11	0,0010	0,9803	3,853E-10	0,539

G48	Zinco (Zn)	200	2,347E-11	0,0010	0,9806	3,785E-10	0,529
G49	Zinco (Zn)	400	6,803E-12	0,0010	0,9614	1,097E-10	0,153
G50	Zinco (Zn)	800	7,270E-12	0,0010	0,9651	1,172E-10	0,164
G51	Cobre (Cu)	50	2,747E-11	0,0010	0,9980	2,652E-10	0,362
G52	Cobre (Cu)	100	2,355E-12	0,0010	0,9686	2,274E-11	0,031
G53	Cobre (Cu)	200	1,472E-12	0,0012	0,9911	1,422E-11	0,019
G54	Cobre (Cu)	400	7,534E-13	0,0014	0,9997	7,275E-12	0,010
G55	Cobre (Cu)	800	1,494E-12	0,0012	0,9809	1,442E-11	0,020
G56	Zinco (Zn)	50	8,765E-11	0,0010	0,9932	1,051E-09	1,469
G57	Zinco (Zn)	100	4,472E-11	0,0010	0,9870	5,361E-10	0,750
G58	Zinco (Zn)	200	9,173E-11	0,0010	0,9933	1,099E-09	1,538
G59	Zinco (Zn)	400	9,994E-12	0,0010	0,9702	1,198E-10	0,168
G60	Zinco (Zn)	800	9,186E-12	0,0010	0,9677	1,101E-10	0,154

Tabela D.3 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Zinco de Gurjão (2005) à solução CCE com determinação de nova concentração inicial.

Identificação do Ensaio	Contaminante	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Difusão com Retardo D^*_p (m ² /s)	b (m)	Coefficiente de Determinação r^2	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m ² /s)	Coefficiente de Tortuosidade Aparente τ_a
G6	Zinco (Zn)	4,7	8,678E-14	0,0012	1,0000	8,793E-13	0,001
G7	Zinco (Zn)	17,3	5,753E-15	0,0012	1,0000	5,829E-14	0,000
G8	Zinco (Zn)	58,9	1,897E-13	0,0012	0,9999	1,923E-12	0,003
G9	Zinco (Zn)	141,4	7,147E-14	0,0012	0,9998	7,242E-13	0,001
G10	Zinco (Zn)	284,1	1,267E-13	0,0012	0,9998	1,284E-12	0,002
G16	Zinco (Zn)	4,6	1,155E-13	0,0009	1,0000	1,374E-12	0,002
G17	Zinco (Zn)	27,9	2,512E-13	0,0010	1,0000	2,989E-12	0,004
G18	Zinco (Zn)	68,4	9,295E-13	0,0010	0,9999	1,106E-11	0,015

G19	Zinco (Zn)	159,4	4,224E-13	0,0010	1,0000	5,025E-12	0,007
G20	Zinco (Zn)	9,8	4,232E-12	0,0010	0,9997	5,034E-11	0,070
G26	Zinco (Zn)	323,5	1,733E-13	0,0010	1,0000	1,681E-12	0,002
G27	Zinco (Zn)	30,7	7,986E-13	0,0010	0,9997	7,748E-12	0,011
G28	Zinco (Zn)	59,4	2,795E-13	0,0010	0,9998	2,711E-12	0,004
G29	Zinco (Zn)	277,4	3,218E-13	0,0010	0,9999	3,122E-12	0,004
G30	Zinco (Zn)	144,8	5,192E-13	0,0010	1,0000	5,037E-12	0,007
G36	Zinco (Zn)	4,7	2,451E-12	0,0009	0,9999	4,407E-11	0,062
G37	Zinco (Zn)	8,4	6,862E-14	0,0009	0,9996	1,234E-12	0,002
G38	Zinco (Zn)	20,7	1,643E-13	0,0010	0,9985	2,953E-12	0,004
G39	Zinco (Zn)	111,5	1,747E-13	0,0010	1,0000	3,140E-12	0,004
G40	Zinco (Zn)	215,5	1,406E-15	0,0010	0,9999	2,528E-14	0,000
G46	Zinco (Zn)	6,9	3,802E-13	0,0010	0,9999	6,131E-12	0,009
G47	Zinco (Zn)	17,0	3,822E-13	0,0010	0,9996	6,162E-12	0,009
G48	Zinco (Zn)	34,3	3,742E-13	0,0010	0,9999	6,035E-12	0,008
G49	Zinco (Zn)	122,2	3,106E-13	0,0010	0,9998	5,008E-12	0,007
G50	Zinco (Zn)	221,7	1,588E-13	0,0010	0,9998	2,560E-12	0,004
G56	Zinco (Zn)	4,6	1,679E-13	0,0010	1,0000	2,013E-12	0,003
G57	Zinco (Zn)	12,7	1,381E-13	0,0010	1,0000	1,656E-12	0,002
G58	Zinco (Zn)	17,7	4,411E-14	0,0010	0,9987	5,288E-13	0,001
G59	Zinco (Zn)	107,6	1,126E-12	0,0010	0,9998	1,349E-11	0,019
G60	Zinco (Zn)	221,7	1,588E-13	0,0010	0,9998	1,903E-12	0,003

**APÊNDICE E – EXEMPLOS DE CÓDIGO DE AJUSTE DOS RESULTADOS
ÀS SOLUÇÕES DE ROWE ET AL.(2004) E CRANK (1975)**

AJUSTES DA SOLUÇÃO DE ROWE ET AL. (2004)

`c[x_, t_, d_, c0_, n_, ρ_, kd_, hf_] :=`

$$c0 \text{Exp}\left[x \sqrt{\frac{1}{d}} \frac{d(n+kd\rho)}{hf} \sqrt{\frac{1}{d}} + \left(\frac{d(n+kd\rho)}{hf} \sqrt{\frac{1}{d}}\right)^2 t\right]$$

$$\text{Erfc}\left[\frac{x \sqrt{\frac{1}{d}}}{2 \sqrt{t}} + \frac{d(n+kd\rho)}{hf} \sqrt{\frac{1}{d}} \sqrt{t}\right]$$

`c[x, t, d, c0, n, ρ, kd, hf]`

$$c0 e^{\frac{x(n+kd\rho)}{hf} + \frac{d t (n+kd\rho)^2}{hf^2}} \text{Erfc}\left[\frac{\sqrt{\frac{1}{d}} x}{2 \sqrt{t}} + \frac{\sqrt{t} (n+kd\rho)}{\sqrt{\frac{1}{d}} hf}\right]$$

ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

`lG = lB = l = 0.045`

`0.045`

`hfG = 0.069`

`0.069`

`caractensaiosG(*característica dos ensaios de Boscov*) =`

```
Import["C:\\Users\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4
- Dados\\Dados GURJÃO 2005.xlsx",
{"Data", 1, Table[lin, {lin, 4, 63}], Table[col, {col, 2, 6}]]];
```

`ρdG = caractensaiosG[[All, 2]];`

`nG = caractensaiosG[[All, 3]];`

`kdG = caractensaiosG[[All, 5]];`

Concentrações de Cobre (Cu)

```
rGCu =
  Import["C:\\Users\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados
    GURJÃO 2005.xlsx", {"Data", 2,
      Table[lin, {lin, 4, 12}], Table[col, {col, 2, 32}]]]; MatrixForm[rGCu]
( 0.    50.   100.   200.   400.   800.   50.   100.   200.   400.   800.   50.
 48.  44.42  93.06  195.59  398.78  644.17  32.39  81.21  189.23  392.8  601.43  38.01
 96.  44.77  92.52  195.04  381.73  642.52  25.25  76.25  184.19  381.2  592.    35.56
144.  44.56  91.35   195.    382.    642.53  21.69  75.84  183.37  360.89  553.46  32.72
192.  44.48  91.23  195.13  382.3  628.58  20.3  74.85  184.96  350.29  543.21  31.92
240.  44.37  90.88  195.13  384.99  628.03  18.04  73.9  185.94  340.23  533.37  31.78
288.  44.05  89.81  196.43  384.99  628.3  17.47  72.72  184.92  319.62  514.92  29.43
336.  44.08  89.5  195.73  382.69  628.58  16.07  69.77  178.72  309.88  508.16  28.67
384.  43.67  88.49  195.87  385.28  629.12  16.2  68.8  176.52  304.44  505.12  27.88

tGCu = rGCu[[All, 1]];
crGCu = Table[rGCu[[1, i]], {i, 2, 6}];
rGCu[[1, 17]]
50.
```

Ensaio G31 a G35

Ensaio G31

```
crG31Cu = rGCu[[All, 17]]
{50., 27.85, 26.88, 25.29, 23.73, 20.88, 20., 14.95, 15.56}

rG31Cu = Table[{tGCu[[i]], crG31Cu[[i]]}, {i, 1, Length[tGCu]};
MatrixForm[rG31Cu]
( 0.    50.
 48.  27.85
 96.  26.88
144.  25.29
192.  23.73
240.  20.88
288.  20.
336.  14.95
384.  15.56 )

Clear[parG31Cu]; parG31Cu = {}; fit = NonlinearModelFit[Drop[rG31Cu, 1],
  {c[0, t, D1, rG31Cu[[1, 2]], nG[[31]], odG[[31]], kdG[[31]], hfG},
  {{D1, 10-8}}, t]; AppendTo[parG31Cu, {D1} /. fit["BestFitParameters"],
  fit[{"AdjustedRSquared"}], fit[{"RSquared"}]]; fit["BestFitParameters"]
{D1 → 3.81558 × 10-6}
```

Ensaio G32

Ensaio G33

Ensaio G34

Ensaio G35

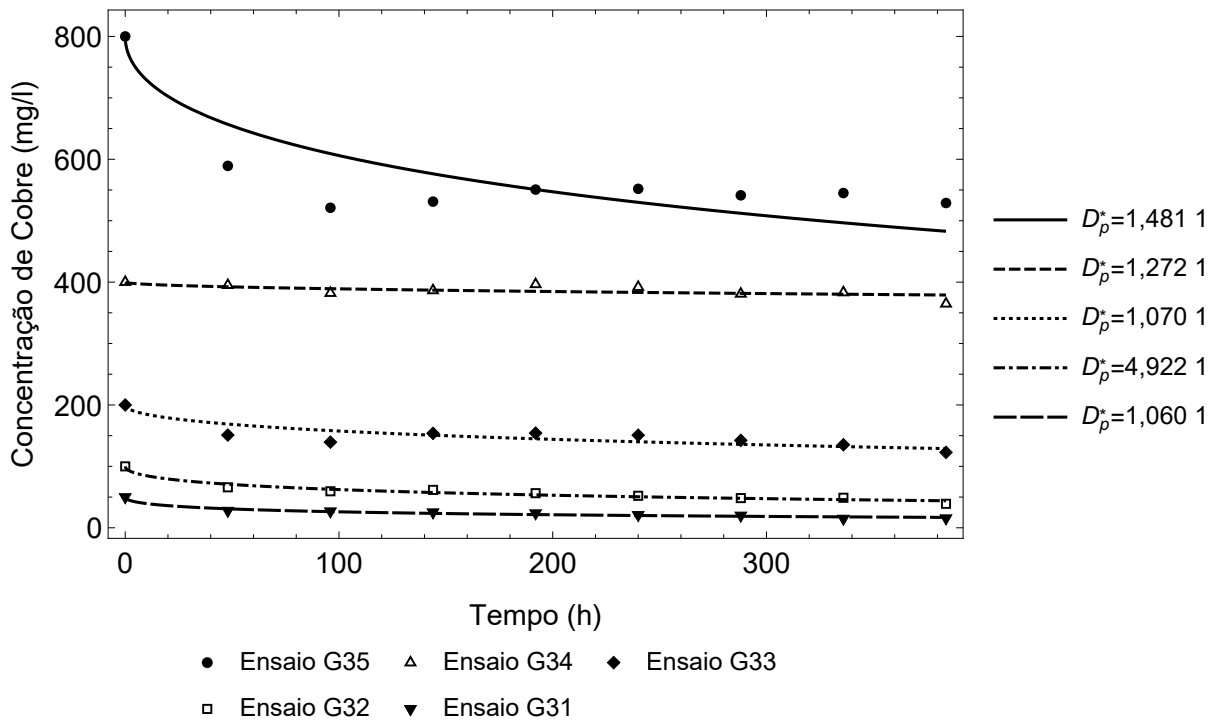
Resumo Cu

```
Clear[rowetableGCu];
rowetableGCu := {};
AppendTo[rowetableGCu, {parG35Cu}];
AppendTo[rowetableGCu, {parG34Cu}];
AppendTo[rowetableGCu, {parG33Cu}];
AppendTo[rowetableGCu, {parG32Cu}];
AppendTo[rowetableGCu, {parG31Cu}];
MatrixForm[rowetableGCu]

$$\begin{pmatrix} ( ( 5.33243 \times 10^{-7} ) ( 0.990305 ) ( 0.991517 ) ) \\ ( ( 4.58043 \times 10^{-9} ) ( 0.999541 ) ( 0.999598 ) ) \\ ( ( 3.85066 \times 10^{-7} ) ( 0.993321 ) ( 0.994156 ) ) \\ ( ( 1.77206 \times 10^{-6} ) ( 0.995293 ) ( 0.995881 ) ) \\ ( ( 3.81558 \times 10^{-6} ) ( 0.991431 ) ( 0.992502 ) ) \end{pmatrix}$$

Export["TabelaTextoRoweGCu2.xlsx", Flatten[rowetableGCu]]
TabelaTextoRoweGCu2.xlsx
```

```
Show[ListPlot[{rG35Cu, rG34Cu, rG33Cu, rG32Cu, rG31Cu},
  PlotTheme -> {"Monochrome"}, PlotLegends -> Placed[{"Ensaio G35",
    "Ensaio G34", "Ensaio G33", "Ensaio G32", "Ensaio G31"}, Bottom]],
Plot[{c[0, t, parG35Cu[[1, 1, 1]], rG35Cu[[1, 2]], nG[[35]], ρdG[[35]],
  kdG[[35]], hfG], c[0, t, parG34Cu[[1, 1, 1]], rG34Cu[[1, 2]],
  nG[[34]], ρdG[[34]], kdG[[34]], hfG], c[0, t, parG33Cu[[1, 1, 1]],
  rG33Cu[[1, 2]], nG[[33]], ρdG[[33]], kdG[[33]], hfG], c[0, t,
  parG32Cu[[1, 1, 1]], rG32Cu[[1, 2]], nG[[32]], ρdG[[32]], kdG[[32]], hfG],
c[0, t, parG31Cu[[1, 1, 1]], rG31Cu[[1, 2]], nG[[31]], ρdG[[31]],
  kdG[[31]], hfG}], {t, 0, 384}, PlotTheme -> {"Monochrome"},
PlotLegends -> {"Dp*=1,481 10-10m2/s", "Dp*=1,272 10-12m2/s",
  "Dp*=1,070 10-10m2/s", "Dp*=4,922 10-10m2/s", "Dp*=1,060 10-9m2/s"}],
Frame -> True, FrameLabel -> {"Tempo (h)", "Concentração de Cobre (mg/l)"},
GridLines -> {None, None},
BaseStyle -> {FontSize -> 15, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
ImageSize -> 500]
```



```
Export["CobreRowe.png", %]
```

CobreRowe.png

AJUSTES DA SOLUÇÃO DE CRANK (1975)

```
 $\alpha a[hf\_ , n\_ , \rho d\_ , kd\_ , L\_ ] := (hf / ((n + \rho d * kd) * L))$   
 $k[x\_ , t\_ , D\_ , L\_ , c0\_ , hf\_ , n\_ , \rho d\_ , kd\_ , qm\_ , Mmax\_ ] :=$   
 $c0 * ((hf / ((n + \rho d * kd) * L)) / (1 + (hf / ((n + \rho d * kd) * L))) +$   
 $Sum[ ((2 * (hf / ((n + \rho d * kd) * L)) /$   
 $(1 + (hf / ((n + \rho d * kd) * L)) + ((hf / ((n + \rho d * kd) * L))^2 * qm[ [m] ]^2)) *$   
 $Exp[ (-D qm[ [m] ]^2 t) / L^2 ], {m, 1, Mmax} ]]$   
  
Needs["Ersek`RootSearch`"]
```

ENSAIOS DE GURJÃO (2005)

lG = lB = l = 0.045

0.045

```
caractensaiosG(*característica dos ensaios de Boscov*) =  
Import["C:\\Users\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4  
- Dados\\Dados GURJÃO 2005.xlsx",  
{ "Data", 1, Table[lin, {lin, 4, 63}], Table[col, {col, 2, 6}]}];
```

$\rho dG = \text{caractensaiosG}[All, 2];$

```
{1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.58, 1.72,  
1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.72, 1.53, 1.53, 1.53,  
1.53, 1.53, 1.53, 1.53, 1.53, 1.53, 1.53, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86,  
1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86, 1.86,  
1.86, 1.86, 1.86, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5, 1.5}
```

$nG(*porosidades das amostras de Boscov*) = \text{caractensaiosG}[All, 3];$

```
{0.415205, 0.415205, 0.415205, 0.415205, 0.415205, 0.415205, 0.415205, 0.415205,  
0.415205, 0.415205, 0.363057, 0.363057, 0.363057, 0.363057, 0.363057, 0.363057,  
0.363057, 0.363057, 0.363057, 0.363057, 0.421965, 0.421965, 0.421965, 0.421965,  
0.421965, 0.421965, 0.421965, 0.421965, 0.421965, 0.295775, 0.295775,  
0.295775, 0.295775, 0.295775, 0.295775, 0.295775, 0.295775,  
0.295775, 0.319728, 0.319728, 0.319728, 0.319728, 0.319728, 0.319728,  
0.319728, 0.319728, 0.319728, 0.319728, 0.450549, 0.450549, 0.450549,  
0.450549, 0.450549, 0.450549, 0.450549, 0.450549, 0.450549}
```

```
hfG = caractensaiosG[[1, 4]];
```

```
0.069
```

```
kdG = caractensaiosG[[All, 5]];
```

```
{0.9, 0.9, 0.9, 0.9, 0.9, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 1., 1., 1., 1., 1.,  
2.3, 2.3, 2.3, 2.3, 2.3, 0.9, 0.9, 0.9, 0.9, 0.9, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4, 2.4,  
1.2, 1.2, 1.2, 1.2, 1.2, 2.7, 2.7, 2.7, 2.7, 2.7, 1.2, 1.2, 1.2, 1.2, 1.2,  
2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 2.6, 3.3, 3.3, 3.3, 3.3, 3.3}
```

Concentrações de Cobre (Cu)

```
rGCu =
```

```
Import["C:\\Users\\Yuri\\Documents\\Geotecnia\\Dissertação\\4 - Dados\\Dados  
GURJÃO 2005.xlsx", {"Data", 2,  
Table[lin, {lin, 4, 12}], Table[col, {col, 2, 32}]]; MatrixForm[rGCu]
```

```
( 0.    50.   100.   200.   400.   800.   50.   100.   200.   400.   800.   50.  
48.  44.42  93.06  195.59  398.78  644.17  32.39  81.21  189.23  392.8  601.43  38.01  
96.  44.77  92.52  195.04  381.73  642.52  25.25  76.25  184.19  381.2  592.    35.56  
144. 44.56  91.35  195.    382.    642.53  21.69  75.84  183.37  360.89  553.46  32.72  
192. 44.48  91.23  195.13  382.3  628.58  20.3  74.85  184.96  350.29  543.21  31.92  
240. 44.37  90.88  195.13  384.99  628.03  18.04  73.9  185.94  340.23  533.37  31.78  
288. 44.05  89.81  196.43  384.99  628.3  17.47  72.72  184.92  319.62  514.92  29.43  
336. 44.08  89.5  195.73  382.69  628.58  16.07  69.77  178.72  309.88  508.16  28.67  
384. 43.67  88.49  195.87  385.28  629.12  16.2  68.8  176.52  304.44  505.12  27.88
```

```
tGCu = rGCu[[All, 1]];
```

```
{0., 48., 96., 144., 192., 240., 288., 336., 384.}
```

```
crGCu = Table[rGCu[[1, i]], {i, 2, 6}];
```

```
{50., 100., 200., 400., 800.}
```

Ensaio G31 a G35

Ensaio G31

```
crG31Cu = rGCu[[All, 17]];
```

```
{50., 27.85, 26.88, 25.29, 23.73, 20.88, 20., 14.95, 15.56}
```

```
rG31Cu = Table[{tGCu[[i]], crG31Cu[[i]]}, {i, 1, Length[tGCu]}];
```

```
MatrixForm[rG31Cu]
```

```
( 0.    50. )  
48.  27.85 )  
96.  26.88 )  
144. 25.29 )  
192. 23.73 )  
240. 20.88 )  
288.  20. )  
336. 14.95 )  
384. 15.56 )
```



```

αG31 = αa[hfG, nG[[31]], ρdG[[31]], kdG[[31]], 1]
0.606594

qmG31 = Flatten[RootSearch[Tan[q1] + αG31 * q1 == 0, {q1, 1, 400}] /. Rule -> (#2 &)];
$MinPrecision::preaset : Cannot set $MinPrecision to -∞; value must be a non-negative number or Infinity. >>

Clear[parG31Cu]; parG31Cu = {};
fit = NonlinearModelFit[rG31Cu, {k[0, t, D1, 1, rG31Cu[[1, 2]], hfG, nG[[31]],
    ρdG[[31]], kdG[[31]], qmG31, Length[qmG31]]}, {{D1, 10-8}}, t];
AppendTo[parG31Cu, {D1} /. fit["BestFitParameters"],
    fit[{"AdjustedRSquared"}], fit[{"RSquared"}]]; fit["BestFitParameters"]
{D1 -> 4.07898 × 10-6}

```

Ensaio G32

Ensaio G33

Ensaio G34

Ensaio G35

Resumo Cu (G31 a G35)

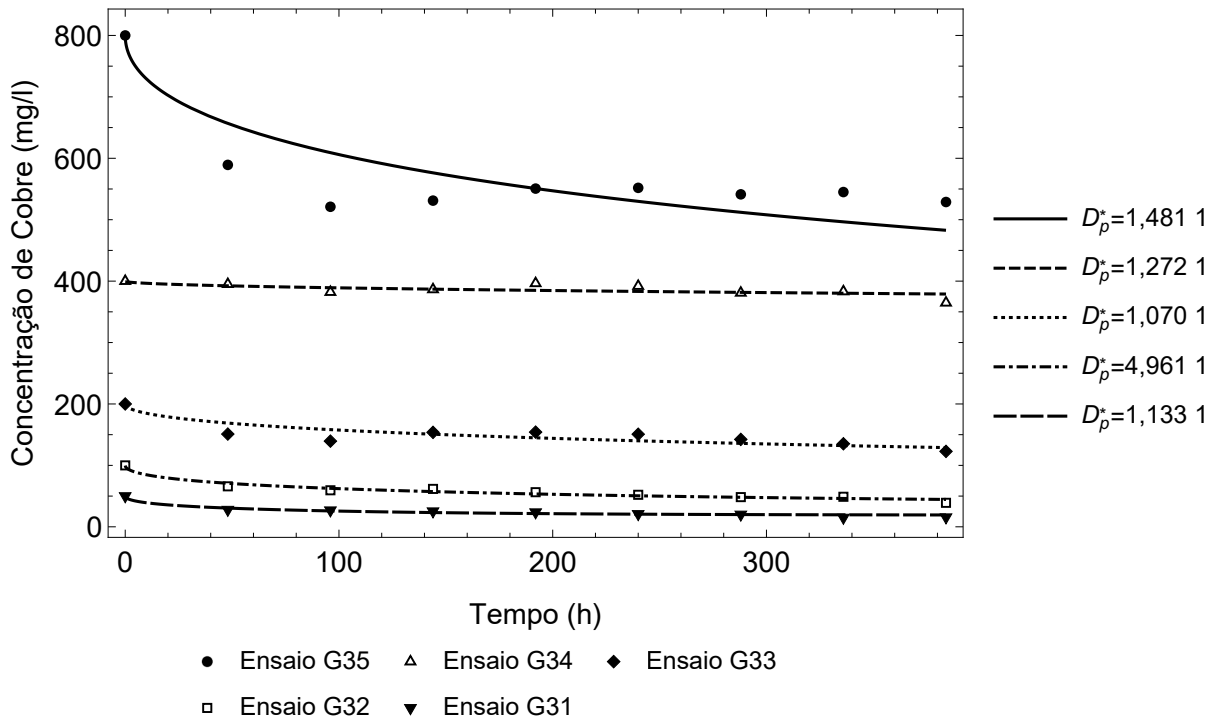
```

Clear[cranktableGCu];
cranktableGCu := {};
AppendTo[cranktableGCu, {parG35Cu}];
AppendTo[cranktableGCu, {parG34Cu}];
AppendTo[cranktableGCu, {parG33Cu}];
AppendTo[cranktableGCu, {parG32Cu}];
AppendTo[cranktableGCu, {parG31Cu}];
MatrixForm[cranktableGCu / 3600]
( ( ( 1.48126 × 10-10 ) ( 0.000275688 ) ( 0.000275921 ) ) )
( ( 1.27234 × 10-12 ) ( 0.000277667 ) ( 0.000277679 ) )
( ( 1.06963 × 10-10 ) ( 0.000276306 ) ( 0.000276469 ) )
( ( 4.96153 × 10-10 ) ( 0.000276833 ) ( 0.000276938 ) )
( ( 1.13305 × 10-9 ) ( 0.000275281 ) ( 0.000275558 ) ) )

Export["TabelaTextoCrankGCu2.xlsx", Flatten[cranktableGCu]]
TabelaTextoCrankGCu2.xlsx

```

```
Show[ListPlot[{rG35Cu, rG34Cu, rG33Cu, rG32Cu, rG31Cu},
  PlotTheme -> {"Monochrome"}, PlotLegends -> Placed[{"Ensaio G35",
    "Ensaio G34", "Ensaio G33", "Ensaio G32", "Ensaio G31"}, Bottom]],
  Plot[{k[0, t, parG35Cu[[1, 1, 1]], 1, rG35Cu[[1, 2]], hfG, nG[[35]],
    ρdG[[35]], kdG[[35]], qmG35, Length[qmG35]], k[0, t, parG34Cu[[1, 1, 1]], 1,
    rG34Cu[[1, 2]], hfG, nG[[34]], ρdG[[34]], kdG[[34]], qmG34, Length[qmG34]],
    k[0, t, parG33Cu[[1, 1, 1]], 1, rG33Cu[[1, 2]], hfG, nG[[33]], ρdG[[33]],
    kdG[[33]], qmG33, Length[qmG33]], k[0, t, parG32Cu[[1, 1, 1]], 1,
    rG32Cu[[1, 2]], hfG, nG[[32]], ρdG[[32]], kdG[[32]], qmG32, Length[qmG32]],
    k[0, t, parG31Cu[[1, 1, 1]], 1, rG31Cu[[1, 2]], hfG, nG[[31]], ρdG[[31]],
    kdG[[31]], qmG31, Length[qmG31]]}, {t, 0, 384}, PlotTheme -> {"Monochrome"},
  PlotLegends -> {"Dp*=1,481 10-10m2/s", "Dp*=1,272 10-12m2/s",
    "Dp*=1,070 10-10m2/s", "Dp*=4,961 10-10m2/s", "Dp*=1,133 10-9m2/s"}],
  Frame -> True, FrameLabel -> {"Tempo (h)", "Concentração de Cobre (mg/l)"},
  GridLines -> {None, None},
  BaseStyle -> {FontSize -> 15, FontWeight -> Plain, FontFamily -> Times},
  ImageSize -> 500]
```



```
Export["CobreCrank.png", %]
```

```
CobreCrank.png
```

APÊNDICE F – RESULTADOS DO AJUSTE ÀS SOLUÇÕES DE ROWE ET AL. (2004) E CRANK (1975)

Tabela F.1 – Resultados obtidos do ajuste dos dados de Gurjão (2005) à solução CCE e às soluções de Rowe et al. (2004) e Crank (1975).

Informações do Ensaio			Solução CCE			Rowe et al. (1995)			Crank (1975)		
Id.	Contaminante	Concentração Inicial C_0 (mg/l)	Coefficiente de Determinação r^2	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)	Coefficiente de Tortuosidade Aparente τ_a	Coefficiente de Determinação r^2	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)	Coefficiente de Tortuosidade Aparente τ_a	Coefficiente de Determinação r^2	Coefficiente de Difusão no Solo D^* (m^2/s)	Coefficiente de Tortuosidade Aparente τ_a
G1	Cobre (Cu)	50	0,9951	4,018E-12	0,005	0,9992	9,698E-11	0,132	0,9992	9,698E-11	0,132
G2	Cobre (Cu)	100	0,9976	3,567E-12	0,005	0,9999	6,319E-11	0,086	0,9999	6,319E-11	0,086
G3	Cobre (Cu)	200	0,9997	9,581E-13	0,001	0,9999	2,996E-12	0,004	0,9999	2,996E-12	0,004
G4	Cobre (Cu)	400	0,9993	1,232E-12	0,002	0,9998	9,271E-12	0,013	0,9998	9,271E-12	0,013
G5	Cobre (Cu)	800	0,9854	2,145E-12	0,003	0,9971	3,944E-10	0,538	0,9973	3,944E-10	0,538
G6	Zinco (Zn)	50	0,9922	1,087E-09	1,520	0,8880	2,041E-07	285,424	0,7492	7,329E-07	1025,094
G7	Zinco (Zn)	100	0,9776	3,131E-10	0,438	0,9021	5,283E-08	73,892	0,9363	7,652E-07	1070,218
G8	Zinco (Zn)	200	0,9562	1,004E-10	0,140	0,9297	1,363E-08	19,056	0,9967	4,511E-08	63,094
G9	Zinco (Zn)	400	0,9534	6,531E-11	0,091	0,9488	7,923E-09	11,081	0,9799	1,184E-08	16,556
G10	Zinco (Zn)	800	0,9567	6,812E-11	0,095	0,9520	8,407E-09	11,758	0,9830	1,305E-08	18,254
G11	Cobre (Cu)	50	0,9976	1,565E-11	0,021	0,9978	1,046E-08	14,269	0,9830	1,128E-08	15,392
G12	Cobre (Cu)	100	0,9867	5,401E-12	0,007	0,9987	7,316E-10	0,998	0,9988	7,316E-10	0,998
G13	Cobre (Cu)	200	0,9980	1,931E-12	0,003	0,9998	5,169E-11	0,071	0,9998	5,169E-11	0,071
G14	Cobre (Cu)	400	0,9996	2,886E-12	0,004	0,9979	1,927E-10	0,263	0,9980	1,927E-10	0,263
G15	Cobre (Cu)	800	0,9832	6,072E-12	0,008	0,9981	1,315E-09	1,794	0,9983	1,316E-09	1,795
G16	Zinco (Zn)	50	0,9926	8,680E-10	1,214	0,8899	2,376E-07	332,315	0,7573	8,972E-07	1254,759
G17	Zinco (Zn)	100	0,9618	9,881E-11	0,138	0,9312	1,843E-08	25,782	0,9992	6,854E-08	95,856
G18	Zinco (Zn)	200	0,9530	6,062E-11	0,085	0,9436	9,946E-09	13,910	0,9808	1,709E-08	23,900

G19	Zinco (Zn)	400	0,9466	4,164E-11	0,058	0,9520	6,065E-09	8,483	0,9715	6,585E-09	9,210
G20	Zinco (Zn)	800	0,9503	4,120E-11	0,058	0,9572	6,024E-09	8,425	0,9745	6,481E-09	9,064
G21	Cobre (Cu)	50	0,9872	3,681E-12	0,005	0,9994	1,886E-09	2,573	0,9995	1,905E-09	2,599
G22	Cobre (Cu)	100	0,9929	2,639E-12	0,004	0,9998	6,597E-10	0,900	0,9999	6,597E-10	0,900
G23	Cobre (Cu)	200	0,9987	1,142E-12	0,002	1,0000	3,645E-11	0,050	1,0000	3,645E-11	0,050
G24	Cobre (Cu)	400	0,9994	9,100E-13	0,001	1,0000	1,227E-11	0,017	1,0000	1,227E-11	0,017
G25	Cobre (Cu)	800	0,9830	2,760E-12	0,004	0,9964	4,845E-10	0,661	0,9967	4,845E-10	0,661
G26	Zinco (Zn)	50	0,9755	1,681E-10	0,235	0,9144	4,035E-08	56,435	0,9578	7,510E-07	1050,307
G27	Zinco (Zn)	100	0,9623	6,571E-11	0,092	0,9441	1,308E-08	18,289	0,9975	3,581E-08	50,083
G28	Zinco (Zn)	200	0,9676	7,439E-11	0,104	0,9478	1,535E-08	21,465	0,9992	4,500E-08	62,934
G29	Zinco (Zn)	400	0,9515	4,338E-11	0,061	0,9479	7,625E-09	10,665	0,9791	1,163E-08	16,265
G30	Zinco (Zn)	800	0,9526	4,782E-11	0,067	0,9448	8,651E-09	12,099	0,9832	1,654E-08	23,135
G31	Cobre (Cu)	50	0,9852	2,123E-11	0,029	0,9925	9,058E-09	12,358	0,9910	9,683E-09	13,211
G32	Cobre (Cu)	100	0,9836	1,236E-11	0,017	0,9959	4,207E-09	5,739	0,9966	4,240E-09	5,785
G33	Cobre (Cu)	200	0,9799	1,016E-11	0,014	0,9942	9,141E-10	1,247	0,9947	9,141E-10	1,247
G34	Cobre (Cu)	400	0,9996	2,419E-12	0,003	0,9996	1,087E-11	0,015	0,9996	1,087E-11	0,015
G35	Cobre (Cu)	800	0,9703	8,188E-12	0,011	0,9915	1,266E-09	1,727	0,9925	1,266E-09	1,727
G36	Zinco (Zn)	50	0,9926	1,299E-09	1,817	0,9930	2,345E-07	328,041	0,8552	1,212E-06	1695,455
G37	Zinco (Zn)	100	0,9939	1,587E-09	2,220	0,9942	2,890E-07	404,228	0,8331	1,226E-06	1714,786
G38	Zinco (Zn)	200	0,9914	1,136E-09	1,588	0,9920	1,839E-07	257,219	0,8799	1,242E-06	1737,467
G39	Zinco (Zn)	400	0,9596	1,461E-10	0,204	0,9725	1,784E-08	24,954	0,9875	4,198E-08	58,714
G40	Zinco (Zn)	800	0,9595	1,565E-10	0,219	0,9716	1,939E-08	27,116	0,9903	5,188E-08	72,566
G41	Cobre (Cu)	50	0,9526	1,060E-11	0,014	0,9794	2,949E-09	4,023	0,9835	2,994E-09	4,085
G42	Cobre (Cu)	100	0,9662	5,794E-12	0,008	0,9895	1,223E-09	1,668	0,9908	1,223E-09	1,668
G43	Cobre (Cu)	200	0,9905	3,108E-12	0,004	0,9979	1,559E-10	0,213	0,9979	1,559E-10	0,213
G44	Cobre (Cu)	400	0,9996	1,394E-12	0,002	1,0000	4,577E-12	0,006	1,0000	4,577E-12	0,006
G45	Cobre (Cu)	800	0,9765	4,185E-12	0,006	0,9942	7,157E-10	0,976	0,9947	7,157E-10	0,976
G46	Zinco (Zn)	50	0,9863	5,949E-10	0,832	0,9031	9,851E-08	137,774	0,9300	1,090E-06	1524,968
G47	Zinco (Zn)	100	0,9803	3,853E-10	0,539	0,9080	6,088E-08	85,141	0,9300	1,090E-06	1524,968

G48	Zinco (Zn)	200	0,9806	3,785E-10	0,529	0,9108	5,973E-08	83,532	0,9710	1,084E-06	1516,642
G49	Zinco (Zn)	400	0,9614	1,097E-10	0,153	0,9423	1,376E-08	19,238	0,9722	1,142E-06	1597,179
G50	Zinco (Zn)	800	0,9651	1,172E-10	0,164	0,9458	1,501E-08	20,992	0,9842	2,288E-08	31,996
G51	Cobre (Cu)	50	0,9980	2,652E-10	0,362	0,9921	5,863E-08	79,992	0,9880	1,582E-08	21,580
G52	Cobre (Cu)	100	0,9686	2,274E-11	0,031	0,9863	2,804E-09	3,826	0,8911	6,817E-07	930,004
G53	Cobre (Cu)	200	0,9911	1,422E-11	0,019	0,9992	9,332E-10	1,273	0,9902	2,814E-09	3,840
G54	Cobre (Cu)	400	0,9997	7,275E-12	0,010	0,9934	1,512E-10	0,206	0,9993	9,332E-10	1,273
G55	Cobre (Cu)	800	0,9809	1,442E-11	0,020	0,9950	9,361E-10	1,277	0,9937	1,512E-10	0,206
G56	Zinco (Zn)	50	0,9932	1,051E-09	1,469	0,8943	1,591E-07	222,454	0,9958	1,162E-09	1,625
G57	Zinco (Zn)	100	0,9870	5,361E-10	0,750	0,8950	7,780E-08	108,806	0,8556	8,148E-07	1139,629
G58	Zinco (Zn)	200	0,9933	1,099E-09	1,538	0,8912	1,668E-07	233,270	0,9282	7,998E-07	1118,604
G59	Zinco (Zn)	400	0,9702	1,198E-10	0,168	0,9415	1,416E-08	19,800	0,8509	8,324E-07	1164,169
G60	Zinco (Zn)	800	0,9677	1,101E-10	0,154	0,9406	1,275E-08	17,831	0,9951	3,212E-08	44,916