

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**CÁLCULO FRACIONÁRIO, MICROTOMOGRÁFIA E MULTIFRACTALIDADE  
APLICADOS À MODELAGEM DE ENSAIOS EM COLUNA EM DIFERENTES  
ESCALAS**

**ALUNO: RICARDO MENDONÇA DE MORAES, MSc**

**ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, PhD**

**TESE DE DOUTORADO EM GEOTECNIA**

**PUBLICAÇÃO: G.TD-137/2017**

**BRASÍLIA / DF: SETEMBRO/2017**

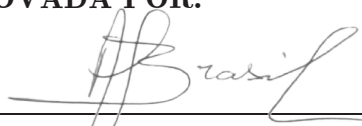
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

CÁLCULO FRACIONÁRIO, MICROTOMOGRÁFIA E MULTIFRACTALIDADE  
APLICADOS À MODELAGEM DE ENSAIOS EM COLUNA EM DIFERENTES  
ESCALAS

RICARDO MENDONÇA DE MORAES

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

APROVADA POR:



---

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



---

PROF. ANDRÉ PACHECO DE ASSIS, PhD (UnB)  
(EXAMINADOR INTERNO)



---

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



---

PROF. ADOLFO NICOLAS POSADAS DURAND, PhD (CIP/IFPRI)  
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 29 de setembro de 2017.

## FICHA CATALOGRÁFICA

DE MORAES, RICARDO MENDONÇA

Cálculo Fracionário, Microtomografia e Multifractalidade Aplicados à Modelagem de Ensaios em Coluna em Diferentes Escalas [Distrito Federal] 2017 xvi, 116 p., 300 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Geotecnia, 2017)

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1. Equação Advectiva-Dispersiva Fracionária      2. Ensaios em Coluna

3. Microtomografia Computadorizada      4. Multifractalidade

I. ENC/FT/UnB

II. Doutor

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

de Moraes, R. M., (2017). Cálculo Fracionário, Microtomografia e Multifractalidade Aplicados à Modelagem de Ensaios em Coluna em Diferentes Escalas. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-137/2017, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 116 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Ricardo Mendonça de Moraes

TÍTULO DA TESE DE DOUTORADO: Cálculo Fracionário, Microtomografia e Multifractalidade Aplicados à Modelagem de Ensaios em Coluna em Diferentes Escalas

GRAU / ANO: Doutor / 2017

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

---

Ricardo Mendonça de Moraes

ricardo\_m\_moraes@hotmail.com

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades e bênçãos que me concede.

A minha mãe, pai, irmã e noiva por todo amor, apoio e carinho que têm me proporcionado ao longo de minha vida.

Ao meu professor e orientador André Brasil pela amizade, conselhos e ajudas durante todo o percurso.

A Universidade de Brasília (UnB), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

A professora Rejane Nascentes (UFV) pela disponibilidade do equipamento e ajuda na execução dos ensaios laboratoriais.

A Empraba-Instrumentação (São Carlos-SP) e ao Centro Internacional de La Papa (CIP), especialmente aos professores Silvio Crestana, Adolfo Posadas e ao Dr. Paulo Lasso, pela disponibilidade e ajuda na realização das microtomografias e uso do software multifractal.

OBRIGADO.

## RESUMO

A modelagem convencional do fenômeno de transporte de contaminantes em meio poroso falha em simular curvas de chegada com cauda longa e gera um coeficiente de dispersão que é dependente da escala para a qual foi calculado. A inclusão do cálculo fracionário no modelo de transporte de contaminantes visa melhorar a problemática convencional relacionando o índice de derivação fracionário com a complexidade de organização dos vazios do solo e o parâmetro de assimetria com a anisotropia dos canais de percolação do solo. Dessa forma, esta tese propõe uma modificação na equação diferencial fracionária de transporte e uma nova solução para a mesma, a qual atende a condição de inicial e de contorno do tipo fonte contínua e meio semi-infinito e leva em consideração o parâmetro de assimetria. Além disso, este trabalho utiliza a realização de ensaios em coluna em diferentes escalas, microtomografias computadorizadas e o uso da técnica multifractal para análise e comparação da precisão de modelagem da solução proposta, da solução fracionária mais difundida na literatura e da solução convencional da equação clássica. Os ajustes obtidos com a nova solução fracionária proposta conseguem simular com maior precisão os dados experimentais dos ensaios em coluna em comparação com a solução fracionária simétrica da literatura e com a solução convencional. Além disso, os modelos fracionários preveem melhor a dispersão dos ensaios de maior escala e a correta avaliação do índice de derivação e parâmetro de assimetria reduz a dependência da escala do coeficiente de dispersão fracionário. A análise multifractal das microtomografias computadorizadas relaciona os valores de índice de derivação e assimetria encontrados com a complexidade ou entropia de organização e distribuição dos vazios do solo.

Palavras Chave: Transporte de Contaminantes, Cálculo Fracionário, Ensaios em Coluna, Microtomografia, Multifractais

## ABSTRACT

Conventional modeling of the contaminant transport phenomenon in porous media fails to simulate long tail breakthrough curves and generates a scale-dependent dispersion coefficient. The inclusion of fractional calculus in the transport model improves the conventional problematic by relating the fractional derivation index to the complexity of soil void organization and the asymmetry parameter with the anisotropy of the percolation channels. Thus, this thesis proposes a modification in the fractional differential transport equation and a new solution, which satisfies the continuous source and semi-infinite initial and boundary conditions and includes the asymmetry parameter. In addition, this work uses column tests at different scales, computerized microtomographies and the multifractal technique to analyze and compare the modeling accuracy of the proposed solution, the widespread fractional solution found in the literature, and the conventional solution of the classical equation. The fits obtained with the proposed fractional solution more accurately simulated the experimental data of the column tests in comparison to the symmetrical fractional solution found in the literature and the conventional solution. In addition, the fractional models better predicted the dispersion of the larger scale tests and the correct assessment of the derivation index and asymmetry parameter reduces the scale-dependency of the fractional dispersion coefficient. The multifractal analysis of the computerized microtomographies correlates the values of derivation index and asymmetry found in the fit process with the complexity or entropy of organization and distribution of the voids in the soil.

Keywords: Contaminant Transport, Fractional Calculus, Column Tests, Microtomography, Multifractals

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Motivação . . . . .	2
1.1.1	Paradigma Clássico . . . . .	3
1.1.2	Paradigma Fracionário . . . . .	4
1.2	Objetivos da Pesquisa . . . . .	7
1.3	Estruturação da Tese . . . . .	7
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>9</b>
2.1	Modelagem Convencional . . . . .	9
2.1.1	Solução Tipo Pico Instantâneo . . . . .	10
2.1.2	Abordagem Estatística . . . . .	13
2.1.3	Solução Tipo Fonte Contínua . . . . .	17
2.2	Cálculo Fracionário . . . . .	21
2.2.1	Definição de Grunwald-Letnikov . . . . .	23
2.2.2	Definição de Riemann-Liouville . . . . .	27
2.2.2.1	Integral de Riemann-Liouville . . . . .	27
2.2.2.2	Derivada de Riemann-Liouville . . . . .	32
2.2.3	Potencial de Riesz . . . . .	34
2.3	Modelagem Fracionária . . . . .	36
2.3.1	Solução Tipo Pico Instantâneo . . . . .	37
2.3.2	Abordagem Estatística . . . . .	41
2.3.3	Solução Tipo Fonte Contínua . . . . .	45

---

2.4	Multifractalidade . . . . .	47
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>53</b>
3.1	Modelos de Transporte de Contaminantes . . . . .	54
3.2	Ensaio Laboratoriais . . . . .	54
3.2.1	Ensaio de Caracterização do Solo . . . . .	54
3.2.2	Ensaio em Coluna . . . . .	58
3.2.2.1	Equipamento . . . . .	59
3.2.2.2	Procedimento . . . . .	60
3.2.3	Calibração e Comparação . . . . .	63
3.2.3.1	Definição dos Parâmetros de Ajuste . . . . .	63
3.2.3.2	Análise do Efeito de Escala . . . . .	67
3.2.4	Microtomografia Computadorizada e Análise Multifractal . . . . .	69
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>72</b>
4.1	Modelo Matemático Fracionário . . . . .	72
4.1.1	Solução Tipo Pico Instantâneo . . . . .	73
4.1.2	Solução Tipo Fonte Contínua . . . . .	75
4.2	Ensaio em Coluna . . . . .	78
4.3	Calibração dos Parâmetros de Transporte . . . . .	81
4.4	Análise do Efeito de Aumento de Escala . . . . .	87
4.4.1	Simulação das Colunas com 12 cm de Altura . . . . .	88
4.4.2	Comparação dos Parâmetros Ajustados em Cada Escala . . . . .	90
4.5	Análise Multifractal . . . . .	94



---

<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>107</b>
5.1 Sugestões para Pesquisas Futuras . . . . .	109
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>111</b>

## Lista de Figuras

1.1	Mecanismos de dispersão mecânica. . . . .	2
1.2	O efeito da escala. . . . .	3
1.3	O floco de neve de Koch. . . . .	5
2.1	(a) Solução da <i>ADE</i> com apenas advecção e (b) com apenas dispersão pura.	13
2.2	<i>Random Walk</i> unidimensional simétrico. . . . .	14
2.3	Validação do teorema do limite central com o histograma de várias iterações da média amostral $\bar{X}$ com $n = 1000$ . . . . .	15
2.4	Movimento Browniano como o limite de escala de um <i>Random Walk</i> . . . . .	17
2.5	Relação entre (a) a movimentação de 50 partículas sob movimento Browniano e (b) a solução da <i>ADE</i> , com $v = 0$ e $D_h = 5$ . . . . .	17
2.6	Esquema ilustrativo do ensaio em coluna com fluxo ascendente. . . . .	18
2.7	(a) Comportamento da solução completa vs simplificada sem advecção e (b) com advecção. . . . .	20
2.8	Solução de Ogata e Banks (1961) com parâmetros adimensionais $\eta$ e $\xi$ . . . . .	21
2.9	Diferenciação fracionária como intermediária de duas ordens inteiras. . . . .	21
2.10	Experimento de pensamento. . . . .	22
2.11	O peso de cada ponto $m$ da derivada de Grunwald-Letnikov. . . . .	26
2.12	O operador local convencional e o não-local fracionário (Schumer et al., 2009). . . . .	26
2.13	O comportamento da função exponencial $\Phi_\alpha(x)$ . . . . .	31
2.14	A derivada fracionária de Riemann-Liouville de ordem 0.3. . . . .	32
2.15	A união dos operadores de diferenciação para a descrição completa da função.	33
2.16	Esquema representativo das derivações em avanço e em atraso. . . . .	34

2.17 (a) Derivação convencional de $x^2$ , (b) derivação convencional de $x^{2.5}$ e (c) derivação fracionária de $x^{2.5}$ . . . . .	36
2.18 O comportamento de cauda longa de certas distribuições probabilísticas. . . . .	38
2.19 Solução da <i>FADE</i> para condição tipo pico e a influência (a) do índice de derivação $\alpha$ e (b) do parâmetro de assimetria $\beta$ . . . . .	40
2.20 Validação do teorema do limite central generalizado com o histograma de várias iterações da média amostral $\bar{X}$ com $n = 1000$ . . . . .	41
2.21 Voo de Lévy como o limite de escala de um <i>random walk</i> com distribuição de cauda longa. . . . .	43
2.22 (a) Voo de Lévy com assimetria positiva $\beta = 1$ e (b) com assimetria negativa $\beta = -1$ . . . . .	44
2.23 Relação entre (a) a movimentação de 50 partículas sob voo de Lévy e (b) a solução da <i>FADE</i> , com $v = 0$ e $D_f = 5$ . . . . .	45
2.24 Solução da <i>FADE</i> para fonte contínua. . . . .	47
2.25 Método do <i>box-counting</i> (Borges et al., 2017, In press). . . . .	48
2.26 O espectro multifractal. . . . .	51
3.1 Fluxograma da metodologia adotada. . . . .	53
3.2 Local de coleta do solo (Lat:-19.212616,Long:-46.233301). . . . .	55
3.3 Curva granulométrica. . . . .	56
3.4 Exemplos de curvas de chegada (Rowe, 1995). . . . .	59
3.5 Equipamento utilizado nos ensaios em coluna, (a) câmara de ensaio, (b) frascos de Mariotte, (c) interface ar-água e (d) coletores de efluente. . . . .	60
3.6 Procedimentos de ensaio, (a) preparação das amostras de solo, (b) montagem da câmara de ensaio e (c) coletas de efluente ao longo do ensaio. . . . .	61
3.7 Visualização geral do ensaio em coluna. . . . .	62
3.8 (a) Efeito da velocidade $v^*$ e (b) efeito dos coeficientes de dispersão $D_h^*$ e $D_f^*$ . . . . .	65

---

3.9	Metodologia de análise do efeito de escala. . . . .	68
3.10	Coleta de amostras para microtomografia. . . . .	70
3.11	(a) Microtomógrafo SkyScan 1172 e (b) montagem das amostras de solo. . . . .	70
3.12	Software MASS. . . . .	71
4.1	Comportamento do parâmetro de escala $\gamma$ segundo (a,b) Benson (1998) e (c,d) segundo a solução proposta. . . . .	74
4.2	Solução da <i>R-FADE</i> para fonte contínua de contaminação, com (a) $\alpha$ variável e (b) $\beta$ variável. . . . .	77
4.3	Erro entre a solução convencional e a solução fracionária proposta para $\alpha = 2$ em função dos parâmetros adimensionais $\xi$ e $\eta$ . . . . .	78
4.4	Curvas de chegada das amostras (a) CP01-6, (b) CP02-6, (c) CP03-6 e (d) CP04-6 com 6 cm de altura. . . . .	79
4.5	Curvas de chegada das amostras (a) CP01-12, (b) CP02-12, (c) CP03-12 e (d) CP04-12 com 12 cm de altura. . . . .	80
4.6	Ajuste das curvas experimentais da amostra CP01-6 para o metal (a) chumbo e (b) cobre. . . . .	83
4.7	Ajuste das curvas experimentais da amostra CP02-6 para o metal (a) chumbo e (b) cobre. . . . .	84
4.8	Ajuste das curvas experimentais da amostra CP03-6 para o metal (a) cádmio e (b) cobre. . . . .	85
4.9	Ajuste das curvas experimentais da amostra CP04-6 para o metal (a) cádmio e (b) cobre. . . . .	86
4.10	Simulação das curvas de chegada das amostras (a) CP01-12, (b) CP02-12 e (c) CP03-12 de 12 cm de altura para o metal cobre (Cu). . . . .	89
4.11	Ajuste das curvas experimentais das amostras (a) CP01-12 e (b) CP02-12 para o metal cobre (Cu). . . . .	91
4.12	Ajuste das curvas experimentais das amostras (a) CP01-12 e (b) CP02-12 para o metal cobre (Cu). . . . .	92

---

4.13	Distribuição t de student da razão entre os coeficientes de dispersão ajustados na escala maior e na escala menor. . . . .	93
4.14	(a) Projeções verticais obtidas durante a execução da microtomografia e (b) os cortes transversais 2D resultantes do tratamento das projeções. . . .	95
4.15	(a) Seleção da porção central dos cortes 2D no software CTan e (b) imagens resultantes de 1000x1000 pixels de dimensão. . . . .	96
4.16	(a) Seleção da porção central dos cortes 2D no software CTan e (b) imagens resultantes de 1000x1000 pixels de dimensão. . . . .	97
4.17	Definição dos parâmetros no software MASS. . . . .	98
4.18	Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP01-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP01-6. . . . .	99
4.19	Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP01-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP01-6. . . . .	99
4.20	Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP02-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP02-6. . . . .	100
4.21	Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP02-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP02-6. . . . .	100
4.22	Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP03-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP03-6. . . . .	101
4.23	Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP03-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP03-6. . . . .	101
4.24	Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP04-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP04-6. . . . .	102

---

4.25	Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP04-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP04-6. . . . .	102
4.26	Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 do bloco indeformado e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 do bloco indeformado. . . . .	103
4.27	Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 do bloco indeformado e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 do bloco indeformado. . . . .	103

## Lista de Tabelas

3.1	Ensaio de Caracterização. . . . .	56
3.2	Classificação do Solo. . . . .	56
3.3	Análise química do solo. . . . .	57
3.4	Variáveis não-conhecidas de cada modelo. . . . .	64
3.5	Parâmetros a serem ajustados pelo algoritmo por cada modelo. . . . .	67
4.1	Velocidade de percolação $v$ das colunas com 6 cm. . . . .	80
4.2	Velocidade de percolação $v$ das colunas com 12 cm. . . . .	80
4.3	Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP01-6. . . . .	83
4.4	Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP02-6. . . . .	84
4.5	Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP03-6. . . . .	85
4.6	Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP04-6. . . . .	86
4.7	Parâmetros médios ajustados para o metal cobre (Cu) com as colunas de 6 cm de altura. . . . .	88
4.8	Parâmetros ajustados com as amostras de 12 cm de altura para a análise de escala. . . . .	90
4.9	Parâmetros ajustados por cada modelo para as amostras CP01-12 e CP02-12. . . . .	91
4.10	Parâmetros ajustados por cada modelo para as amostras CP03-12 e CP04-12. . . . .	92
4.11	Média e variância da razão entre os coeficientes de dispersão ajustados na maior e menor escala. . . . .	93
4.12	Variância da razão entre os índices $\alpha$ e $\beta$ ajustados na maior e menor escala. . . . .	94
4.13	Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP01-6. . . . .	104
4.14	Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP02-6. . . . .	104

---

4.15	Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP03-6. . . . .	104
4.16	Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP04-6. . . . .	105
4.17	Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 do bloco indeformado. . . . .	105



# 1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas subterrâneas devido à infiltração de contaminantes no solo é um dos problemas de saúde pública que mais afeta a população mundial, emergindo como uma das principais preocupações das nações na atualidade (Woldt, 1990). Em especial, a importância das águas subterrâneas para o abastecimento da população torna o estudo do transporte de contaminantes pelo solo de igual importância. Com o objetivo de medir, calcular e prever o problema da contaminação em solos, é necessária a utilização ou estabelecimento de modelos matemáticos, os quais são uma tentativa de representar de forma mais real possível os fenômenos encontrados na natureza.

Os mecanismos de transporte de contaminantes podem ser separados em dois tipos. Os mecanismos físicos são todos os processos influenciados diretamente por um sistema de fluxo relacionado ao transporte de partículas e de substâncias não reativas, que para efeito didático são divididos em advecção e dispersão hidrodinâmica. Os mecanismos de interação solo-contaminante são reações entre o soluto e os constituintes do solo, que resultam no retardo (sorção) ou atenuação (dessorção) do processo de contaminação (Bear e Cheng, 2010).

A advecção é o mecanismo primário responsável pela movimentação do contaminante no subsolo. A massa contaminante é transportada simplesmente porque a água subterrânea na qual a mesma está dissolvida está sujeita a um sistema de fluxo. Assim, um contaminante diluído em uma corrente de água é levado na mesma direção de fluxo sem o espalhamento da massa contaminante. A dispersão, de forma geral, representa fisicamente a tendência ao espalhamento do contaminante pelos caminhos que ele percorre. As moléculas de contaminante, à medida que são transportadas, tendem a se afastar de sua trajetória principal, algumas com velocidades maiores que as outras, ocasionando assim a diluição da solução, ou diminuição da concentração. A dispersão hidrodinâmica pode ser dividida teoricamente em duas parcelas, uma chamada de difusão molecular, a qual é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e não dependente da velocidade de percolação, e parcela de dispersão mecânica, a qual será o mecanismo de transporte focado por este trabalho.

A dispersão mecânica ocorre juntamente a advecção, ou seja, precisa de velocidade de fluxo para existir, e consiste no processo de espalhamento das partículas de soluto causado pela variação dos canais de percolação no solo, que gera um campo de diferentes velocidades de percolação durante o transporte. Tal variação é causada por três mecanismos que levam em consideração a geometria dos poros ou vazios do solo (Bear, 2012;

Fetter, 1999). Primeiramente, devido a viscosidade do fluido, a velocidade ao longo do canal poroso irá sofrer variações, onde a movimentação de partículas perto da superfície dos grãos irá ter velocidade menor que a movimentação no centro do canal. Em seguida, diferenças na seção transversal dos canais de percolação causam velocidades médias diferentes entre canais. Finalmente, a tortuosidade dos canais irá fazer com que algumas partículas percorram caminhos mais curtos ou mais longos que outras (Figura 1.1).

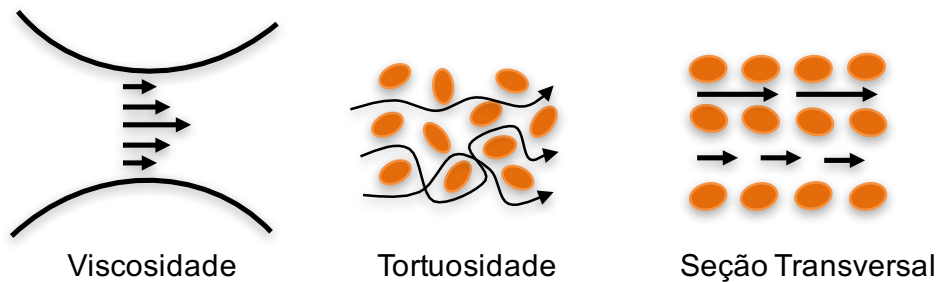


Figura 1.1: Mecanismos de dispersão mecânica.

## 1.1 Motivação

Um dos grandes problemas de qualquer análise geotécnica é a confiabilidade e representatividade dos parâmetros geotécnicos provenientes de ensaios laboratoriais ou de campo. Devido a impossibilidade de se ensaiar toda a área de estudo para determinação dos parâmetros, uma amostra representativa de pequena escala é geralmente escolhida para a realização dos ensaios geotécnicos. Isto significa admitir que o solo é homogêneo e contínuo suficiente para substituir características globais, observadas na macro-escala ou escala de campo, por características locais representativas do todo, obtidas na escala de laboratório. Assim, através deste processo de amostragem é feita a obtenção dos parâmetros do solo que são utilizados para a modelagem matemática do fenômeno. No entanto, a alta heterogeneidade dos solos causa questionamentos em relação à representatividade da amostragem e a confiabilidade dos parâmetros encontrados.

Especificamente para o fenômeno de transporte, em solos perfeitamente homogêneos e isotrópicos, uma partícula de soluto que percola pelos vazios de uma pequena amostra do solo, irá sofrer os mesmos desvios de velocidade do que a partícula de soluto que percola na escala de campo, pois a variação no tamanho e formato dos vazios do solo é pequena, logo a dispersão mecânica observada no laboratório é de fato representativa da macro-escala de campo. Já para solos altamente heterogêneos e anisotrópicos, se torna difícil visualizar que uma pequena porção do solo representará a variação de canais que uma partícula irá experimentar em escala maior. Isto faz com que a dispersão mecânica de solos

heterogêneos seja anômala ou super-dispersiva, pois a medida que a distância percolada aumenta, maior é a variância de forma e tamanho dos vazios do solo, e conseqüentemente maior é a dispersão de partículas (Figura 1.2).

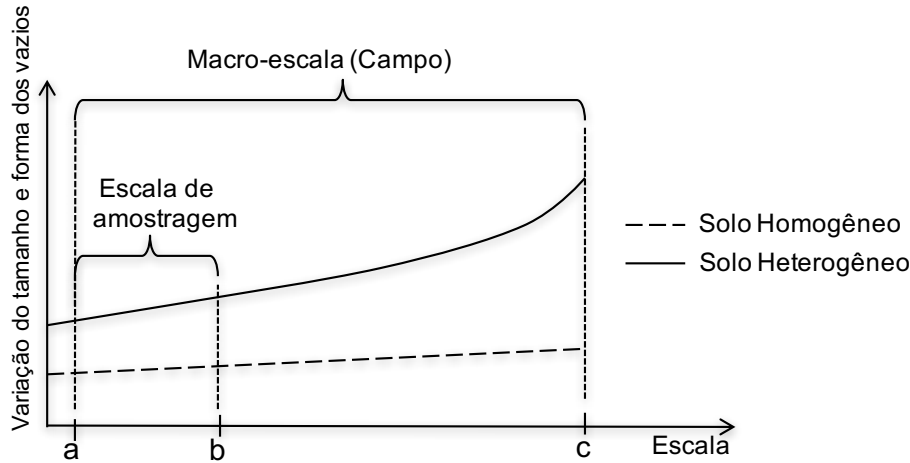


Figura 1.2: O efeito da escala.

### 1.1.1 Paradigma Clássico

Um modelo matemático tem que ser capaz de simular dados experimentais resultantes de ensaios geotécnicos com um certo grau de acurácia, validando assim o modelo como uma boa técnica de simulação do fenômeno.

No transporte de contaminantes, a equação advectiva-dispersiva convencional é o modelo matemático mais difundido para análise de resultados experimentais e previsão de contaminação. Seu elevado uso em pesquisas científicas apontou falhas em relação à utilização do modelo. A equação convencional falha em simular o formato de sigmoide de certas curvas de chegada experimentais, especificamente quando as caudas possuem inclinação acentuada, também chamada de cauda longa (Pachepsky et al., 2000).

Outra característica do modelo convencional é a dependência da escala do coeficiente de dispersão, ou seja, o coeficiente de dispersão ajustado em laboratório para uma curva de chegada experimental precisa ser modificado para uso em escalas maiores a qual o ensaio foi realizado. Pachepsky et al. (2000) listam inúmeras publicações onde é observado tal dependência. Este comportamento dificulta a aplicação da equação advectiva-dispersiva para prever transportes no campo.

Este trabalho estuda a solução da problemática descrita acima com a utilização do modelo de transporte de contaminantes fracionário, que diminui o erro de simulação pro-

veniente do efeito da escala, ajusta curvas de chegada com cauda pesada e simula a dispersão anômala de partículas que ocorre em solos heterogêneos (de Moraes, 2013; de Moraes e Cavalcante, 2014a,b, 2015; de Moraes et al., 2014).

### 1.1.2 Paradigma Fracionário

Conforme descrito anteriormente, a dispersão de partículas é um fenômeno que ocorre na microestrutura do solo, isto é, na microescala, e depende da complexidade de organização ou entropia dos vazios do solo. Dessa forma, necessita-se estudar o comportamento do solo em tal escala, onde o mesmo se torna um meio não-contínuo ou fractal. Para isso, é preciso utilizar ferramentas e teorias que capturem tal comportamento, especificamente a geometria fractal, com o uso de microtomografias computadorizadas e o cálculo fracionário.

Apesar da geometria fractal não possuir uma definição generalizada sobre seu significado, Mandelbrot (1983) cunha o termo e a define como: “Uma forma geométrica irregular ou fragmentada que pode ser dividida em partes, cada uma das quais é (pelo menos aproximadamente) uma cópia reduzida do todo”. Um fractal pode ser identificado por apresentar três características: ser auto-similar, ter dimensão fractal e ser uma curva não-diferenciável em qualquer ponto.

Para se entender o significado de auto-similaridade e dimensão fractal, parte-se do conceito da dimensão de Hausdorff (Hausdorff, 1918):

$$D = \frac{\log(N)}{\log(k)} \quad (1.1)$$

Ao analisar uma reta de comprimento 1, dividida em um número inteiro  $k$  de segmentos de reta, cada um com comprimento  $1/k$ , tem-se uma reta formada por  $N = k$  segmentos menores da reta original. Da mesma forma, um quadrado de lado 1 é dividido em  $N = k^2$  quadrados menores de lado  $1/k$ , pertencentes ao quadrado original. E finalmente, um cubo de lado 1 é dividido em  $N = k^3$  cubos menores de lado  $1/k$ . É intuitivo perceber que a dimensão do objeto é dada pelo valor  $D$  que satisfaz  $N = k^D$ , dando origem a Equação 1.1 (Schleicher, 2007). Assim, pode-se dizer que tanto a reta quanto o quadrado e o cubo são auto-similares, pois seus segmentos ou partes são apenas versões menores ou maiores de si mesmo, e suas dimensões de Hausdorff são iguais a sua dimensão topológica.

Um exemplo bastante conhecido de geometria fractal é o floco de neve de Koch (Figura 1.3), onde percebe-se que a cada iteração da figura, cada segmento de linha do triângulo

original é substituído por 4 segmentos de  $1/3$  do comprimento original, resultando na dimensão fracionária ou fractal  $D = \log(4)/\log(3) = 1.26186$ . Nota-se que o floco de Koch também é auto-similar, apresentando o mesmo padrão para qualquer escala, porém sua dimensão de Hausdorff é maior que a dimensão topológica, caracterizando-o como uma geometria fractal segundo Mandelbrot (1983).

Outra característica de geometrias fractais, incluindo o floco de neve de Koch, é o fato de como curvas matemáticas, serem funções contínuas em todos os pontos, porém não-diferenciáveis em qualquer ponto, ou seja, sua derivada convencional não é possível ser calculada para nenhum ponto do seu domínio.

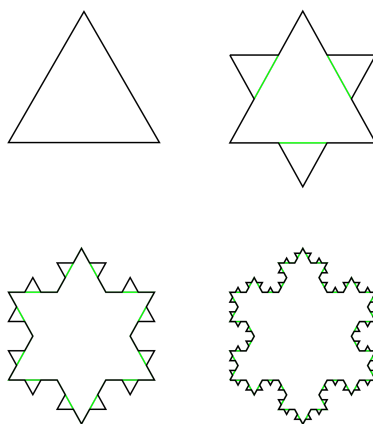


Figura 1.3: O floco de neve de Koch.

Fractais com dimensão fractal única, como o floco de Koch, podem ser chamados de fractais singulares, porém, existem também sistemas fractais mais complexos, onde apenas um expoente ou dimensão fractal não é suficiente para descrevê-los. Assim, para caracterizá-los é necessário um espectro de expoentes, chamado de espectro de singularidade. Tais sistemas são chamados de multifractais (Harte, 2001), podendo ser entendidos como um sistema composto por diferentes famílias de fractais singulares.

Com a popularização dos meios fractais na década de 70, pesquisadores das mais diversas áreas começaram a descrever objetos e fenômenos irregulares com o uso dos fractais. Isto levou ao tratamento do solo como um meio fractal (Anderson et al., 1996; Bartoli et al., 1991; Crawford et al., 1993), pois a presença de vazios em sua microestrutura o torna um meio não-contínuo e faz com que sua dimensão matemática seja não-inteira, provando ser uma representação mais precisa da natureza heterogênea da estrutura dos solos. Como consequência, questões relacionadas a como descrever fenômenos físicos que

ocorrem em geometrias fractais começaram a surgir, como por exemplo, a difusão de partículas.

Para isso é necessário ter ferramentas matemáticas capazes de descrever meios fractais, que por serem funções não-diferenciáveis, invalidam o uso do cálculo convencional. O cálculo fracionário pode então ser usado para descrever meios com dimensão de massa não-inteira, e além disso, descrever os processos dinâmicos que ocorrem no meio (Tarasov, 2005).

A existência de um paralelo entre o cálculo fracionário e fractais é fortemente reconhecida, porém uma relação direta entre os dois ainda é desconhecida (Tatom, 1995).

O cálculo fracionário foi inicialmente discutido quando Gottfried Leibniz inventa a notação de derivação em 1695:

$$\frac{d^i y}{dx^i} \tag{1.2}$$

onde o matemático francês l'Hôpital pergunta o que aconteceria se  $i$  fosse igual a  $1/2$ . Leibniz admite que a pergunta é um paradoxo do qual futuramente conclusões úteis serão tiradas. Mais tarde estudado por matemáticos como Euler, Lagrange, Lacroix, Fourier, Abel, Heaviside, Liouville, Riemann e outros, todos com importantes contribuições, porém diferentes definições. Somente no trabalho de Sonin (1869) aparece o que hoje é chamada a definição de Riemann-Liouville, a definição mais utilizada no cálculo fracionário. O cálculo fracionário se preocupa com as derivadas e integrais de ordem arbitrária e não apenas com as de ordem inteira. A matemática do cálculo fracionário é uma extensão do cálculo convencional (Das, 2011; Miller e Ross, 1993; Ortigueira, 2011).

A diferenciação e integração fracionária, definidas de várias formas na literatura, acabam por ser operadores não-locais, isto é, não dependem apenas de um intervalo infinitesimal representativo mas sim do comportamento da função como um todo. Sendo ideais para descrever efeitos de memória, ou seja, levam em conta o passado de uma função para prever seu futuro, e possuem uma propriedade de escala, ambas características em comum com meios fractais.

Dessa forma, este trabalho faz o uso do cálculo fracionário para descrever o fenômeno do transporte de contaminantes, visto que a dispersão de partículas em solos heterogêneos é função da complexidade do arranjo de vazios, a qual é estudada através de microtomografias computadorizadas e interpretadas de acordo com a teoria fractal.

## 1.2 Objetivos da Pesquisa

Esta pesquisa tem como objetivo geral, estudar e comparar o transporte de contaminantes inorgânicos em solo simulado pelo modelo matemático fundamentado no cálculo fracionário, através da realização de ensaios em coluna em diferentes escalas, microtomografias computadorizadas e da aplicação da técnica multifractal. Os objetivos específicos a seguir serão seguidos para alcançar o objetivo geral:

1. Obter uma nova solução semi-analítica para a equação diferencial de transporte que contém um índice de derivação fracionário e um parâmetro de assimetria no termo dispersivo e que atende as condições inicial e de contorno do problema.
2. Estudar o comportamento do transporte de contaminantes no solo em diferentes escalas com a realização de ensaios em coluna com variação de altura para análise dos parâmetros de transporte do solo.
3. Verificar a nova solução fracionária e comparar sua eficácia e precisão em ajustar e simular os dados experimentais com a solução fracionária comumente utilizada na literatura e a solução clássica do modelo de transporte convencional.
4. Alcançar um entendimento entre o índice de derivação fracionário, o parâmetro de assimetria e a estrutura dos vazios do solo com a realização de microtomografias computadorizadas e aplicação da técnica multifractal para melhor interpretar o significado físico da modelagem fracionária.

## 1.3 Estruturação da Tese

Esta tese foi dividida em cinco capítulos, onde no primeiro capítulo é feita uma introdução ao transporte de contaminantes, apresenta-se a motivação e descreve-se os objetivos da pesquisa.

No segundo capítulo é feita a revisão bibliográfica dos modelos matemáticos de transporte de contaminantes, o modelo fundamentado no cálculo convencional e o modelo fracionário. Mostram-se também as derivações matemáticas, distribuições probabilísticas e os movimentos aleatórios que os representam.

O terceiro capítulo descreve a metodologia e materiais utilizados para alcançar os objetivos propostos, apresentando o solo escolhido para estudo, o equipamento de ensaio e os procedimentos usados para comparação e validação dos modelos.

No capítulo quatro apresentam-se os resultados encontrados em forma de gráficos e tabelas e é feita a discussão sobre os mesmos, a fim de analisar a consequência do uso de cada modelo e entender a relação entre o solo e os parâmetros fracionários.

Finalmente, o capítulo cinco descreve as conclusões obtidas pelo autor, assim como apresenta sugestões para a continuação da pesquisa no tema proposto.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Modelagem Convencional

Uma interpretação geral para o fenômeno de transporte de contaminantes é dada em Delleur (2006), considerando a presença de soluto nas três fases do meio (gasosa, líquida e sólida) e simula os mecanismos de advecção, dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular) e possíveis reações químicas ou biológicas, como a sorção, decaimento radioativo e degradação biológica. O modelo matemático de transporte de solutos pelo fluxo de água é fundamentado na equação da continuidade de balanço de massa, isto é, a diferença de massa que entra e sai de um volume elementar representativo é igual à taxa de variação de massa:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - \phi \quad (2.1)$$

em que  $J$  é o fluxo total de massa por área [ $ML^{-2}T^{-1}$ ] e  $c_t$  a concentração total de soluto:

$$c_t = \rho_d c_s + c_w \theta_w + c_a \theta_a \quad (2.2)$$

onde,  $\rho_d$  é o peso específico seco [ $ML^{-3}$ ],  $\theta_w$  é o teor de umidade volumétrica do líquido [ $L^3L^{-3}$ ],  $\theta_a$  é o teor de umidade volumétrica do ar [ $L^3L^{-3}$ ],  $c_s$  é a concentração na fase sólida [ $MM^{-1}$ ],  $c_w$  é a concentração na fase líquida [ $ML^{-3}$ ] e  $c_a$  a concentração na fase gasosa [ $ML^{-3}$ ].

Para a proposta deste trabalho, irá se considerar o fluxo de água uniforme (fluxo de Darcy), em condições saturadas ( $\theta_w =$ porosidade), para soluto não-volátil ( $c_a = 0$ ), com uso de uma isoterma de sorção linear ( $c_s = K_d c_w$ ) e sem processos de decaimento/produção ( $\phi = 0$ ). Dessa forma, o transporte advectivo [ $ML^{-2}T^{-1}$ ] por área é dado por:

$$J_a = v c_w \quad (2.3)$$

onde,  $v$  é velocidade de percolação [ $LT^{-1}$ ].

Já o transporte dispersivo por área [ $ML^{-2}T^{-1}$ ], deduzido da primeira lei de Fick, é dado por:

$$J_d = -D_h \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.4)$$

onde,  $D_h$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2T^{-1}$ ].

Então, o fluxo advectivo-dispersivo, modificado segundo Fetter (1999) para considerar a tortuosidade do meio poroso, é expresso por:

$$J = J_a + J_d = n_e(v c_w - D_h \frac{\partial c_w}{\partial x}) \quad (2.5)$$

em que  $n_e$  é a porosidade efetiva do solo (considerando apenas os vazios interligados), comumente substituída pela porosidade global  $n$ .

Substituindo-se o fluxo total na Equação 2.1, tem-se a equação advectiva-dispersiva ou *ADE* (*Advection-Dispersion Equation*):

$$\rho_d K_d \frac{\partial c_w}{\partial t} + n \frac{\partial c_w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (n v c_w - n D_h \frac{\partial c_w}{\partial x}) \quad (2.6)$$

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = -v \frac{\partial c_w}{\partial x} + D_h \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

onde,  $R = 1 + \rho_d K_d / n$  é o fator de retardo e  $K_d$  o coeficiente de distribuição [ $L^3M^{-1}$ ].

A *ADE* será aqui resolvida para dois tipos de condições iniciais e de contorno, uma do tipo pico instantâneo, para o efeito didático de entendimento do significado dos parâmetros de transporte e do fenômeno em si, e outra do tipo fonte contínua, que representa as condições do ensaio laboratorial em coluna, o qual é objeto de estudo deste trabalho e comumente usado para a determinação dos parâmetros de transporte reais.

### 2.1.1 Solução Tipo Pico Instantâneo

Uma fonte de contaminação do tipo pico instantâneo é dada por:

$$c_w(x, 0) = \delta(x) \quad (2.8)$$

onde  $\delta$  é função delta de Dirac:

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty, & x = 0 \\ 0, & x \neq 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

e simula um pico instantâneo de contaminação infinita no tempo  $t = 0$  e presente apenas em  $x = 0$  que se dissipa ao passar do tempo.

Dessa forma, a equação diferencial parcial (2.7) é resolvida através de transformadas de Fourier, definidas por:

$$\mathfrak{F}[g(x)] = \hat{g}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} g(x) dx \quad (2.10)$$

em que  $\mathfrak{F}$  é a transformada de Fourier e  $\mathfrak{F}^{-1}$  a transformada inversa:

$$\mathfrak{F}^{-1}[g(k)] = g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} g(k) dk \quad (2.11)$$

Aplicando-se a transformada de Fourier na Equação 2.7, tem-se:

$$R \frac{d\hat{c}}{dt} = -v\hat{c}(ik) + D_h \hat{c}(ik)^2 \quad (2.12)$$

onde,  $\mathfrak{F}[\partial^n g(x)/\partial x^n] = \hat{g}(ik)^n$ .

Tornando a Equação 2.12 uma diferencial ordinária, resolvida através da Equação 2.8:

$$\frac{d\hat{c}_w}{\hat{c}_w} = \left[ -\frac{v}{R}(ik) + \frac{D_h}{R}(ik)^2 \right] dt \quad (2.13)$$

$$\int_{\hat{\delta}(0)=1}^{\hat{c}_w} \frac{d\hat{c}_w}{\hat{c}_w} = \int_0^t [-v^*(ik) + D_h^*(ik)^2] dt \quad (2.14)$$

$$\ln \hat{c}_w - \ln 1 = [-v^*(ik) + D_h^*(ik)^2]t \quad (2.15)$$

$$\hat{c}_w = \exp[-v^*(ik)t + D_h^*(ik)^2t] \quad (2.16)$$

em que  $v^* = v/R$  e  $D_h^* = D_h/R$ .

A solução (2.16) é transformada para a variável original  $x$  pela Equação 2.11, obtendo a função densidade de probabilidade de uma distribuição normal  $f_N(x|\mu, \sigma)$ , com média  $\mu = v^*t$  e desvio padrão  $\sigma = \sqrt{2D_h^*t}$ :

$$\mathfrak{F}^{-1}[\hat{c}_w(k, t)] = c_w(x, t) = f_N(x|v^*t, \sqrt{2D_H^*t}) \quad (2.17)$$

$$c_w(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_h^*t}} \exp \left[ -\frac{(x - v^*t)^2}{4D_h^*t} \right] \quad (2.18)$$

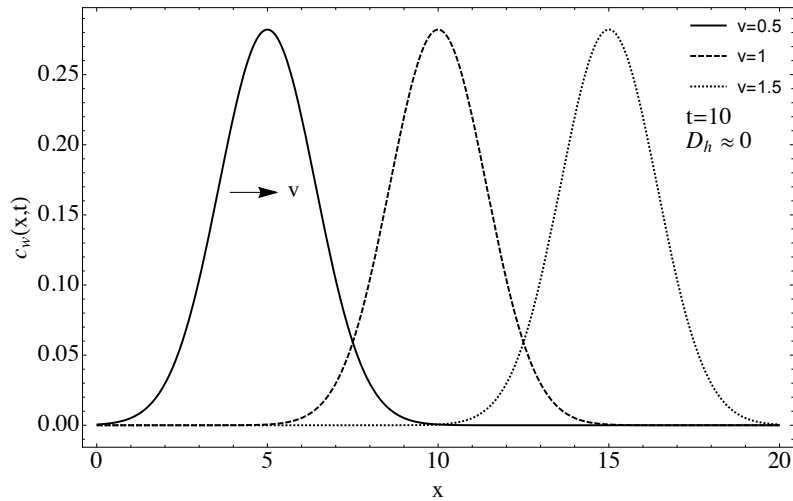
As Figuras 2.1a e 2.1b, respectivamente, apresentam a solução (Equação 2.18) em dois cenários diferentes. Primeiramente, se percebe o comportamento puramente advectivo do transporte, onde a pluma de contaminação é apenas deslocada na direção de fluxo em função direta da velocidade. No segundo cenário, tem-se apenas o fenômeno de dispersão pura, em que a pluma se espalha em torno de seu centro em função de  $t^{1/2}$ .

Porém, para o intuito deste trabalho, é interessante expressar a solução da *ADE* através de sua função característica. A função característica é uma forma alternativa de se representar distribuições probabilísticas, matematicamente expressa pela transformada reversa de Fourier  $\mathfrak{F}[f(-x)]$  da função densidade de probabilidade. Assim, uma densidade e sua função característica formam um par único e representam uma única distribuição. Uma função característica pode ser comparada com a função geradora de momentos, já que ambas descreverem unicamente a distribuição de probabilidade que representem e suas derivadas no ponto zero geram os momentos da variável aleatória. Porém, certas distribuições não possuem funções geradoras de momento, mas todas possuem função característica.

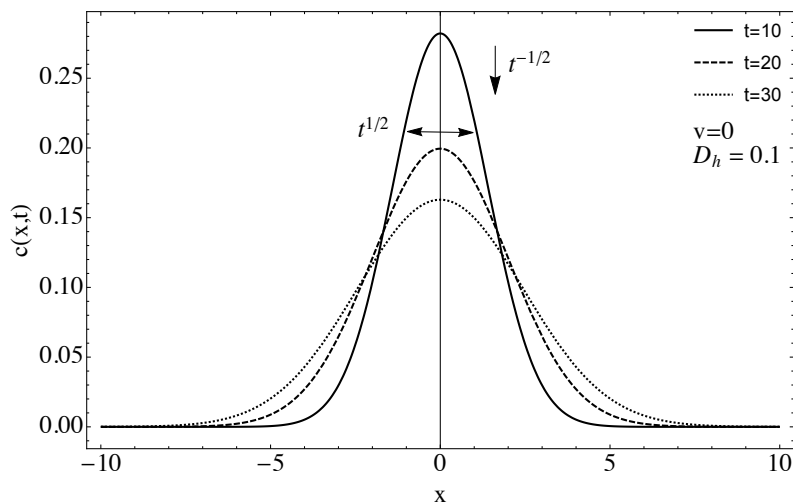
A função característica de uma distribuição normal é dada por:

$$\varphi_N(k) = \exp \left( ik\mu - \frac{k^2\sigma^2}{2} \right) \quad (2.19)$$

Dessa forma, percebe-se que após uma troca de variável  $k = -k$ , a solução da *ADE* (Equação 2.16) representa de fato a função característica de uma distribuição normal.



(a)



(b)

Figura 2.1: (a) Solução da *ADE* com apenas advecção e (b) com apenas dispersão pura.

### 2.1.2 Abordagem Estatística

A fim de demonstrar como acontece a dispersão de partículas simulada com o modelo convencional, usa-se uma abordagem lagrangiana, ou seja, se observa a movimentação de cada partícula de soluto independente. Uma análise fundamentada em conceitos estatísticos e no *random walk* é feita para conhecer a distribuição probabilística que representa a movimentação aleatória de cada partícula e o espalhamento global da pluma de contaminação.

O processo estocástico do *random walk* é uma descrição matemática de um caminho aleatório formado por vários passos aleatórios consecutivos, apresentado em Pearson (1905) e utilizado para representar diferentes fenômenos aleatórios naturais.

O *random walk* de uma variável aleatória  $X$  independente e identicamente distribuída (iid), isto é, onde todas suas amostras seguem a mesma distribuição probabilística e seus valores são mutualmente independentes, é dado pela sucessão de  $n$  passos ou amostras da variável  $X_i$ , com posição final expressa por:

$$S_n = \sum_{i=1}^n X_i \quad (2.20)$$

A Figura 2.2 exemplifica um *random walk* unidimensional com variável aleatória  $X$  de probabilidade simétrica, ou seja, a probabilidade de  $X$  ser igual a -1 é igual a de  $X$  ser 1, ou igual a 50%.

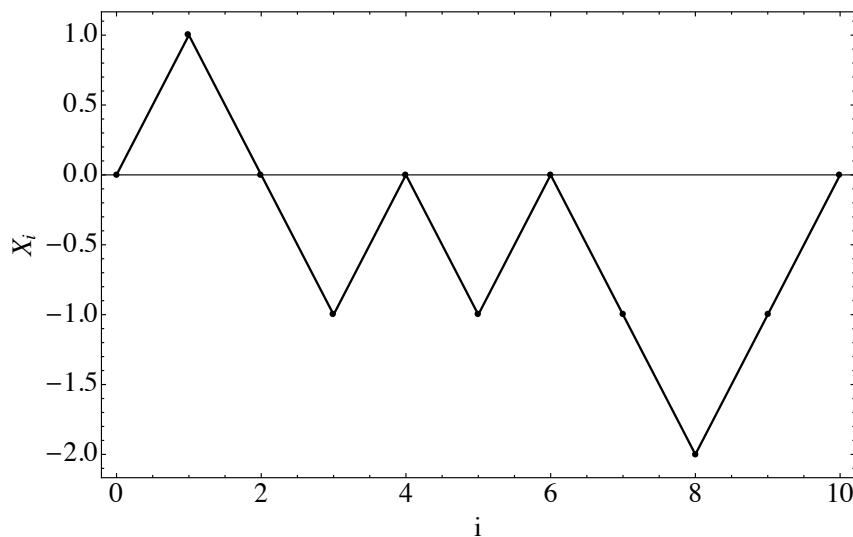


Figura 2.2: *Random Walk* unidimensional simétrico.

Pela Lei dos Grandes Números, o valor da média amostral  $\bar{X} = S_n/n$  irá convergir em probabilidade para a própria média  $\mu$  da variável  $X$  a medida que  $n \rightarrow \infty$ . Além disso, o Teorema do Limite Central descreve a distribuição probabilística do erro em torno do valor  $\mu$  durante esta convergência:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \rightarrow N\left(\mu, \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) \quad (2.21)$$

isto é, a média amostral de  $n$  elementos com média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$  irá convergir em termos de probabilidade à uma distribuição normal com expectância  $E(\bar{X}) = \mu$  e variância  $VAR(\bar{X}) = \sigma^2/n$ , com isso, a medida que  $n \rightarrow \infty$  a variância da média amostral tende a 0 e  $\bar{X} \rightarrow \mu$ . A Figura 2.3 exemplifica o teorema do limite central para uma distribuição normal padronizada, com  $\mu = 0$  e  $\sigma = 1$ .

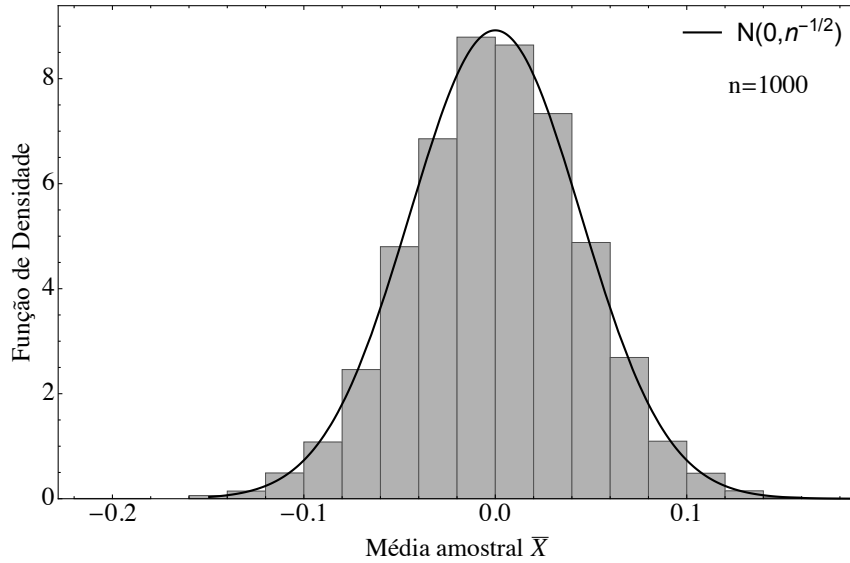


Figura 2.3: Validação do teorema do limite central com o histograma de várias iterações da média amostral  $\bar{X}$  com  $n = 1000$ .

Conforme Schumer et al. (2009), é possível reescrever a Equação 2.21 para descrever a posição final  $S_n$  ao invés da média, e através da padronização da distribuição e definição do incremento de tempo entre cada passo  $n = t/\Delta t$ , obter-se:

$$\bar{X} \rightarrow N\left(\mu, \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) \equiv \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma n^{-1/2}} \rightarrow N(0, 1) \quad (2.22)$$

se  $S_n = \bar{X}n$ , então:

$$\frac{S_n - \mu n}{\sigma n^{1/2}} \rightarrow N(0, 1) \equiv S_n \rightarrow N\left(\mu n, \sigma \sqrt{n}\right) \quad (2.23)$$

$$S_n \rightarrow N\left[\mu \frac{t}{\Delta t}, \sigma \sqrt{\frac{t}{\Delta t}}\right] \quad (2.24)$$

finalmente, se  $\mu/\Delta t = v$  [ $LT^{-1}$ ] e  $\sigma^2/2\Delta t = D_h$  [ $L^2T^{-1}$ ] forem os parâmetros de transporte, tem-se a mesma distribuição normal encontrada com a solução da ADE (Equação 2.18):

$$S_n \rightarrow N\left(vt, \sqrt{2D_h t}\right) \equiv \frac{1}{2\sqrt{\pi D_h t}} \exp\left[-\frac{(x - vt)^2}{4D_h t}\right] \quad (2.25)$$

Dessa forma, é mostrado que a solução determinística da *ADE* equivale a uma distribuição normal que representa a probabilidade de localização final de um *random walk* com variável aleatória de média  $\mu = vt$  e variância finita  $\sigma^2 = 2D_h t$ .

Além disso, um *random walk* com variância finita levado ao limite de escala, isto é, quando  $n \rightarrow \infty$  e não se consegue distinguir graficamente cada passo, irá se aproximar de acordo com o teorema de Donsker (Donsker, 1951) à movimentação aleatória de partículas do movimento Browniano.

O Movimento Browniano é nomeado em homenagem ao pesquisador Robert Brown que em 1827 observou e documentou a movimentação de grandes grãos de pólen suspensos em água e percebeu que independente de várias tentativas, os grãos sempre se moviam incessantemente e de maneira errática. Geralmente associado apenas ao espalhamento de partículas ( $\mu = 0$ ), foi mais tarde descrito por Einstein em 1905, onde ele equaciona o movimento com a equação da difusão e explica que o movimento independente de cada partícula se dá devido à colisão ou choque com os átomos e moléculas do meio no qual ela está contida (Scott, 2011).

A Figura 2.4 exemplifica a convergência de um *random walk* com 50000 passos ao movimento Browniano, em três dimensões, onde a variável aleatória possui  $v = 1$  e  $D_h = 5$ , para  $t = 1$  e  $\Delta t \approx 0$ , resultando em média  $\mu = 0.00002$  e desvio padrão  $\sigma = 0.01$  iguais nas três dimensões.

Tem-se então que a dispersão de partículas simulada com a *ADE* é representada pelo movimento Browniano. Dessa forma, o pico de concentração da solução determinística equivale a maior frequência de localização final de cada partícula, isto é, a posição do centro da pluma de contaminação, a qual se desloca em função da velocidade  $v$  e da média  $n\mu$ . Já a amplitude de curva da solução da *ADE* representa o desvio da localização de cada partícula em relação a média, o seja, o espalhamento em torno do centro da pluma, o qual aumenta ou diminui em função do coeficiente  $D_h$  e do desvio padrão  $\sqrt{n}\sigma$  (Figura 2.5).



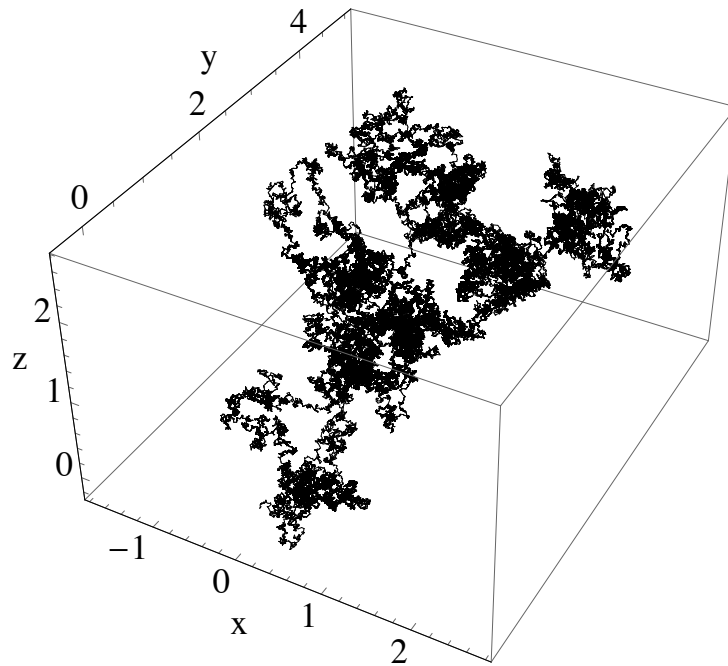


Figura 2.4: Movimento Browniano como o limite de escala de um *Random Walk*.

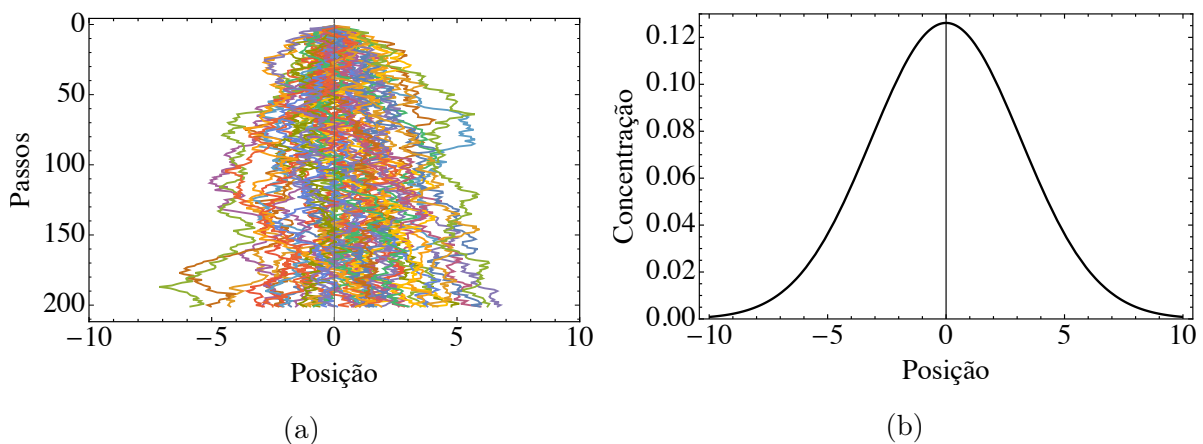


Figura 2.5: Relação entre (a) a movimentação de 50 partículas sob movimento Browniano e (b) a solução da *ADE*, com  $v = 0$  e  $D_h = 5$ .

### 2.1.3 Solução Tipo Fonte Contínua

A condição de contorno e inicial do tipo fonte contínua de contaminação representa o cenário encontrado durante a realização de ensaios laboratoriais em coluna, em que uma concentração constante de solução contaminante  $c_0$  é colocada em contato com o topo ou base de uma coluna de solo (a depender de direção de fluxo), e segundo um gradiente hidráulico constante, acompanha-se a concentração de soluto que passa pelo solo ao longo do tempo (Figura 2.6).

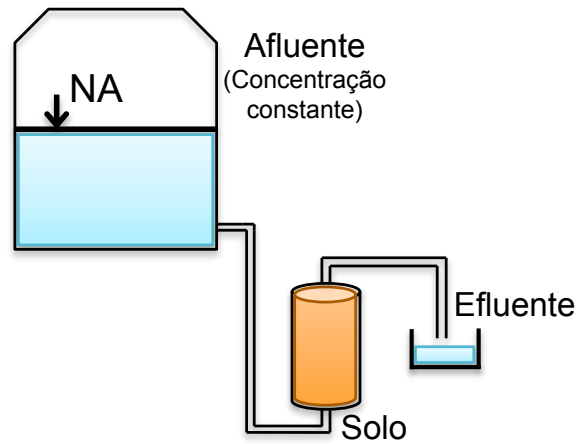


Figura 2.6: Esquema ilustrativo do ensaio em coluna com fluxo ascendente.

A solução mais conhecida e utilizada na literatura para simular tais condições é a apresentada em Ogata e Banks (1961). Tal uso se deu por sua condição de contorno ser mais representativa da situação real do fenômeno que se pretende modelar. Antes da contribuição de Ogata e Banks (1961), a seguinte condição de contorno era comumente considerada para resolver a Equação 2.7:

$$\begin{cases} c_w(x, 0) = 0, & x \geq 0 \\ c_w(-\infty, t) = c_0, & t \geq 0 \\ c_w(\infty, t) = 0, & t \geq 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

dessa forma, representando um meio poroso saturado infinito nas duas direções. Ogata e Banks (1961) adequam a condição de contorno para descrever um meio semi-infinito:

$$\begin{cases} c_w(x, 0) = 0, & x \geq 0 \\ c_w(0, t) = c_0, & t \geq 0 \\ c_w(\infty, t) = 0, & t \geq 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

Assim, tornando a modelagem mais próxima das condições reais impostas pelo ensaio em coluna. Outras soluções (Van Genuchten e Alves, 1982) descrevem ainda um meio finito  $c_w(L, t) = 0$ , porém, tal hipótese também não condiz com o que acontece no ensaio, pois a concentração na saída da coluna é não nula.

A solução da ADE para as condições (2.27) é resolvida através de uma mudança de variável e transformadas de Laplace para obter:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) + \exp \left( \frac{vx}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x + vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right] \quad (2.28)$$

onde,  $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ , e  $\operatorname{erf}$  é a função erro:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (2.29)$$

ou com a substituição de  $v$  e  $D_h$  por  $v^*$  e  $D_h^*$  para o modelo reativo (Freeze e Cherry, 1979).

É interessante observar que a solução simplificada ou aproximada, a qual representa a condição de meio infinito (Equação 2.26) é dada apenas pelo primeiro termo da Equação 2.28:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \quad (2.30)$$

A Figura 2.7 mostra o comportamento da solução completa em comparação a solução simplificada. Observa-se na Figura 2.7a que sem o fenômeno da advecção, ambas as soluções são simétricas em torno de  $x = 0$ . Na solução completa, conforme a condição de contorno de meio semi-infinito, a concentração final neste ponto é igual a inicial. Já para o caso simplificado, a concentração final é metade da inicial  $c_w = c_0/2$ , pois o meio é tido como infinito.

Já com a inclusão do fenômeno da advecção (Figura 2.7b), observa-se que a solução completa deixa de ser simétrica pela imposição da condição de contorno no ponto  $x = 0$ , fazendo com que o ponto de mudança de concavidade da curva (destacado na figura), se desloque acima da linha de simetria. Tal comportamento não acontece na solução simplificada, que permanece simétrica.

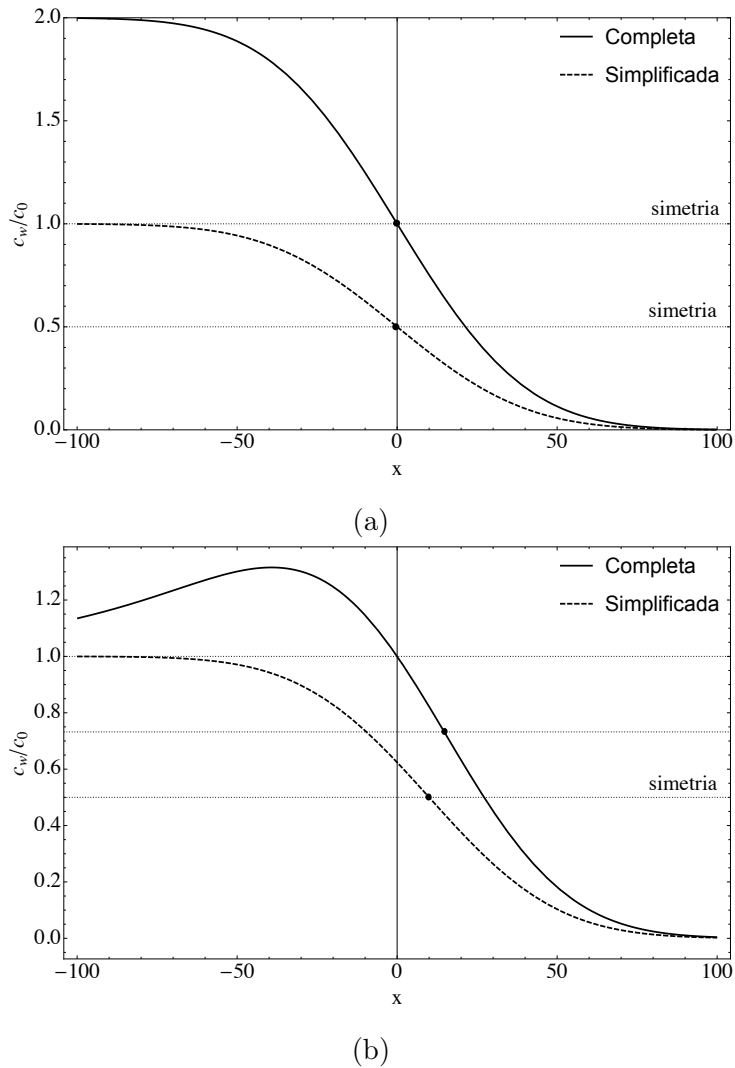


Figura 2.7: (a) Comportamento da solução completa vs simplificada sem advecção e (b) com advecção.

Ogata e Banks (1961) mostram que para os parâmetros adimensionais  $\xi = vt/x$  e  $\eta = D_h/vx$ , as soluções (2.28) e (2.30) se equivalem apenas para  $\eta < 0.002$ , onde ambas se tornam simétricas em torno de  $\xi = 1$ . Ou seja, a solução completa se torna simétrica e equivalente a simplificada, apenas em uma distância  $x$  mais afastada da fonte, considerando um mesmo coeficiente de dispersão e velocidade de percolação (Figura 2.8).

Como o ensaio em coluna geralmente é realizado com alturas pequenas de solo, o uso da solução simplificada pode gerar certo erro em comparação com a solução completa, dependendo das condições específicas de cada ensaio.

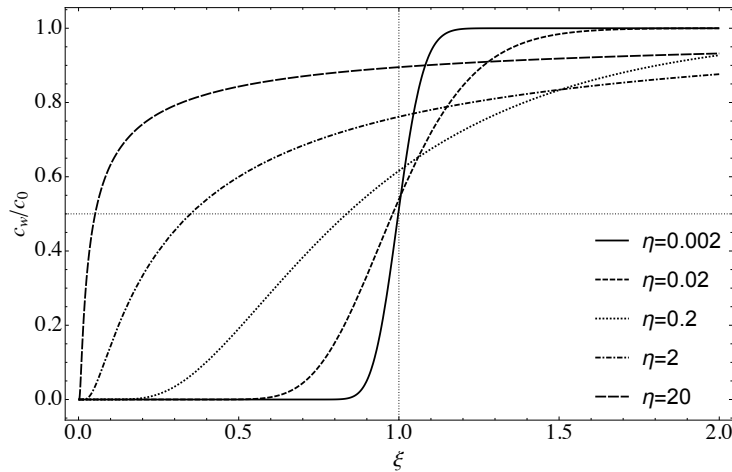


Figura 2.8: Solução de Ogata e Banks (1961) com parâmetros adimensionais  $\eta$  e  $\xi$ .

## 2.2 Cálculo Fracionário

O cálculo fracionário é a área da matemática que se preocupa com integrações e diferenciações de ordem arbitrária, podendo-se comparar com os próprios números naturais e reais, onde entre dois quaisquer números naturais, existem infinitos números reais. Da mesma forma, a integração ou derivação fracionária pode ser entendida como intermediária a de ordens inteiras (Figura 2.9).

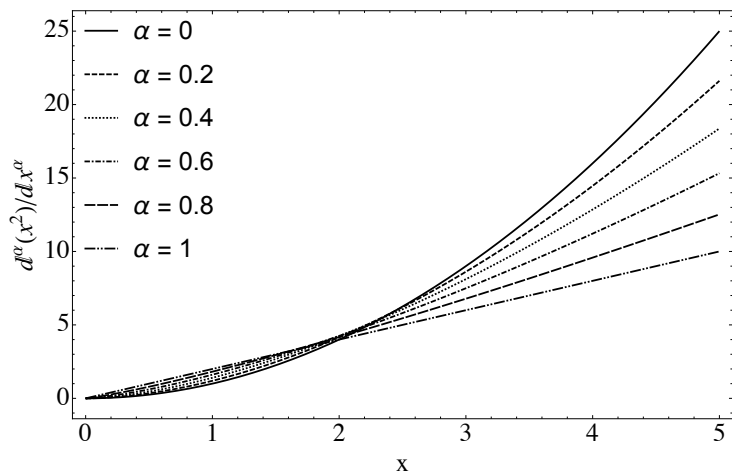


Figura 2.9: Diferenciação fracionária como intermediária de duas ordens inteiras.

Atualmente, o cálculo fracionário é visto como uma ferramenta matemática formada por definições, sem interpretação física estabelecida. Das (2011) e Podlubny (1998) trazem discussões sobre o possível significado físico e geométrico do cálculo fracionário.

É intuitivo entender que  $x^n$  é o resultado de  $x$  multiplicado  $n$  vezes ou que a derivada primeira de uma função  $g(x)$  representa a inclinação da reta tangente à um ponto da

função. Porém, é de difícil visualização o significado de por exemplo,  $x^\pi$  ou  $x^e$ , apesar de existirem. Da mesma forma, os meios fractais e integrais de ordem não-inteira, são objetos de difícil visualização e compreensão.

Das (2011) propõe um experimento de pensamento para se observar a diferença entre um fenômeno inteiro e um fracionário (Figura 2.10).

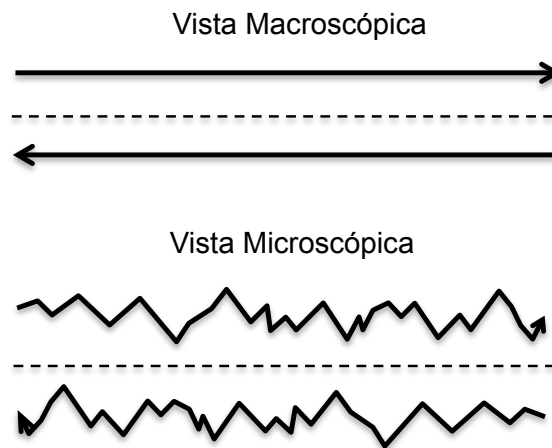


Figura 2.10: Experimento de pensamento.

Ao se observar de uma visão aérea o movimento de um carro que anda por uma rodovia, tem-se uma vista macroscópica da distância percorrida, que pode ser descrita por uma linha reta, onde calcula-se a velocidade do carro pela simples derivação da distância pelo tempo transcorrido.

Já ao se observar agora o mesmo carro de uma altura mais próxima da rodovia, tendo uma visão microscópica, se observará o movimento em zig-zag do carro para desviar de imperfeições na pista, se tendo agora uma curva fractal e não-diferenciável. Dessa forma, é intuitivo pensar que uma derivada do tipo  $d^\alpha x/dt^\alpha$  com  $\alpha \in \mathfrak{R}$  é mais adequada para representar o movimento do carro. Porém, o significado desta derivada fracionária é de difícil entendimento, pois se  $dx/dt$  representa a velocidade e  $d^2x/dt^2$  a aceleração, então  $d^\alpha x/dt^\alpha$  representa qual propriedade?

Os trabalhos de Das (2011), Miller e Ross (1993) e Ortigueira (2011) listam as definições atuais mais conhecidas de integrodiferenciação fracionária. Dentre elas, as definições de Grunwald-Letnikov e de Riemann-Liouville são as mais utilizadas e oferecem importantes informações sobre o entendimento do cálculo fracionário.

### 2.2.1 Definição de Grunwald-Letnikov

O operador de integrodiferenciação de Grunwald-Letnikov é uma generalização da definição de derivada como a taxa de variação de uma função em um espaço infinitesimal:

$$\frac{dg(x)}{dx} = g^1(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x) - g(x-h)}{h} \quad (2.31)$$

a derivação segunda:

$$g^2(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g^1(x) - g^1(x-h)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x-2h) - 2g(x-h) + g(x)}{h^2} \quad (2.32)$$

generalizando para a derivação sucessiva de ordem  $n$ , leva à fórmula de derivação múltipla:

$$g^n(x) = D^n g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^n} \sum_{m=0}^n (-1)^m \binom{n}{m} g(x-mh) \quad (2.33)$$

com o coeficiente binomial (triângulo de Pascal):

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (2.34)$$

A generalização para a diferenciação de ordem arbitrária é feita com a substituição no coeficiente binomial (Equação 2.34), da função fatorial pela função Gama de Euler, permitindo assim argumentos reais:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt \quad (2.35)$$

para  $\Re(z) > 0$ .

Fazendo a integração por partes da Equação 2.35, chega-se na relação de recursividade da função Gama para  $z \in \mathbb{N}$ :

$$\Gamma(z+1) = \int_0^{\infty} t^z e^{-t} dt = [-t^z e^{-t}]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -z t^{z-1} e^{-t} dt = z \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned}
\Gamma(z+1) &= z\Gamma(z) \\
\Gamma(z) &= (z-1)\Gamma(z-1) \\
\Gamma(z-1) &= (z-2)\Gamma(z-2) \\
&\dots
\end{aligned} \tag{2.37}$$

$$\Gamma(z+1) = z(z-1)(z-2)\dots\Gamma(1) = \prod_{i=1}^z (z-i+1)$$

sabendo-se que  $e^{-\infty} \rightarrow 0$  e  $\Gamma(1) = 1$ .

Assim, tem-se que  $\Gamma(z+1) = z!$ . Da mesma forma, é possível calcular  $\Gamma(z)$  para todos os números decimais negativos utilizando a propriedade na direção inversa:

$$\begin{aligned}
\Gamma(z) &= \Gamma(z+1)/(z) \\
\Gamma(z+1) &= \Gamma(z+2)/(z+1) \\
\Gamma(z+2) &= \Gamma(z+3)/(z+2) \\
&\dots \\
\Gamma(-z) &= \frac{\Gamma(-z+q)}{(-z+0)(-z+1)(-z+2)\dots(-z+q-1)} = \frac{\Gamma(-z+q)}{\prod_{i=1}^q -z+i-1}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

para  $-z+q > 0$ , com  $q \in \mathbb{N}$ .

Observa-se que a função Gama é descontínua para valores inteiros negativos de  $z$ , pois seguindo a propriedade acima, tem-se que  $\Gamma(0) = \infty$ . Com isso, a Equação 2.33 é modificada com a inclusão da função gama e o ajuste do limite superior do somatório, obtendo-se a derivada fracionária de Grunwald-Letnikov (Das, 2011; Ortigueira, 2011; Podlubny, 1998):

$$D^\alpha g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^\alpha} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \binom{\alpha}{m} g(x-mh) \tag{2.39}$$

$$\binom{\alpha}{m} = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{m!\Gamma(\alpha-m+1)} \tag{2.40}$$

com ordem de derivação  $\alpha \in \mathbb{R}$ .



Como mostrado acima, para  $\alpha \in \mathbb{N}$  a função  $\Gamma$  se iguala a função fatorial e a derivada fracionária resulta na derivada de ordem inteira convencional. Por outro lado, ao se adotar a definição de derivada com diferenças na ordem reversa:

$$\frac{dg(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{g(x+h) - g(x)}{h} \quad (2.41)$$

e aplicarmos a mesma generalização para derivadas sucessivas, tem-se:

$$D^n g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} (-1)^n \frac{1}{h^n} \sum_{m=0}^n (-1)^m \binom{n}{m} g(x+mh) \quad (2.42)$$

Dessa forma, defini-se o operador fracionário de Grunwald-Letnikov reverso (Oldham e Spanier, 1974; Ortigueira, 2011):

$$D^\alpha g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} (-1)^\alpha \frac{1}{h^\alpha} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \binom{\alpha}{m} g(x+mh) \quad (2.43)$$

para  $\alpha \in \mathbb{R}$ .

A generalização de Grunwald-Letnikov para o cálculo fracionário é um operador de integrodiferenciação, isto é, o mesmo operador realiza a derivação e integração de uma função. Assim, a integração fracionária é dada por:

$$I^\alpha g(x) = D^{-\alpha} g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} h^\alpha \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \binom{-\alpha}{m} g(x-mh) \quad (2.44)$$

$$I^\alpha g(x) = D^{-\alpha} g(x) = \lim_{h \rightarrow 0} (-1)^{-\alpha} h^\alpha \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \binom{-\alpha}{m} g(x+mh) \quad (2.45)$$

para  $\alpha \notin \mathbb{N}$ .

Schumer et al. (2009) mostram que observando o somatório do operador fracionário de Grunwald-Letnikov, percebe-se que o mesmo pode ser entendido como uma média ponderada, onde a função é calculada para infinitos pontos antes de  $x$  ( $x-mh$ ) ou depois de  $x$  ( $x+mh$ ), cada ponto com peso:

$$w_m = (-1)^m \frac{\Gamma(\alpha+1)}{m! \Gamma(\alpha-m+1)} \quad (2.46)$$

exemplificado na Figura 2.11. Observa-se a importância ou peso de cada ponto, onde para um índice de derivação próximo de 1, a importância de pontos distantes cai rapidamente. Já para ordens fracionárias menores, a importância de pontos mais distantes é cada vez maior. Para o caso de derivadas inteiras, a quantidade de pontos necessários para o cálculo é finita e igual a  $n + 1$ .

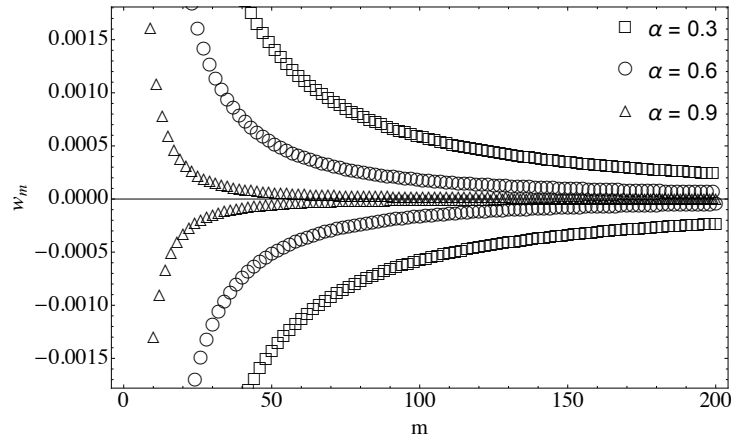


Figura 2.11: O peso de cada ponto  $m$  da derivada de Grunwald-Letnikov.

Portanto, denomina-se que o operador convencional é local, pois depende apenas de pontos infinitesimais próximos ao ponto de estudo. Analogamente, o operador fracionário é dito não-local (Figura 2.12), já que leva em consideração infinitos pontos do domínio da função para calcular a derivada ou integral em um dado ponto, ou seja, a integrodiferenciação fracionária leva em conta o comportamento da função como um todo. Exemplificando para o estudo de uma variável temporal, a derivada fracionária da função leva em conta o passado, de acordo com o operador direto (Equação 2.39), e futuro da função, com o operador reverso (Equação 2.43) para calcular o presente. Assim, diz-se que a derivada fracionária descreve efeitos de memória e portanto é mais adequada para representar fenômenos físicos onde tal efeito é presente.

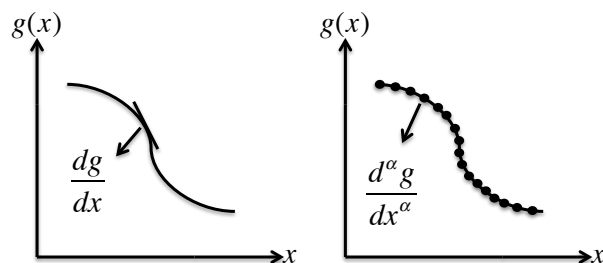


Figura 2.12: O operador local convencional e o não-local fracionário (Schumer et al., 2009).

É possível observar semelhanças entre a generalização de Grunwald-Letnikov e a generalização de geometrias fractais. Dimensões de ordem inteira podem ser caracterizadas por um número finito de pontos, por exemplo, para traçar uma reta precisa-se de dois pontos, uma curva, três pontos e assim em diante. Já no caso de dimensões fractais, a geometria é composta por infinitas iterações de um mesmo padrão. Tal comportamento é observado também na mudança do limite do somatório no operador fracionário de Grunwald-Letnikov, onde utiliza-se  $n + 1$  pontos para ordens inteiras e infinitos pontos para ordens fracionárias.

A não-localidade ou efeito de memória do cálculo fracionário é de grande interesse para a modelagem do transporte de contaminantes. Visto que a dispersão de partículas causada pela heterogeneidade dos vazios do solo é uma função altamente não-linear e neste cenário, o estudo do caminho em atraso e em avanço de uma partícula de soluto no solo para determinar sua posição atual, vai de encontro com a problemática em questão.

## 2.2.2 Definição de Riemann-Liouville

### 2.2.2.1 Integral de Riemann-Liouville

A integral fracionária de Riemann-Liouville é fundamentada na fórmula de integração iterada de Cauchy:

$${}_a I_x g(x) = \int_a^x g(x) dx \quad (2.47)$$

$${}_a I_x^2 g(x) = \int_a^x \int_a^x g(x) dx dx \quad \text{ou} \quad \int_a^x dz \int_a^z g(y) dy \quad (2.48)$$

segundo o teorema de troca de ordem de integração:

$$\int_a^x dz \int_a^z g(y) dy = \int_a^x g(y) dy \int_y^x dz = \int_a^x (x - y) g(y) dy \quad (2.49)$$

para  ${}_a I_x^3 g(x)$ :

$$\int_a^x du \left[ \int_a^u (u - y) g(y) dy \right] = \int_a^x g(y) dy \int_y^x (u - y) du = \int_a^x \frac{(x - y)^2}{2} g(y) dy \quad (2.50)$$

repetindo para  $n \in \mathbb{N}$  tem-se fórmula de Cauchy para integrações iteradas:

$${}_a I_x^n g(x) = \int_a^x \frac{(x-y)^{n-1}}{(n-1)!} g(y) dy \quad (2.51)$$

onde  $x > a$ .

A generalização de integrodiferenciação fracionária de Riemann-Liouville, é então dada pela substituição da função Gama de Euler (Das, 2011; Miller e Ross, 1993; Oldham e Spanier, 1974; Podlubny, 1998):

$${}_a I_x^\alpha g(x) = {}_a D_x^{-\alpha} g(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-\zeta)^{\alpha-1} g(\zeta) d\zeta \quad (2.52)$$

para  $\alpha, x > 0 \in \mathbb{R}$ .

Analogamente, a integração na direção oposta resulta em:

$${}_x I_b^\alpha g(x) = {}_x D_b^{-\alpha} g(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b (\zeta-x)^{\alpha-1} g(\zeta) d\zeta \quad (2.53)$$

para  $\alpha > 0 \in \mathbb{R}$ ,  $x < 0 \in \mathbb{R}$  e onde  $b > x$ .

Os limites de integração  $a$  e  $b$  precisam ser definidos de acordo com a função a ser integrada para a convergência da integral na fórmula. Para isso, define-se as funções da classe de Riemann (Miller e Ross, 1993), onde  $a, b = 0$ :

$$g\left(\frac{1}{x}\right) = O(x^{1-\varepsilon}), \quad \varepsilon > 0 \quad (2.54)$$

em que a notação  $O$  representa o comportamento assintótico de uma função. Exemplos de funções da classe de Riemann são funções constantes e do tipo:

$$x^u, \quad u > -1 \quad (2.55)$$

E funções da classe de Liouville (Miller e Ross, 1993), onde  $a = -\infty$  e  $b = \infty$ :

$$g(-x) = O(x^{-\nu-\varepsilon}), \quad \varepsilon > 0, \quad x \rightarrow \infty \quad (2.56)$$

exemplo de funções da classe de Liouville são do tipo:

$$x^{-u}, \quad u > \nu > 0 \quad (2.57)$$

no entanto, se  $-1 < u < 0$  e dependendo do valor de  $\nu$  as duas classes podem se sobrepor. Usualmente, a integrodiferencial de Riemann-Liouville é definida para  $a, b = 0$ .

Das (2011) mostra que a Equação 2.52 pode ser entendida como uma convolução entre duas funções. O teorema da convolução é uma ferramenta matemática utilizada para calcular o produto de transformadas de Laplace, visto que a transformada de Laplace do produto de duas funções não é o produto das transformadas. Assim, a transformada de Laplace da convolução entre duas funções é igual ao produto das transformadas individuais. Definindo-se a transformada de Laplace por:

$$\mathfrak{L}[g(x)] = \tilde{g}(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} g(x) dx \quad (2.58)$$

para  $0 \leq x < \infty$  e com variável de transformada  $\Re(s) > 0$ .

E a transformada inversa:

$$\mathfrak{L}^{-1}[\tilde{g}(s)] = g(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\tau-i\infty}^{\tau+i\infty} \tilde{g}(s) e^{sx} ds \quad (2.59)$$

onde  $\tau$  é uma constante arbitrária positiva, escolhida para que o contorno de integração permaneça a direita das singularidades em  $\tilde{g}(s)$ . Com isso, a convolução de duas funções  $g(x)$  e  $h(x)$  é dada por:

$$g(x) * h(x) = \int_0^x g(x-\zeta) h(\zeta) d\zeta = \int_0^x g(\zeta) h(x-\zeta) d\zeta \quad (2.60)$$

assim:

$$\mathfrak{L}[g(x) * h(x)] = \mathfrak{L}[g(x)] \mathfrak{L}[h(x)] \quad (2.61)$$

Observando-se a Equação 2.60, a integral fracionária de Riemann-Liouville pode ser então entendida como a convolução de  $g(x)$  e uma função exponencial  $\Phi_\alpha(x)$ :

$$I^\alpha g(x) = \Phi_\alpha(x) * g(x) \quad (2.62)$$

onde:

$$\Phi_\alpha(x) = \frac{x^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \quad (2.63)$$

Sabendo-se que  $\mathfrak{L}[\Phi_\alpha(x)] = s^{-\alpha}$  e aplicando a Equação 2.61, tem-se:

$$\mathfrak{L}[I^\alpha g(x)] = \tilde{g}(x)s^{-\alpha} \quad (2.64)$$

ou:

$$I^\alpha g(x) = \mathfrak{L}^{-1} [\tilde{g}(x)s^{-\alpha}] \quad (2.65)$$

para  $\alpha > 0$ , o que torna o cálculo da integral fracionária de fácil computação para funções com transformada de Laplace bem conhecidas (Camargo, 2009).

Das (2011) mostra que identicamente ao operador de Grunwald-Letnikov, o operador de Riemann-Liouville também é não-local. A integral nas Equações (2.52) e (2.53) expressam que a integral fracionária precisa sempre ser calculada em função de um intervalo de valores do domínio da função  $g(x)$ , ou seja, toda instância desde  $\zeta = 0$  ou  $\zeta = \pm\infty$  a  $\zeta = x$  contribui para o cálculo do ponto em estudo  $\zeta = x$ .

A Figura 2.13 apresenta o comportamento da função exponencial  $\Phi_\alpha(x)$  (Equação 2.63). Observa-se que quando  $\alpha \rightarrow 0$  a função se aproxima da função delta de Dirac:

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \Phi_\alpha(x) &= \delta(x) \\ \lim_{\alpha \rightarrow 0} I^\alpha g(x) &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \delta(x) * g(x) = g(x) \end{aligned} \quad (2.66)$$

e a integral fracionária retorna a função original, pois a convolução de  $\delta$  com outra função resulta sempre na própria função. Quando  $\alpha \rightarrow 1$ , a função exponencial tende a função degrau de Heaviside e a integral fracionária equivale a integral de ordem inteira:

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \Phi_\alpha(x) &= H(x) \\ \lim_{\alpha \rightarrow 1} I^\alpha g(x) &= \lim_{\alpha \rightarrow 1} 1 * g(x) = \int_0^x g(\zeta) d\zeta \end{aligned} \quad (2.67)$$

onde:

$$H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.68)$$

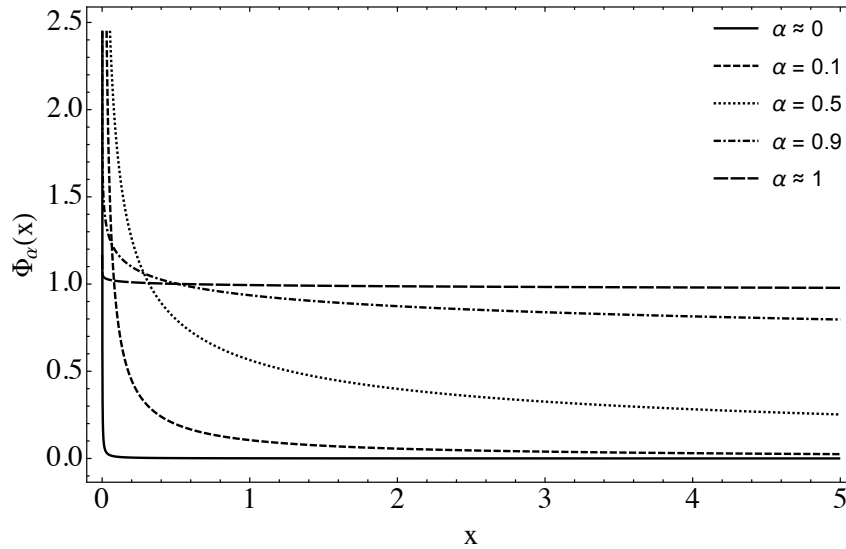


Figura 2.13: O comportamento da função exponencial  $\Phi_\alpha(x)$ .

Já para  $0 < \alpha < 1$ , o fato da função  $\Phi_\alpha(x)$  resultante ser exponencial, agrega certas propriedades para a integração fracionária. Para uma função exponencial qualquer  $g(x) = x^\alpha$ , uma mudança de escala  $g(\lambda x) = (\lambda x)^\alpha$  no argumento da função resulta apenas em um aumento na ordenada  $g(\lambda x) = \lambda^\alpha g(x)$ , ou seja, a função é simplesmente aumentada ou diminuída por  $\lambda^\alpha$ , mantendo a lei inicial  $x^\alpha$  constante.

Tal propriedade é também válida para a integração fracionária de Riemann-Liouville (Das, 2011; Oldham e Spanier, 1974):

$${}_a D_x^\alpha g(\lambda x) = \lambda^\alpha {}_a D_{\lambda x}^\alpha g(\lambda x) \quad (2.69)$$

assim, pode-se dizer que a integral fracionária de Riemann-Liouville é um operador invariante a escala.

Isto implica o estudo de processos auto-similares, isto é, onde o todo é similar a partes menores de si mesmo, comportamento característico de meios fractais. Portanto, a ferramenta matemática do cálculo fracionário descreve uma função que pode ser extrapolada para escalas maiores ou menores, sem a variação da mesma, característica de grande

interesse à modelagem do transporte de contaminantes em solos heterogêneos.

### 2.2.2.2 Derivada de Riemann-Liouville

Como mostrado pela Equações (2.52) e (2.53), a integral fracionária de Riemann-Liouville é definida como um operador de integrodiferenciação, porém, a simples troca de sinal  $\alpha$  para  $-\alpha$  para o cálculo da diferenciação causa a integral a não convergir. Portanto, a derivada fracionária de Riemann-Liouville é calculada com base na lei dos expoentes, também válida para o cálculo fracionário (Oldham e Spanier, 1974), da seguinte forma (Miller e Ross, 1993; Ortigueira, 2011; Podlubny, 1998):

$$I^{-\alpha}g(x) = D^{\alpha}g(x) = I^{(m-\alpha)}g(x)\frac{d^m}{dx^m}g(x) \quad (2.70)$$

onde,  $m$  é o menor número inteiro maior que  $\alpha$  ( $m - 1 \leq \alpha < m$ ). Ou seja, primeiro integra-se a função em ordem fracionária  $m - \alpha$ , e em seguida deriva-se em ordem inteira  $m$ , obtendo a ordem de derivação resultante  $-(m - \alpha) + m = \alpha$ , como exemplifica a Figura 2.14.

$$g(x) \rightarrow \boxed{I^{(1-0.3)=0.7}g(x)} \rightarrow \boxed{d^1/dx^1 g(x)} \rightarrow D^{0.3}g(x)$$

Figura 2.14: A derivada fracionária de Riemann-Liouville de ordem 0.3.

Com isso, define-se a derivada fracionária Riemann-Liouville em avanço:

$${}_a I_x^{-\alpha}g(x) = {}_a D_x^{\alpha}g(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)}\frac{d^m}{dx^m}\int_a^x (x-\zeta)^{m-\alpha-1}g(\zeta)d\zeta \quad (2.71)$$

para  $\alpha > 0$  e  $x > a$ . E em atraso:

$${}_x I_b^{-\alpha}g(x) = {}_x D_b^{\alpha}g(x) = \frac{(-1)^m}{\Gamma(m-\alpha)}\frac{d^m}{dx^m}\int_x^b (\zeta-x)^{m-\alpha-1}g(\zeta)d\zeta \quad (2.72)$$

para  $\alpha > 0$  e  $x < b$ .

A inclusão do fator  $(-1)^m$  na derivada fracionária em atraso é explicada em Samko et al. (1993). Visto que as derivadas de ordem inteira no sentido convencional  $D_+ = \frac{d}{dx}$  e pelo sentido inverso  $D_- = \frac{d}{d(-x)} = \frac{g(x-h)-g(x)}{h}$  se comportam de forma:



$$D_+^n = \left(\frac{d}{dx}\right)^n, \quad D_-^n = \left(-\frac{d}{dx}\right)^n, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.73)$$

então, para se manter o uso da derivada inteira no sentido convencional na Equação 2.72, se adiciona o fator  $(-1)^m$ . Assim, a fim de manter a notação utilizada na literatura, a derivada fracionária em avanço será chamada por  $D_+^\alpha$  ou  $\frac{d^\alpha}{dx^\alpha}$  e a derivada fracionária em atraso por  $D_-^\alpha$  ou  $\frac{d^\alpha}{d(-x)^\alpha}$ .

Na Figura 2.15, observa-se que para  $\alpha = 2$ , a derivação convencional da função aleatória  $g(x) = 10^{-4}x^5$  traz a curvatura da função em todo o domínio de  $x$ . Já para o caso fracionário, a derivada em avanço  $D_+^\alpha$  leva em conta os valores de  $x > 0$  para calcular a derivada fracionária no domínio positivo, e a derivada em atraso  $D_-^\alpha$  leva em conta os valores de  $x < 0$  para calcular a derivada no domínio negativo.

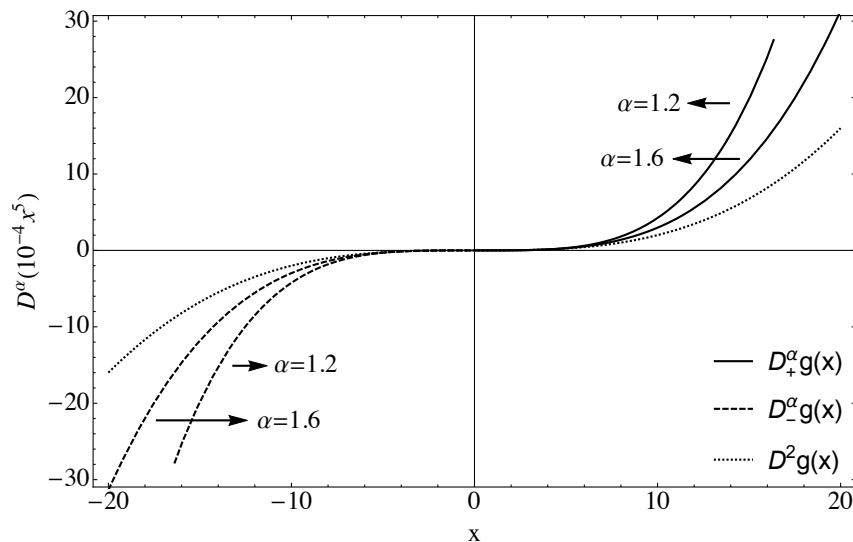


Figura 2.15: A união dos operadores de diferenciação para a descrição completa da função.

Portanto, para a descrição completa da derivada fracionária de uma função  $g(x)$ , é necessário considerar os operadores de diferenciação em avanço e em atraso e que os mesmos sejam equivalentes, especialmente quando se trata de equações diferenciais fracionárias (Das, 2011; Podlubny, 1998).

Finalmente, voltando ao exemplo de uma variável temporal  $t$ , o tempo  $a$  representaria o passado de uma função e o tempo  $b$  o futuro, com isso, pode-se dizer que a derivada em avanço representa uma operação feita no passado e a derivada em atraso uma operação feita no futuro (Podlubny, 1998), confirmando o aspecto de não-localidade do operador fracionário (Figura 2.16).

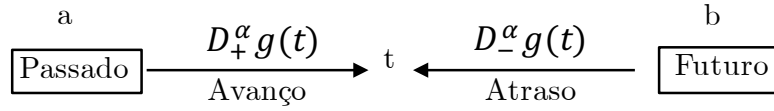


Figura 2.16: Esquema representativo das derivações em avanço e em atraso.

### 2.2.3 Potencial de Riesz

Riesz (1949) define o operador de integração fracionária de Riesz, também chamado de potencial de Riesz, da seguinte forma:

$$I^\alpha g = \frac{1}{2\Gamma(\alpha) \cos(\alpha\pi/2)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(t) dt}{|t-x|^{1-\alpha}} \quad (2.74)$$

para  $\Re(\alpha) > 0$ ,  $\alpha \neq 1, 3, 5, \dots$

$$H^\alpha g = \frac{1}{2\Gamma(\alpha) \sin(\alpha\pi/2)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sgn}(x-t)}{|t-x|^{1-\alpha}} g(t) dt \quad (2.75)$$

para  $\Re(\alpha) > 0$ ,  $\alpha \neq 2, 4, 6, \dots$ , onde  $\text{sgn}$  é a função sinal:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} -1, & x < 0 \\ 0 & x = 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (2.76)$$

Observa-se que as definições de Riesz equivalem a soma das integrais fracionárias de Riemann-Liouville em avanço e em atraso:

$$I^\alpha = \frac{I_+^\alpha + I_-^\alpha}{2 \cos(\alpha\pi/2)} \quad (2.77)$$

$$H^\alpha = \frac{I_+^\alpha - I_-^\alpha}{2 \sin(\alpha\pi/2)} \quad (2.78)$$

onde,  $I_+^\alpha$  é a integral fracionária de Riemann-Liouville em avanço (Equação 2.52) com  $a = -\infty$ ,  $I_-^\alpha$  a integral fracionária de Riemann-Liouville em atraso (Equação 2.53) com

$b = \infty$  e os fatores  $2 \cos(\alpha\pi/2)$  e  $2 \sin(\alpha\pi/2)$  aparecem pela equivalência em relação as respectivas transformadas de Fourier (Samko et al., 1993).

Com isso, a definição de derivada fracionária segundo o potencial de Riesz é dada por (Gorenflo e Mainardi, 1999; Herrmann, 2014):

$$D^\alpha g(x) = -\frac{D_+^\alpha g(x) + D_-^\alpha g(x)}{2 \cos(\alpha\pi/2)} \quad (2.79)$$

para  $0 < \alpha \neq 1 \leq 2$ .

Assim, percebe-se que o valor da derivada de ordem  $\alpha = 2$  se torna igual ao valor da derivada convencional de mesma ordem, pois  $(D_+^2 g(x) + D_-^2 g(x)) / 2 = \frac{d^2 g(x)}{dx^2}$ . Para  $\alpha < 2$ , a derivada fracionária é a soma das derivadas em avanço e em atraso.

Finalmente, Benson (1998) e Das (2011) apresentam uma discussão sobre a correta escolha do índice de derivação de acordo com a função estudada (Figura 2.17).

Primeiramente, se consideramos uma função bem comportada, como a função quadrática,  $g(x) = x^2$ , pelo cálculo convencional, a derivada primeira da função nos dá informação sobre a inclinação da mesma e a derivada segunda nos mostra a curvatura ou concavidade da função. Dessa forma, derivadas sucessivas iram retirar ordem igual a 1 da lei exponencial que rege a função (Figura 2.17a). Com isso, a primeira derivada de  $x^2$  retorna a informação sobre a inclinação da função em uma reta, e a derivada segunda guarda a informação sobre a curvatura da função em uma constante igual a 2, ou seja, a medida de curvatura tornou-se independente da escala.

Se em seguida alterarmos a lei exponencial para uma de ordem real, como por exemplo  $g(x) = x^{2.5}$ , as derivadas primeira e segunda da função iram retirar respectivamente uma e duas ordens inteiras da lei exponencial, porém resultando ainda em funções de  $x$  (Figura 2.17b), isto é, a informação sobre a inclinação e curvatura da função ainda é dependente da escala.

Em um terceiro cenário, consideramos agora as derivadas de ordem fracionária  $\alpha = 1.5$  e  $\alpha = 2.5$  da mesma função  $g(x) = x^{2.5}$  (Figura 2.17c). A derivada fracionária com índice  $\alpha = 1.5$  retira uma ordem e meia da lei exponencial e resulta em uma reta, já a derivada de ordem  $\alpha = 2.5$  retorna uma função constante. Com isso, a informação sobre a função (não mais indicativa de curvatura) é novamente expressa por uma constante, isto é, invariante a escala.

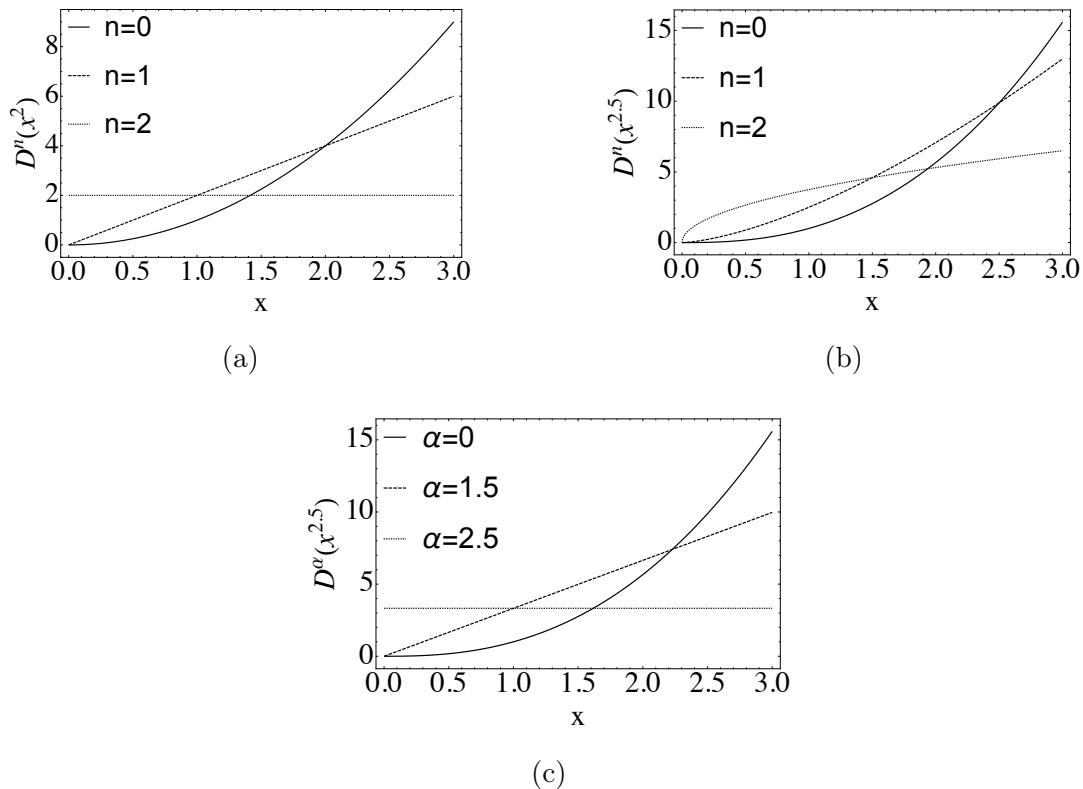


Figura 2.17: (a) Derivação convencional de  $x^2$ , (b) derivação convencional de  $x^{2.5}$  e (c) derivação fracionária de  $x^{2.5}$ .

Logo, mostra-se que para funções simples, bem comportadas, comparadas ao comportamento de solos homogêneos, o cálculo convencional é uma ferramenta suficientemente boa para avaliar seu comportamento. Já para funções mais complexas e altamente não-lineares, comparadas ao comportamento de solos heterogêneos, a escolha correta de um índice de derivação fracionário pode facilitar o entendimento sobre a função ao longo da escala, pois a informação sobre seu comportamento é armazenada no valor de  $\alpha$ .

### 2.3 Modelagem Fracionária

Diversas abordagens a fim de incluir as definições do cálculo fracionário na modelagem dos fenômenos de advecção e difusão são apresentadas na literatura. Liu et al. (2003) estudam a equação de transporte com derivada fracionária no termo temporal. F. Huang e Liu (2005) estudam a equação advectiva-dispersiva com derivada fracionária no termo temporal e no termo dispersivo. Shen et al. (2008) estudam a equação com derivadas fracionárias nos termos advectivo e dispersivo.

No entanto, o modelo advectivo-dispersivo fracionário mais difundido na literatura, mais adequado para o uso em meios porosos e que possui solução semi-analítica para a

condição de contorno e inicial do ensaio em coluna, é o proposto em Benson (1998) e Benson et al. (2000), o qual será comparado nas análises deste trabalho.

A equação fracionária é então construída a partir da generalização da lei de conservação de probabilidade, que resulta na equação fracionária de Fokker-Plank (Benson, 1998; Das, 2011). Dessa forma, a equação advectiva-dispersiva fracionária ou *FADE* (*Fractional Advection-Dispersion Equation*) utilizada em Benson (1998) e Benson et al. (2000) é dada por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v \frac{\partial c_w}{\partial x} + \frac{1}{2}(1 + \beta) D_f \frac{\partial^\alpha c_w}{\partial x^\alpha} + \frac{1}{2}(1 - \beta) D_f \frac{\partial^\alpha c_w}{\partial (-x)^\alpha} \quad (2.80)$$

onde,  $1 < \alpha \leq 2$  é o índice de derivação fracionário,  $-1 \leq \beta \leq 1$  é o parâmetro de assimetria,  $D_f$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fracionário [ $L^\alpha T^{-1}$ ],  $\frac{\partial^\alpha}{\partial x^\alpha}$  é a derivada fracionária de Riemann-Liouville em avanço e  $\frac{\partial^\alpha}{\partial (-x)^\alpha}$  a derivada fracionária de Riemann-Liouville em atraso.

Nota-se que o coeficiente de dispersão fracionário possui dimensão espacial fractal  $L^\alpha$ . O parâmetro de assimetria  $\beta$  define o peso de cada derivada fracionária, em que quando  $\beta = 1$  o termo dispersivo é composto apenas pela derivada em avanço, quando  $\beta = -1$ , composto apenas pela derivada em atraso e quando  $\beta = 0$ , a equação é simétrica. Para  $\alpha = 2$ , a *FADE* retorna a *ADE*, ou seja, o modelo fracionário generaliza o modelo convencional sem excluí-lo.

De forma similar à modelagem convencional, a solução da *FADE* será apresentada para as condições inicial e de contorno do tipo pico instantâneo e do tipo fonte contínua.

### 2.3.1 Solução Tipo Pico Instantâneo

Primeiramente, define-se a distribuição probabilística estável, também chamada de distribuição estável de Lévy, ou distribuição  $\alpha$ -estável. A distribuição estável foi estudada por Paul Lévy em 1925 e representa um conjunto de distribuições com cauda longa, isto é, distribuições onde a cauda de sua função de probabilidade ultrapassa a da distribuição exponencial (Figura 2.18). Matematicamente, isto significa dizer que sua função geradora de momentos é não definida, ou infinita.

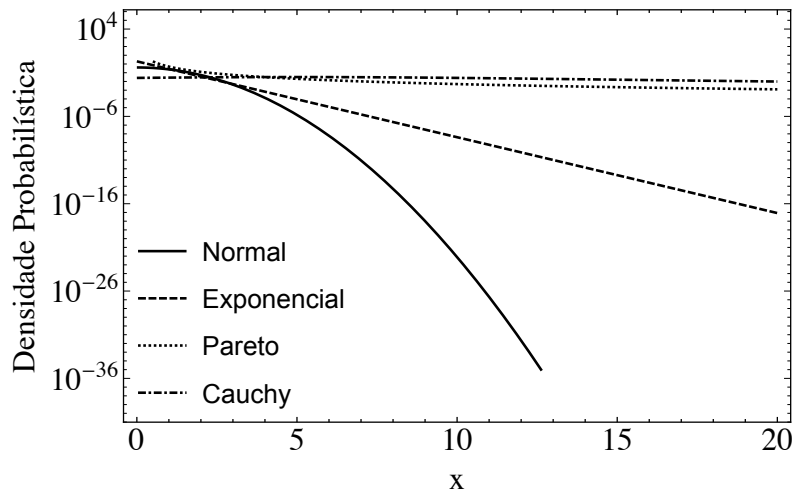


Figura 2.18: O comportamento de cauda longa de certas distribuições probabilísticas.

A Figura 2.18 exemplifica tal comportamento, mostrando em escala logarítmica a cauda direita de algumas distribuições, onde percebe-se a cauda longa das distribuições de Pareto e Cauchy e a cauda finita da distribuição normal (Ozelim et al., 2013).

Nolan (2012) descreve a distribuição estável e sua parametrização. Uma distribuição estável  $S(\alpha, \beta, \delta, \gamma)$  é definida pelo índice de estabilidade  $\alpha \in (0, 2]$ , o parâmetro de assimetria  $\beta \in [-1, 1]$ , um parâmetro de localização  $\delta \in (-\infty, \infty)$  (semelhante a média) e um parâmetro de escala  $\gamma \in (0, \infty)$  (semelhante ao desvio padrão). A distribuição estável não possui expressão analítica para sua função densidade ou cumulativa, a mesma é definida por sua função característica:

$$\varphi_S(k) = \exp \{ i\delta k - |k\gamma|^\alpha [1 - i\beta \tan(\pi\alpha/2) \operatorname{sgn}(k)] \} \quad (2.81)$$

para  $\alpha \neq 1$ .

Para alguns casos, a distribuição estável retorna distribuições específicas, como a distribuição de Cauchy para  $\alpha = 1$  e  $\beta = 0$ , a distribuição de Lévy para  $\alpha = 1/2$  e  $\beta = 1$  e quando  $\alpha = 2$ , a distribuição normal, sendo este último caso a exceção do comportamento de cauda longa. Com isso, a distribuição estável tem média igual a  $\delta$  apenas para  $\alpha > 1$  e variância não-infinita igual a  $2\gamma^2$  apenas para  $\alpha = 2$ , quando a mesma equivale à distribuição normal.

O modelo fracionário expresso pela *FADE* é então resolvido para condição inicial do tipo pico instantâneo de concentração (Equação 2.8) através de transformadas de Fourier (Benson, 1998). Em sua forma mais geral, a solução não apresenta formulação analí-

tica, pois a transformada inversa de Fourier da função não converge. Porém, mantendo a solução em espaço de Fourier, a mesma corresponde à função característica de uma distribuição estável (Equação 2.81):

$$\hat{c}_w(k, t) = \exp\{ivtk - D_f |\cos(\pi\alpha/2)| |k|^\alpha [1 - i\beta \tan(\alpha\pi/2) \text{sgn}(k)]\} \quad (2.82)$$

com parâmetro de localização  $\delta = vt$  e parâmetro de escala  $\gamma = \sqrt[\alpha]{D_f |\cos(\pi\alpha/2)| t}$ .

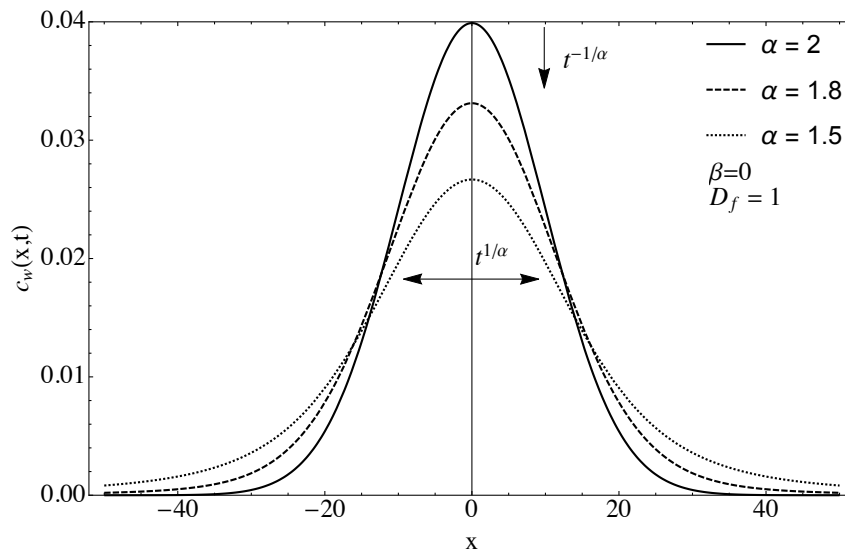
A Figura 2.19 apresenta o comportamento da solução de Benson (1998) e Benson et al. (2000) para a *FADE*, com advecção nula, pois a derivada do termo advectivo permanece inalterada, e portanto o modelo se comporta igual ao convencional em relação a este fenômeno.

Percebe-se na Figura 2.19a a influencia do índice de derivação  $\alpha$  no comportamento da solução. Em comparação ao modelo convencional, a dispersão de partículas é agora função de  $t^{1/\alpha}$ , gerando para  $\alpha < 2$ , um espalhamento de partículas com velocidade maior que segundo a Lei de Fick convencional, denominado então de não-Fickiano ou anômalo, onde a dispersão de partículas é mais acelerada quanto menor for o valor de  $\alpha$ .

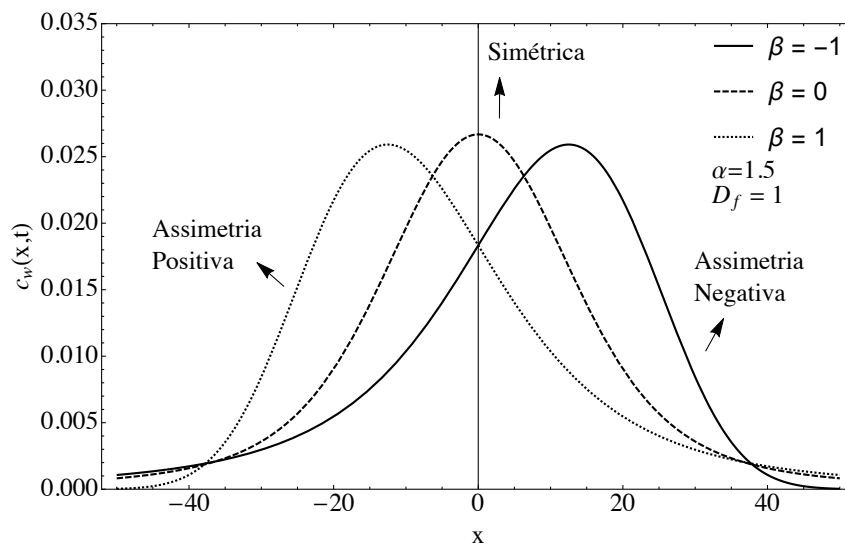
Já quando  $\alpha = 2$  tem-se a mesma solução da *ADE* (Equação 2.18) e a dispersão convencional de partículas. Dessa forma, como a dispersão mecânica de partículas é função da complexidade de organização dos vazios do solo, isto é, a entropia do sistema, pode-se comparar valores baixos de  $\alpha$  com solos altamente heterogêneos, nos quais os vazios estão dispostos de maneira caótica. De forma análoga, valores de  $\alpha$  próximos de 2, indicam dispersão convencional, representando um meio mais bem comportado, como solos homogêneos, nos quais os vazios estão organizados de maneira mais uniforme.

A Figura 2.19b mostra o efeito do parâmetro de assimetria  $\beta$ . Para  $0 < \beta \leq 1$ , o modelo considera maior importância na derivada fracionária em avanço, ou seja, maior dispersão anômala de partículas na direção do avanço da pluma, o que gera uma distribuição estável com assimetria positiva, observada pela limitação da cauda à esquerda e aumento da cauda à direita, favorecendo o espalhamento na direção de  $x$ . Já para  $-1 \leq \beta < 0$ , o modelo adota maior importância na derivada em atraso, causando maior dispersão anômala na direção contrária ao fluxo, o que gera uma distribuição estável com assimetria negativa, a qual limita a variância à direita e aumenta a variância à esquerda. Dessa forma, a assimetria  $\beta$  pode ser comparada à anisotropia dos canais de percolação, onde uma dispersão preferencial na direção de fluxo é representada por um  $\beta$  positivo, uma dispersão preferencial na direção oposta por um  $\beta$  negativo e quando  $\beta = 0$ , tem-se

um meio isotrópico.



(a)



(b)

Figura 2.19: Solução da *FADE* para condição tipo pico e a influência (a) do índice de derivação  $\alpha$  e (b) do parâmetro de assimetria  $\beta$ .

Além disso, o aspecto de invariância à escala do cálculo fracionário implica que a correta avaliação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , irá simular a dispersão de contaminantes com boa precisão mesmo com o aumento da escala, visto que a informação sobre a complexidade dos vazios do solo estará armazenada no índice de derivação e parâmetro de assimetria.



### 2.3.2 Abordagem Estatística

Similarmente à modelagem convencional, é apresentada uma abordagem lagrangeana e estatística da movimentação aleatória e independente de cada partícula segundo o modelo fracionário. Analisando novamente o *random walk* de uma variável aleatória  $X$  iid, porém agora com distribuição probabilística estável, de cauda longa, tem-se um *random walk* com variância infinita:

$$\text{Var}(X) = \int (x - \delta)^2 f_{S(\alpha, \beta, \delta, \gamma)}(x) dx = \infty \quad (2.83)$$

para  $1 < \alpha < 2$ , onde  $f_{S(\alpha, \beta, \delta, \gamma)}(x)$  é a função densidade de probabilidade da distribuição estável.

A variância infinita da distribuição estável invalida a aplicação do teorema do limite central. Assim, é necessário o uso do teorema do limite central generalizado Gnedenko e Kolmogorov (1954):

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \rightarrow S\left(\alpha, \beta, \delta, \gamma \frac{\sqrt[\alpha]{n}}{n}\right) \quad (2.84)$$

o qual descreve que a média amostral com  $n$  amostras de uma variável aleatória de cauda longa, tende em probabilidade à uma distribuição estável com parâmetro de escala  $\gamma \sqrt[\alpha]{n}/n$ . A Figura 2.20 exemplifica o teorema do limite central generalizado para uma distribuição estável padronizada, com  $\alpha = 1.5$ ,  $\beta = 1$ ,  $\delta = 0$  e  $\gamma = 1$ .

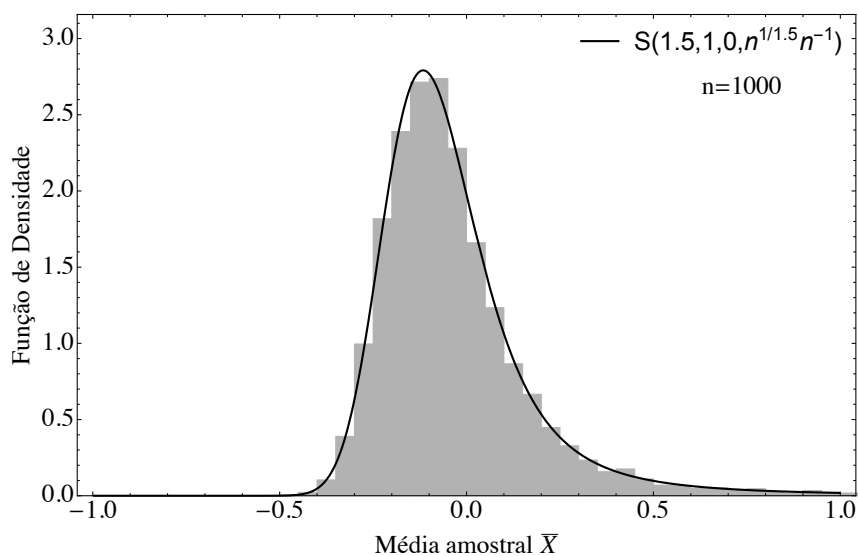


Figura 2.20: Validação do teorema do limite central generalizado com o histograma de várias iterações da média amostral  $\bar{X}$  com  $n = 1000$ .

Segundo observado em Schumer et al. (2009), pode-se reorganizar o teorema do limite central generalizado para novamente representar a soma das amostras  $S_n$ :

$$\bar{X} \rightarrow S \left( \alpha, \beta, \delta, \gamma \frac{\sqrt[\alpha]{n}}{n} \right) \equiv \frac{\bar{X} - \delta}{\gamma n^{\frac{1}{\alpha} - 1}} \rightarrow S(\alpha, \beta, 0, 1) \quad (2.85)$$

com  $S_n = \bar{X}n$ :

$$\frac{S_n - \delta n}{\gamma \sqrt[\alpha]{n}} \rightarrow S(\alpha, \beta, 0, 1) \equiv S_n \rightarrow S(\alpha, \beta, \delta n, \gamma \sqrt[\alpha]{n}) \quad (2.86)$$

Assim, utilizando o mesmo incremento de tempo  $n = t/\Delta t$ , definindo agora a velocidade como  $v = \delta/\Delta t [LT^{-1}]$  e o coeficiente de dispersão como  $D_f = \gamma^\alpha/\Delta t [L^\alpha T^{-1}]$ , tem-se que:

$$S_n \rightarrow S \left( \alpha, \beta, vt, \sqrt[\alpha]{D_f t} \right) \equiv \exp \{ ivtk - D_f t |k|^\alpha [1 - i\beta \tan(\alpha\pi/2) \operatorname{sgn}(k)] \} \quad (2.87)$$

isto é, a distribuição de probabilidade da posição final de um *random walk* com passos de variância infinita, equivale a distribuição estável que é solução da *FADE* (Equação 2.82) com as mesmas unidades dos parâmetros de transporte fracionários. Nota-se a ausência do fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$  presente na solução de Benson (1998).

Da mesma forma que um *random walk* com distribuição normal converge ao movimento Browniano no limite de escala, um *random walk* com distribuição estável e variância infinita irá convergir, a medida que  $n \rightarrow \infty$ , ao processo de movimentação aleatória chamado de Voo de Lévy, *Lévy Flight* ou *Lévy Motion* (Schumer et al., 2009). O voo de Lévy é definido em Mandelbrot (1983), em homenagem ao matemático francês Paul Pierre Lévy, pois se estudava um *random walk* com distribuição de Lévy, que mais tarde foi generalizado para qualquer distribuição estável com  $\alpha < 2$ . O voo de Lévy é geralmente utilizado para representar processos caóticos, como a super-difusão em fluxos turbulentos, a simulação de terremotos e até o padrão de movimentação de tubarões quando estão a procura de alimentos.

Outra característica do voo de Lévy, que o relaciona também com geometrias fractais, é o aspecto de auto-similaridade, onde uma série de passos pequenos são seguidos por passos maiores, que por sua vez são seguidos de passos maiores ainda (Zumofen et al., 1990). Tal comportamento é causado pela variância infinita da variável aleatória, que

faz possível a existência de passos infinitamente maiores que a média. Para o modelo de transporte de contaminantes, isto resulta em um espalhamento anômalo ou superdispersivo de partículas, de forma mais acelerada que através do movimento Browniano.

A Figura 2.21 exemplifica um *random walk* 3D com 50000 passos, onde a variável aleatória possui distribuição estável com  $\alpha = 1.5$ ,  $\beta = 0$ ,  $\nu = 1$  e  $D_f = 5$ , para  $t = 1$  e  $\Delta t \approx 0$ , resultando em  $\delta = 0.00002$  e  $\gamma = 0.0021$  iguais nas três dimensões.

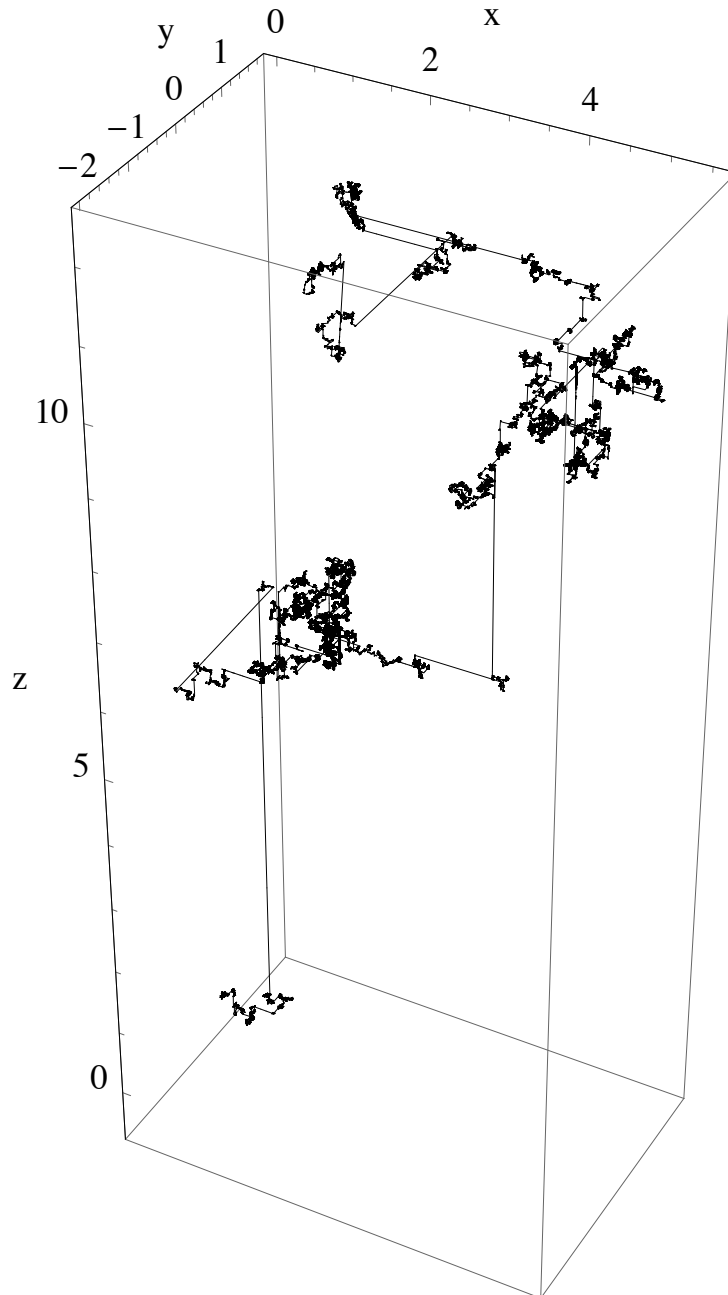
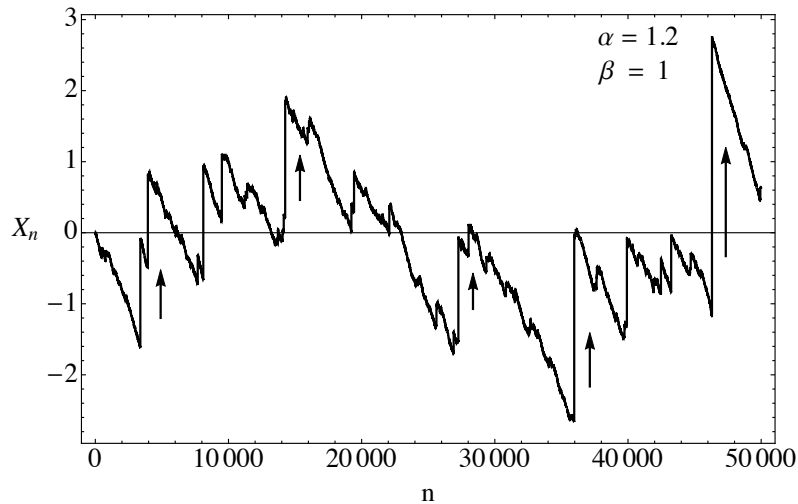
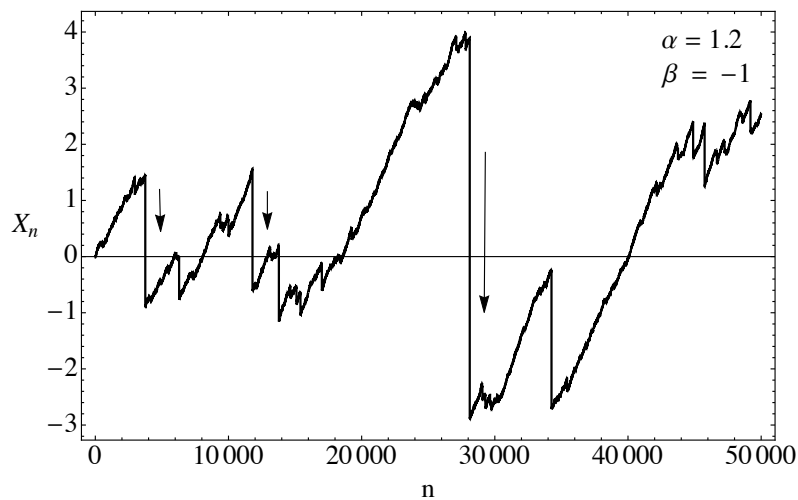


Figura 2.21: Voo de Lévy como o limite de escala de um *random walk* com distribuição de cauda longa.

A Figura 2.22 mostra o voo de Lévy assimétrico em uma dimensão, a fim de analisar o comportamento do parâmetro de assimetria  $\beta$ . A Figura 2.22a apresenta voo de Lévy com assimetria máxima positiva, onde o modelo considera apenas a derivada fracionária em avanço e com isso possui probabilidade de passos anômalos apenas no sentido positivo. Já a Figura 2.22b apresenta o voo de Lévy com assimetria negativa máxima, considerando apenas a derivada fracionária em atraso, e portanto, tem probabilidade de passos anômalos apenas no sentido negativo.



(a)



(b)

Figura 2.22: (a) Voo de Lévy com assimetria positiva  $\beta = 1$  e (b) com assimetria negativa  $\beta = -1$ .

A *FADE* representa então a dispersão anômala ou não-Fickiana de partículas de soluto segundo o voo de Lévy, onde a distancia percorrida por cada partícula pode dar saltos infinitamente maiores que a distancia média percorrida, com maior probabilidade

de saltos anômalos para índices  $\alpha$  próximos de 1, que acentua o espalhamento da pluma de contaminação. Tal comportamento implica o transporte de contaminantes em solos heterogêneos, nos quais a grande variação de tamanhos e organização dos vazios do solo, resulta na alta variância da trajetória seguida por cada partícula. Já a assimetria  $\beta$  da *FADE* consegue simular uma possível anisotropia dos canais de percolação do solo, pois considera maior ou menor probabilidade de dispersão anômala em um sentido ou outro.

Além disso, o modelo fracionário ajusta a complexidade dos vazios do solo na escolha do índice  $\alpha$  e  $\beta$ , calculando um coeficiente de dispersão fracionário que é invariante a escala, melhorando a problemática de amostragem do ensaio em coluna.

A Figura 2.23 representa a relação entre o voo de Lévy unidimensional e a solução da *FADE* com  $\alpha = 1.7$  e  $\beta = -1$ . Observa-se o aumento da dispersão de partículas pela diminuição do pico de concentração em relação a Figura 2.5. Percebe-se também o aumento da cauda a esquerda e o deslocamento do centro da pluma para a direita, provocado pelos passos anômalos exclusivamente no sentido negativo.

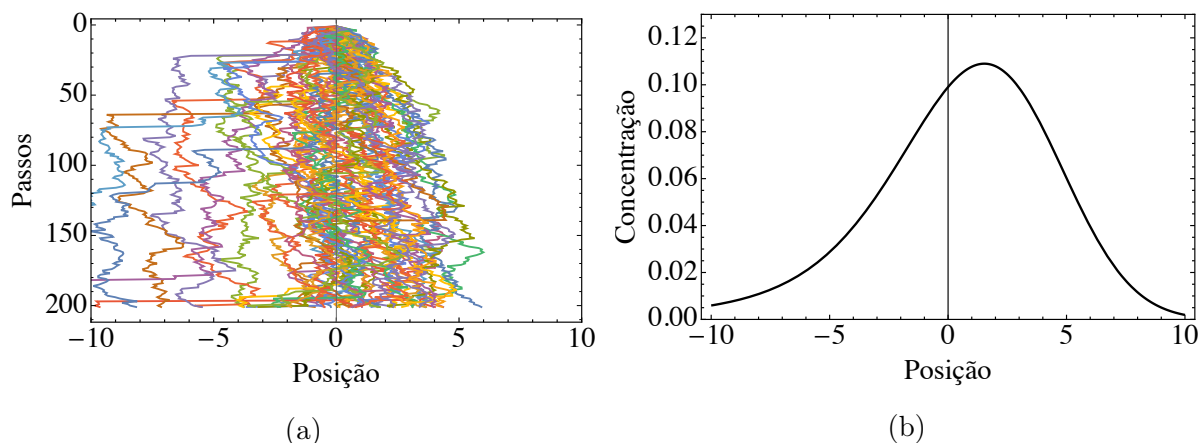


Figura 2.23: Relação entre (a) a movimentação de 50 partículas sob voo de Lévy e (b) a solução da *FADE*, com  $v = 0$  e  $D_f = 5$ .

### 2.3.3 Solução Tipo Fonte Contínua

O transporte de contaminantes sobre a condição de contorno e inicial do tipo fonte contínua de contaminação (Equação 2.27), na qual uma fonte constante de concentração está todo tempo presente na posição  $x = 0$ , é a que mais fielmente representa o que acontece durante a realização de ensaios em coluna (Figura 2.6). Para a modelagem convencional feita com a *ADE*, a solução deste tipo é dada em Ogata e Banks (1961), onde existe uma solução completa (Equação 2.28) e uma simplificada ou aproximada (Equação 2.30) com sua devida limitação.

A solução do modelo fracionário, ou da *FADDE*, para uma fonte contínua de contaminação é dada em Benson (1998) e Benson et al. (2000) da seguinte forma:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = 1 - F_S \left( x | \alpha, 0, vt, \sqrt[\alpha]{D_f t} |\cos(\pi\alpha/2)| \right) \quad (2.88)$$

onde  $F_S(x | \alpha, \beta, \delta, \gamma)$  representa a função de distribuição acumulada de uma distribuição estável:

$$F_S(x | \alpha, \beta, \delta, \gamma) = \int_{-\infty}^x \mathfrak{F}^{-1}[\varphi_S(-k)] dt = \int_{-\infty}^x f_S(t) dt \quad (2.89)$$

em que,  $\mathfrak{F}^{-1}[\varphi(-k)]$  é a transformada inversa de Fourier (Equação 2.11) da função característica reversa  $\varphi_S(-k)$  de uma distribuição estável (Equação 2.81), o que resulta na função densidade de probabilidade de uma distribuição estável  $f_S(t)$ .

Benson (1998) e Benson et al. (2000) expressam a solução (2.90) de forma similar à solução de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.30), a fim de manter a mesma notação:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{serf} \left( \frac{x - vt}{\sqrt[\alpha]{D_f t} |\cos(\pi\alpha/2)|} \right) \right] \quad (2.90)$$

$$\operatorname{serf}(z) = 2 \int_0^x f_S(x | \alpha, 0, 0, 1) dx \quad (2.91)$$

Com isso, percebe-se que a Equação 2.90 corresponde a solução simplificada de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.30) para  $\alpha = 2$ , e portanto, representa a condição de contorno de meio infinito (Equação 2.26), a qual é menos interessante para a simulação de ensaios em coluna. Além disso, percebe-se que a solução não leva em conta o efeito do parâmetro de assimetria, ou seja, é sempre simétrica  $\beta = 0$ .

A reações de interação solo-contaminante, isto é, a reatividade, pode ser incluída na solução de Benson (1998) da mesma forma que no modelo convencional, que resulta na substituição dos parâmetros  $v$  por  $v^* = v/R$  e  $D_f$  por  $D_f^* = D_f/R$  (G. Huang et al., 2005).

A Figura 2.24 exemplifica a Equação 2.90. Observa-se a diferença entre a utilização do modelo convencional para  $\alpha = 2$ , e de modelo fracionário para  $\alpha = 1.8$  e  $\alpha = 1.5$ . O uso de

um índice fracionário gera uma dispersão anômala de partículas, causando espalhamento mais acelerado da pluma de contaminação a medida que o valor de  $\alpha$  diminui. O aumento de dispersão é representado geometricamente pela rotação da curva no sentido horário em torno do ponto de mudança de concavidade (neste caso sempre igual a  $c/c_0 = 0.5$  devido a condição de contorno), assim, observa-se mais rapidamente a presença de parte da concentração inicial no efluente da coluna, porém, aumenta o tempo para a concentração de efluente se igualar à concentração inicial, indicando maior espalhamento de partículas.

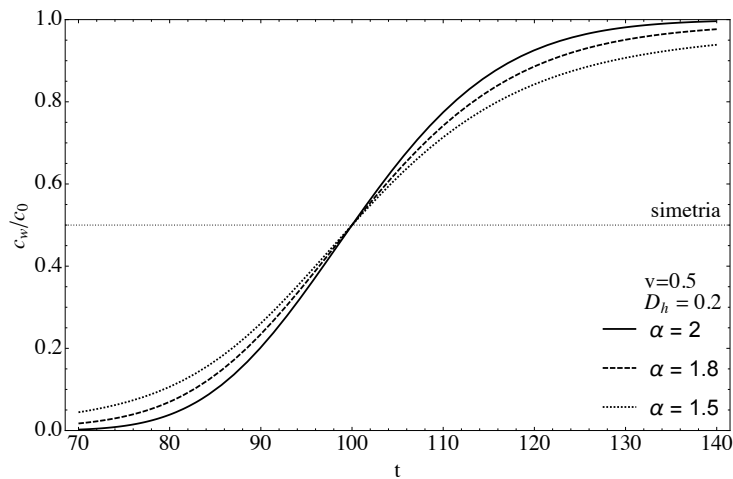


Figura 2.24: Solução da *FADE* para fonte contínua.

## 2.4 Multifractalidade

Para se estudar a relação entre a velocidade de dispersão de partículas de contaminantes e a estrutura do solo pelo qual acontece o transporte, é necessário analisar estatisticamente as características do solo pertinentes ao fenômeno de dispersão, que são o tamanho, formato e arranjo espacial dos seus poros. Dentre as abordagens estatísticas mais aplicadas para a caracterização da estrutura do solo, se encontram as técnicas fractais (Anderson et al., 1996; Pachepsky et al., 1996) e multifractais (Jorge et al., 2008; Posadas et al., 2009; Tseng, 2017), que pela próxima relação com o cálculo fracionário, será utilizada neste trabalho.

A técnica fractal adota as propriedades do material como sendo função de uma lei exponencial com expoente fracionário, chamado de dimensão fractal:

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D} \quad (2.92)$$

onde,  $N(\varepsilon)$  representa o número de características ou propriedades de tamanho  $\varepsilon$  e  $D$  a

dimensão fractal do sistema.

A técnica do *box-counting* é usada para calcular a dimensão fractal de um sistema, e consiste em dividir o espaço euclidiano que a geometria fractal ocupa em *boxes* ou caixas 2D ou 3D, com tamanhos idênticos e igual a  $L$ , onde as mesmas não se sobrepõem e ocupam todo o espaço euclidiano (Figura 2.25). Assim, variando o tamanho  $L$  das caixas e calculando o número de caixas  $N(L)$  que contém parte da geometria, pode-se construir a lei exponencial e calcular a dimensão fractal pela inclinação negativa do gráfico log-log resultante:

$$D = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\log N(L)}{\log(1/L)} \quad (2.93)$$

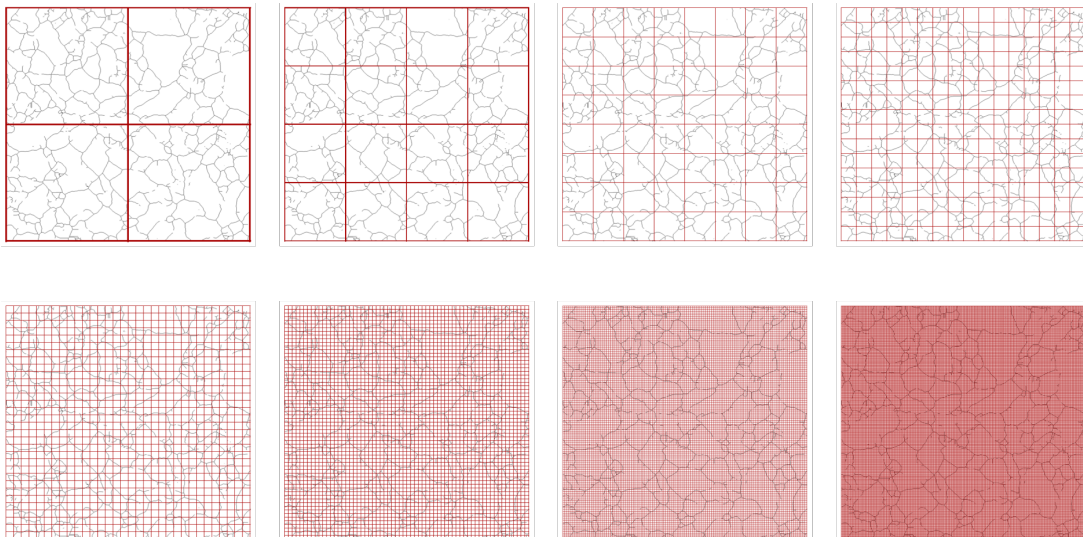


Figura 2.25: Método do *box-counting* (Borges et al., 2017, In press).

Porém, a descrição de um sistema apenas por sua dimensão fractal pode ser insuficiente para caracterizar sistemas heterogêneos ou anisotrópicos, pois a dimensão  $D$  descreve uma relação sobre as propriedades médias do sistema e não leva em conta possíveis desvios em torno do comportamento médio (Posadas et al., 2001, 2003). A técnica do *box-counting* ignora a densidade local e considera apenas a presença ou não de pixels da imagem em cada caixa, com isso sistemas diferentes podem apresentar dimensões fractais semelhantes (Mandelbrot, 1983).

Dessa forma, o uso de uma análise multifractal considera as variações internas do sistema pois calcula as densidades locais de cada caixa e as expressa na forma de um



espectro multifractal (Posadas et al., 2003). A densidade local pode ser determinada pela probabilidade de massa  $P_i(L)$  em cada caixa  $i$  de tamanho  $L$ , da seguinte forma:

$$P_i(L) = N_i(L)/N_T \quad (2.94)$$

em que,  $N_i(L)$  é o número de pixels de cada caixa que contém massa e  $N_T$  é a massa total do sistema.

Assim, semelhante a lei exponencial fractal (Equação 2.93), pode-se calcular a dependência da probabilidade de massa com o tamanho  $L$  (Halsey et al., 1986):

$$P_i(L) \sim L^{\alpha'_i} \quad (2.95)$$

onde,  $\alpha'_i$  é o expoente de Lipschitz-Holder, também chamado de intensidade de singularidade.

O expoente de Lipschitz-Holder pode ser entendido como uma medida de irregularidade da função, indicando divergências ou mudanças bruscas de comportamento chamadas de singularidades, assim, o expoente  $\alpha'$  caracteriza a intensidade local dessas singularidades, de forma que quanto menor é o valor de  $\alpha'$ , maior é a irregularidade (Posadas et al., 2003). Da mesma forma que a dimensão fractal  $D$ , o expoente  $\alpha'_i$  pode ser calculado por:

$$\alpha'_i = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{\log P_i(L)}{\log(L)} \quad (2.96)$$

Nota-se que diferentes caixas podem ter intensidade de singularidade semelhantes, isto é, a probabilidade de massa  $P_i(L)$  de duas ou mais caixas tem valores de expoente  $\alpha'_i$  entre  $\alpha'_i$  e um intervalo  $\alpha'_i + d\alpha'_i$ . Com isso, a quantidade de caixas  $N(\alpha')$  com expoentes semelhantes é também função exponencial do tamanho  $L$ , e sua dependência descrita por (Halsey et al., 1986):

$$N(\alpha') \sim L^{-f(\alpha')} \quad (2.97)$$

em que,  $f(\alpha')$  é o espectro multifractal que representa a dimensão fractal do conjunto de caixas com expoentes  $\alpha'$  semelhantes.

Observa-se que a Equação 2.97 generaliza a Equação 2.92 pois agora as características

do meio são descritas não só por uma dimensão fractal, mas sim por um conjunto de dimensões fractais (Posadas et al., 2003).

Uma vez que  $P$  é uma medida de probabilidade, pode se caracterizar também a dependência em relação ao tamanho  $L$  dos momentos ordinários de cada distribuição  $P_i$  (Hentschel e Procaccia, 1983):

$$\sum_{i=1}^{N(L)} P_i^q(L) = L^{(q-1)D_q} \quad (2.98)$$

onde,  $P_i^q$  é o momento ordinário de ordem  $q$  das probabilidades  $P_i$ ,  $(q-1)D_q = \tau(q)$  é o expoente de correlação e  $D_q$  são as dimensões fractais generalizadas, calculadas por:

$$D_q = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\log \left[ \sum_{i=1}^{N(L)} P_i^q(L) \right]}{\log L} \quad (2.99)$$

Observa-se que para o momento  $q = 0$ , o qual tem valor unitário para qualquer probabilidade, isto é,  $P_i^0(L) = 1$ , a soma na Equação 2.99 resulta em  $N(L)$  e passando o sinal negativo do denominador para dentro do logaritmo,  $D_q$  se torna a dimensão fractal  $D$  (Equação 2.93), calculada pelo *box-counting*. Ainda mais, se as probabilidades  $P_i$  de cada caixa forem idênticas, ou seja,  $P_i(L) = 1/N(L)$ , então:

$$\lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\log \sum_{i=1}^{N(L)} [1/N(L)]^q}{\log L} = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\log N(L)^{-q+1}}{\log L} = \lim_{L \rightarrow 0} \frac{1}{-1} \frac{\log N(L)}{\log L} = D \quad (2.100)$$

assim,  $D_q = D$  para qualquer valor de  $q$  e o expoente  $\tau(q)$  se torna uma função linear de  $q$ , indicando um fractal homogêneo ou um monofractal, isto é, um sistema representado apenas pela dimensão fractal  $D$ .

A relação entre o espectro multifractal  $f(\alpha')$  e o expoente de massa  $\tau(q)$  é dada em Halsey et al. (1986) por:

$$f[\alpha'(q)] = q\alpha'(q) - \tau(q) \quad (2.101)$$

e:

$$\alpha'(q) = \frac{d\tau(q)}{dq} \quad (2.102)$$

Dessa forma, a função  $f(\alpha')$  é uma parábola côncava para baixo com máximo em  $q = 0$  e igual a  $D$  (Figura 2.26). É importante notar que em sistemas naturais, a função  $f(\alpha')$  e o expoente  $\alpha'$  não são calculados para o limite  $L \rightarrow 0$ , e sim em um intervalo onde ambos são funções exponenciais de  $L$ , o que restringe o intervalo de valores de  $q$  (Posadas et al., 2003).

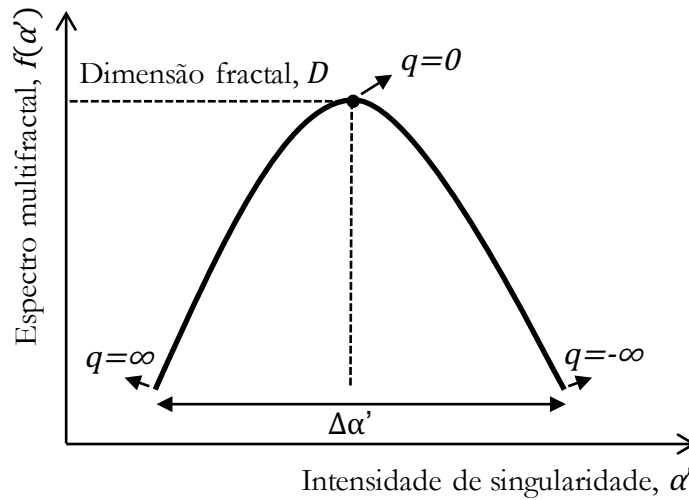


Figura 2.26: O espectro multifractal.

Interpretando a Figura 2.26, é possível observar certas características do meio estudado. A amplitude de valores  $\alpha'$  do espectro, calculada pelo grau de multifractalidade  $\Delta\alpha' = \alpha'_{\max} - \alpha'_{\min}$ , representa a heterogeneidade do sistema. Um sistema perfeitamente homogêneo ou monofractal, resulta em pontos próximos ao valor máximo  $f[\alpha'(0)] = D$  da curva, pois apenas um valor de dimensão fractal é necessário para caracterizá-lo. Já sistemas heterogêneos ou multifractais, apresentam um espectro com vários valores de  $\alpha'$ , indicando que uma variedade de expoentes é necessária para sua descrição (Halsey et al., 1986; Posadas et al., 2003). Com isso, pode-se relacionar o espectro multifractal  $f(\alpha')$  com a entropia do meio (Posadas et al., 2005), isto é, o grau de desordem do sistema. Da mesma forma, o grau de multifractalidade  $\Delta\alpha'$  representa a energia interna do sistema, a qual é uma medida dos ganhos e perdas de energia do sistema devido a mudanças no seu estado interno, assim, um solo altamente intemperizado e heterogêneo irá apresentar alta energia interna.

Outra medida importante do espectro de multifractalidade é o grau de assimetria

$A = (\alpha'_0 - \alpha'_{\min}) / (\alpha'_{\max} - \alpha'_0)$  (Szczepaniak e Macek, 2008), o qual representa a assimetria do espectro em relação ao ponto  $q = 0$ . Assim, valores de  $A > 1$  indicam predominância de momentos  $q > 0$ , os quais representando maior concentração da medida de estudo (neste caso, as partículas de solo). Já quando  $A < 1$ , tem-se a predominância de momentos  $q < 0$ , os quais representam a maior concentração da medida oposta, isto é, os vazios (Posadas et al., 2003). Finalmente, quando  $A = 1$ , tem-se um sistema multifractal simétrico, com equilibrada distribuição de partículas sólidas e vazios.

Dessa forma, diferentemente da dimensão fractal  $D$ , que se relaciona apenas com a quantidade de vazios do meio, uma análise multifractal consegue quantificar a complexidade de organização dos vazios, a qual é de grande interesse para o entendimento da dispersão de partículas de contaminantes pelo solo.

### 3 METODOLOGIA

Com o intuito de alcançar os objetivos específicos propostos neste trabalho, os seguintes processos ou métodos foram utilizados. Para melhor entendimento, os mesmos foram divididos nas seguintes etapas e apresentados em forma de fluxograma pela Figura 3.1:

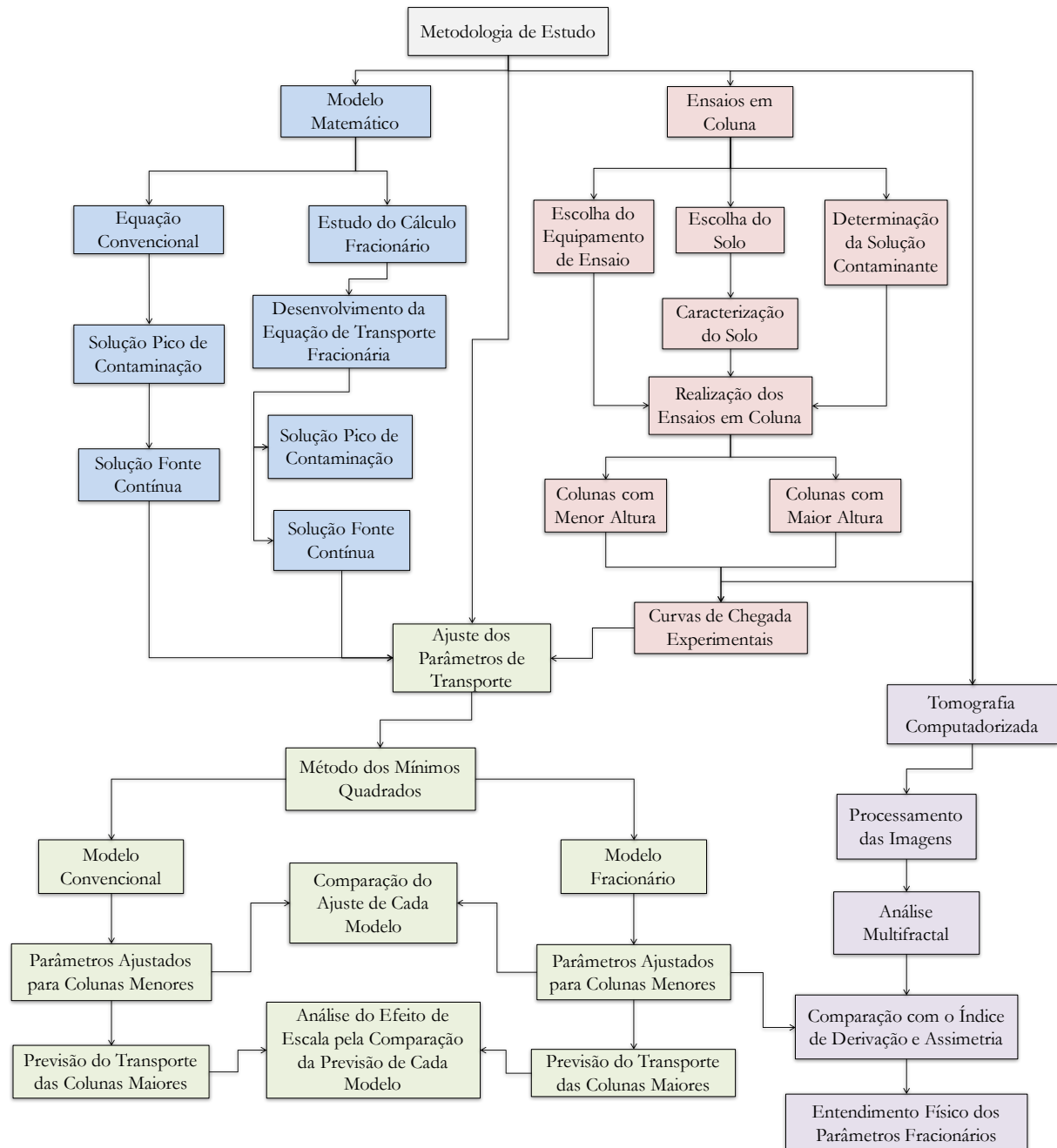


Figura 3.1: Fluxograma da metodologia adotada.

- Estudo do cálculo fracionário, desenvolvimento da equação de transporte fracionária e solução para as condições inicial e de contorno do tipo pico instantâneo de

contaminação e fonte contínua.

- Escolha e apresentação do equipamento de ensaio, do solo a ser estudado e realização dos ensaios de caracterização do material e dos ensaios em coluna com amostras de menor altura e com amostras de maior altura.
- Ajuste dos modelos matemáticos com as curvas de chegada de menor altura e simulação do transporte em maior escala com as curvas de chegada de maior altura.
- Análise multifractal das microtomografias computadorizadas feitas em amostras de solo utilizado nos ensaios em coluna e em amostras do bloco indeformado de solo.

### 3.1 Modelos de Transporte de Contaminantes

Com o objetivo de validar e comparar o uso do cálculo fracionário para modelar o transporte de contaminantes em meio poroso, é proposta uma modificação na equação fracionária através da inclusão da definição de derivada fracionária segundo Riesz (1949) no termo dispersivo. A mesma é então resolvida para as condições inicial e de contorno do tipo pico instantâneo de contaminação, com o intuito de comparar o comportamento da solução proposta com a solução existente na literatura, e do tipo fonte contínua de contaminação, com o objetivo de modelar os ensaios em coluna realizados. Dessa forma, este trabalho irá comparar a modelagem do fenômeno de transporte de contaminantes pela solução de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.28) para a equação convencional (*ADE*), pela solução simplificada e simétrica de Benson (1998) e Benson et al. (2000) (Equação 2.90) da equação fracionária (*FADE*) e pela solução completa e assimétrica proposta neste trabalho para a equação fracionária de Riesz (*R-FADE*).

A solução de Benson (1998) para a equação fracionária *FADE* e a solução proposta para a *R-FADE*, não possuem formulação geral analítica. Dessa forma, é necessário aplicar integrais numéricas para o cálculo da transformada inversa de Fourier e se obter o resultado da expressão. Para isto, se utilizou funções do software Wolfram Mathematica ® para solução das equações.

### 3.2 Ensaios Laboratoriais

#### 3.2.1 Ensaios de Caracterização do Solo

O material escolhido para a realização dos ensaios em coluna é um solo coletado no município de Rio Paranaíba, MG devido a localização inicial do equipamento de ensaio.

O solo foi obtido nas proximidades do laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba (Figura 3.2).



Figura 3.2: Local de coleta do solo (Lat:-19.212616,Long:-46.233301).

Em seguida, os seguintes ensaios de caracterização e classificação foram feitos no material coletado. A metodologia MCT (Miniatura, Compactada, Tropical) expedita foi utilizada para a classificação do comportamento do solo segundo Nogami e Villibor (1994). Para a caracterização do solo, foram realizados os ensaios de limite de liquidez (ABNT, 2016b), limite de plasticidade (ABNT, 2016c), análise granulométrica (ABNT, 2016d), massa específica dos grãos de solo que passam na peneira de 4.8 mm (ABNT, 2016a) e determinação da massa específica aparente, in situ, com emprego do frasco de areia (ABNT, 2016e). A partir de tais ensaios, pode-se obter os índices físicos do solo e sua classificação segundo sua curva granulométrica (ABNT, 1995), segundo o SUCS (Sistema Único de Classificação dos Solos) (ASTM, 2009) e segundo a metodologia MCT (DNER, 1996). Além destes, foi feita análise química de uma amostra de solo coletada no bloco indeformado, realizada pelo laboratório de análise de solo, tecido vegetal e fertilizante da Universidade federal de Viçosa (Departamento de solos).

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de caracterização e as classificações geotécnicas correspondentes. A Figura 3.3 apresenta a curva granulométrica do material de estudo.

Tabela 3.1: Ensaio de Caracterização.

	Resultados
Limite de liquidez - WL (%)	44
Limite de plasticidade - WP (%)	31.7
Índice de plasticidade - IP (%)	12.3
Massa específica dos sólidos - $\rho_s$ ( $g/cm^3$ )	2.63
Massa específica natural - $\rho$ ( $g/cm^3$ )	1.1
Umidade natural - w (%)	19

Tabela 3.2: Classificação do Solo.

	Classificação
Classificação granulométrica	Argila Arenosa
Sistema único de classificação dos solos (SUCS)	CL (argila inorgânica)
Miniatura compactada e tropical (MCT)	LA' (arenoso laterítico)

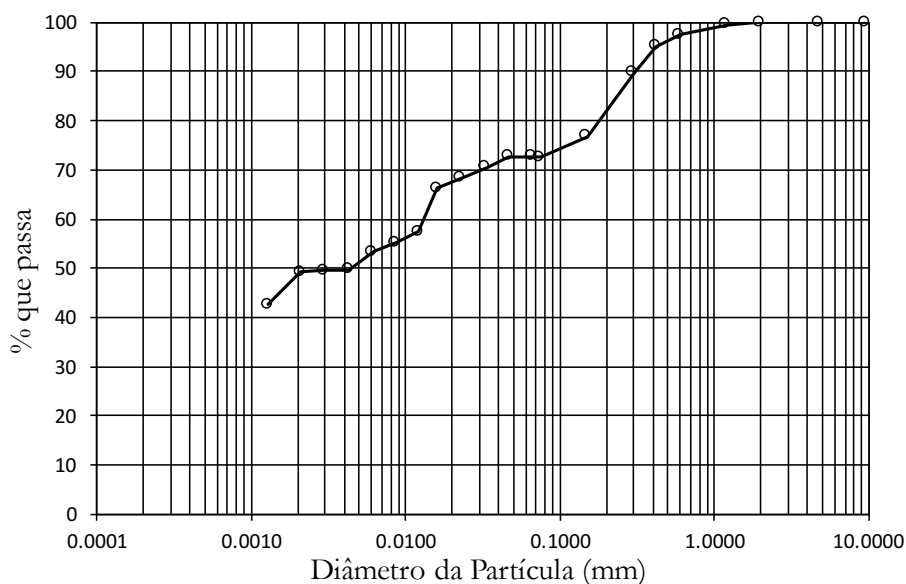


Figura 3.3: Curva granulométrica.

Constata-se pela curva granulométrica que se trata de um material relativamente bem graduado, com maior porcentagem de partículas de argila, o que possibilita a moldagem



de corpos de prova com o material em estado natural, não-compactado. Pela metodologia MCT, observou-se que o solo tem comportamento laterítico, isto é, um material intemperizado e com presença de agregações. O SUCS classifica o material como uma argila inorgânica, ideal para a realização de ensaios de contaminação sem a interferência de agentes orgânicos. A partir do conhecimento da massa específica das partículas sólidas  $\gamma_s$ , obteve-se a porosidade do solo  $n = 56\%$  e o índice de vazios  $e = 1.26$ .

A Tabela 3.3 apresenta o resultado da análise química feita no material coletado do bloco indeformado de solo.

Tabela 3.3: Análise química do solo.

pH (H <sub>2</sub> O)	5.79
P ( $mg/dm^3$ )	2.5
K <sup>+</sup> ( $mg/dm^3$ )	50
Ca <sup>+2</sup> ( $mg/dm^3$ )	2
Mg <sup>+2</sup> ( $cmolc/dm^3$ )	0.31
Al <sup>+3</sup> ( $cmolc/dm^3$ )	0
H+Al ( $cmolc/dm^3$ )	5.8
Soma de Bases Trocáveis ( $cmolc/dm^3$ )	2.44
CTC a pH7 ( $cmolc/dm^3$ )	8.24
Índice de Saturação por Bases (%)	29.6
Índice de Saturação por Alumínio (%)	0
Matéria Orgânica (dag/kg)	2.97
Fósforo Remanescente (mg/l)	10
Cu ( $mg/dm^3$ )	8.73
Mn ( $cmolc/dm^3$ )	10.8
Fe ( $cmolc/dm^3$ )	38.2
Zn ( $cmolc/dm^3$ )	5.01
Cr ( $cmolc/dm^3$ )	0.88
Ni ( $cmolc/dm^3$ )	0.43
Cd ( $cmolc/dm^3$ )	2.8
Pb ( $cmolc/dm^3$ )	1.02

Os elementos Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup> e Al<sup>+3</sup> são chamados de íons trocáveis, e quanto maior sua quantidade encontrada no solo (expresso pela CTC a pH7), maior a capacidade de troca com outros cátions ou ânions, ou seja, favorecem o fenômeno de sorção. Outro elemento que se relaciona com a capacidade de troca catiônica é o teor de matéria orgânica,

que é diretamente proporcional a mesma. A soma das bases representa a soma das bases trocáveis ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ) que pertencem ao grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos da tabela periódica. A saturação por bases é a razão entre o valor da soma das bases e a capacidade de troca catiônica potencial do solo, expressa em porcentagem. Assim, a análise química do solo indicou alta capacidade de troca catiônica do material, isto é, os cátions podem ser mais facilmente trocados ou mesmo substituídos por outros, ou seja, as ligações são reversíveis e podem ocorrer nos dois sentidos, tanto da superfície da partícula de solo para a solução contaminante, ou no sentido inverso. Dessa forma, o solo escolhido apresenta alta capacidade de sorção, porém também de dessorção.

A quantificação dos metais pesados (Cu, Mn, Fe, Zn, Cr, Ni, Cd, Pb) indica que o solo não está previamente contaminado, ou seja, as concentrações não restringem o uso do solo e se encontram abaixo dos critérios de padrão de qualidade do CONAMA.

### 3.2.2 Ensaios em Coluna

De maneira geral, o ensaio em coluna consiste em percolar uma determinada solução contaminante através de uma amostra de solo indeformada ou compactada, com o monitoramento do tempo, volume e concentração que atravessa o solo. Conforme mostra o esquema geral do ensaio em coluna (Figura 2.6), o ensaio consta de um reservatório superior que contém a solução inicial de concentração constante  $c_0$ , que através de um gradiente hidráulico constante, percola a coluna de solo saturado a ser ensaiada sob um regime de fluxo estacionário. Assim, com a coleta intervalada da concentração  $c_w$  do efluente que percola o solo, juntamente com o volume percolado a cada coleta  $V$ , pode-se plotar a curva de chegada  $c_w/c_0 \times t$  ou  $c_w/c_0 \times V/V_p$ , onde a relação  $V/V_p$  indica o número de volume de poros coletados,  $V_p$  é o volume de poros  $V_p = nV_t$  e  $V_t$  o volume total da amostra.

Rowe (1995) apresenta possíveis resultados de curvas de chegada e suas correspondentes interpretações (Figura 3.4). A curva (1) mostra um transporte puramente advectivo, a curva (2) leva em conta o fenômeno da dispersão, a curva (3) representa o transporte fortemente retardado, a curva (4) mostra um transporte de retardo menos acentuado, a curva (5) o transporte acelerado de solutos não-reativos e a curva (6) representa a ocorrência de dessorção de solutos.

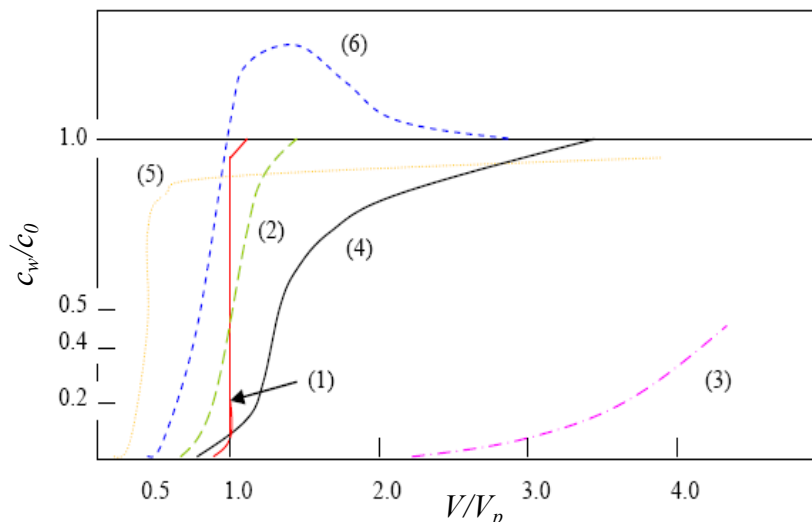


Figura 3.4: Exemplos de curvas de chegada (Rowe, 1995).

O solo escolhido foi talhado manualmente em seu estado natural em colunas de aproximadamente 6cm e 12cm de altura, de acordo com a limitação de altura do equipamento, ambas com aproximadamente 5cm de diâmetro, pois deseja-se observar o comportamento de cada modelo matemático em relação ao efeito do aumento da escala.

A solução contaminante adotada para os ensaios é uma solução multi-espécie, isto é, composta por diferentes espécies de contaminantes, mais especificamente por nitratos dos metais pesados cromo (Cr), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu). A solução possui concentração inicial de 10 mg/L de cada espécie contaminante. A escolha dos contaminantes e da concentração inicial se deu por estudo da caracterização de aterros sanitários no Brasil (Nascentes, 2006; Oliveira e Jucá, 1999; Segato e Silva, 2000), onde observou-se a constante presença das espécies citadas, porém com concentrações variáveis, assim, estabeleceu-se uma concentração inicial única para todos os contaminantes dentro do intervalo observado.

### 3.2.2.1 Equipamento

O equipamento utilizado para a execução dos ensaios em coluna é apresentado em Nascentes (2006) e se trata de uma câmara semelhante a um triaxial (Figura 3.5a), feita em PVC e acrílico, evitando reações entre a solução contaminante e o equipamento.

O equipamento tem capacidade de executar quatro colunas simultaneamente, cada uma com diâmetro de 5 cm e altura de até aproximadamente 14 cm. Cada posição de coluna possui uma entrada para a solução inicial e uma saída para coleta do efluente, ambas controladas por válvulas externas. As entradas de cada coluna são ligadas em

frascos de Mariotte (Figura 3.5b), os quais mantêm constante a aplicação do gradiente hidráulico pois possuem um tubo interior perfurado posicionado a 5 cm da base do frasco que se estende ao topo, garantindo pressão atmosférica acima deste ponto.

Além disso, o equipamento possui em seu topo uma entrada para aplicação de tensão de confinamento, advinda da uma interface ar-água (Figura 3.5c), a qual recebe pressão de ar comprimido e transmite pressão hidrostática para a câmara de ensaio.

Finalmente, as saídas de cada coluna são recebidas por recipientes coletores (Figura 3.5d), dos quais são coletadas amostras em determinado intervalo de tempo para análise da concentração de efluente  $c_w$ .



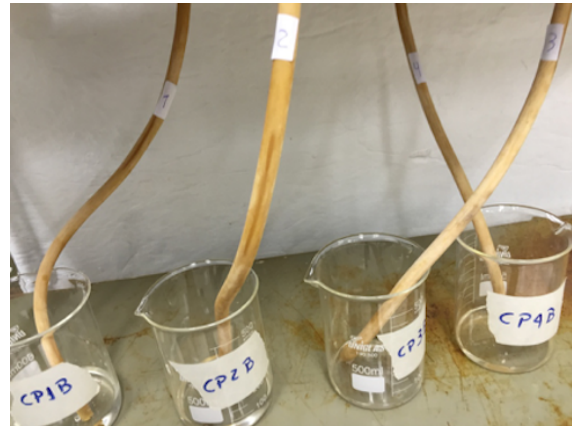
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.5: Equipamento utilizado nos ensaios em coluna, (a) câmara de ensaio, (b) frascos de Mariotte, (c) interface ar-água e (d) coletores de efluente.

### 3.2.2.2 Procedimento

Primeiramente, para a montagem das amostras de solo na câmara de ensaio, é colocada

uma tira de papel filtro seguida de uma pedra porosa na base e topo das colunas (Figura 3.6a). A pedra porosa tem função de uniformizar o fluxo de solução contaminante pela saída e entrada das colunas, e o papel filtro impede a colmatção da pedra porosa por grãos finos da amostra de solo.

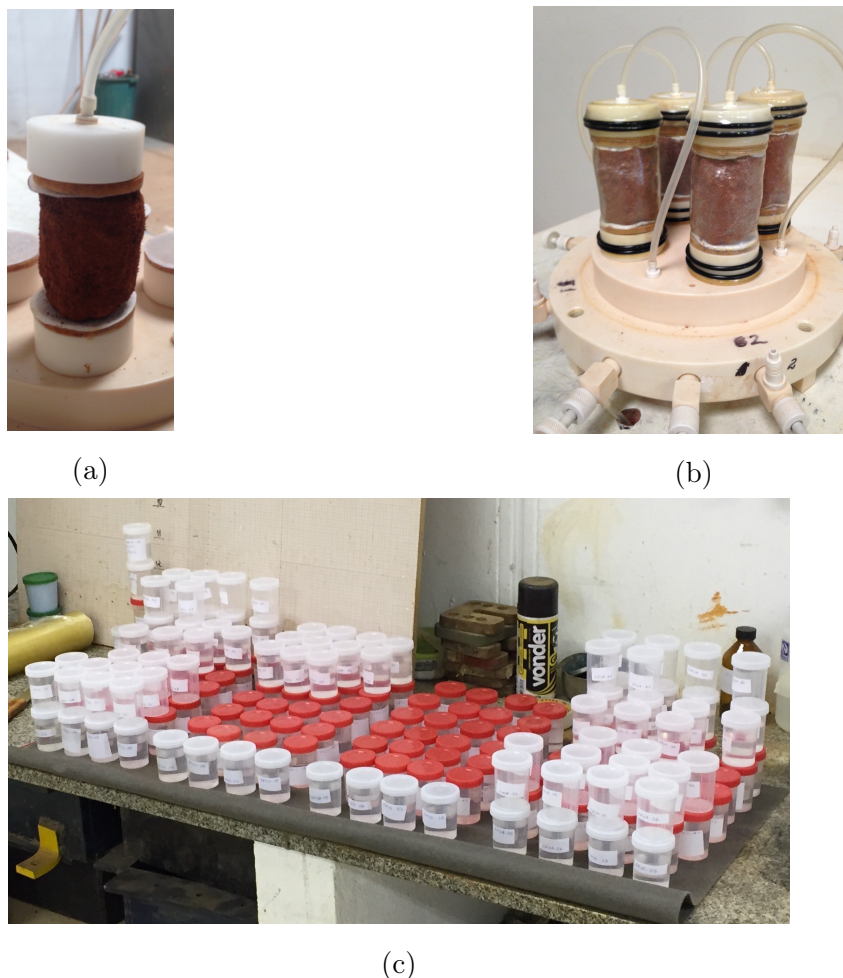


Figura 3.6: Procedimentos de ensaio, (a) preparação das amostras de solo, (b) montagem da câmara de ensaio e (c) coletas de efluente ao longo do ensaio.

Em seguida, envolve-se o solo com uma membrana impermeável flexível que é fixada nos suportes de entrada e saída do equipamento através de *o-rings* de borracha (Figura 3.6b). Dessa forma, a câmara de ensaio é preenchida com água, na qual as colunas se encontram submersas. Aplica-se então uma pressão de ar comprimido de aproximadamente 100 kPa na interface ar-água, que é transmitida para a água no interior da câmara de ensaio, garantindo a fixação da membrana em toda a superfície lateral da coluna de solo, impedindo o fluxo preferencial por esta direção, e observada visualmente através do acrílico transparente da câmara.

Com isso, inicia-se a fase de saturação do material com a colocação de água destilada

nos frascos de Mariotte e posicionando-os em altura acima da câmara de ensaio, mantendo o escolhido gradiente hidráulico do ensaio, neste caso  $i \approx 10$ . A saída dos frascos de Mariotte é ligada na entrada inferior das colunas de solo (Figura 3.6b), criando um fluxo ascendente de solução, o qual facilita a retirada de ar dos vazios e garante melhor saturação. A fase de saturação é considerada satisfatória quando se observa uma vazão aproximadamente constante na saída do efluente, atingindo o regime estacionário de fluxo.

Finalmente, substitui-se o conteúdo dos frascos de Mariotte pela solução contaminante multi-espécie inicial  $c_0$  descrita anteriormente e inicia-se de fato o ensaio em coluna (Figura 3.7). Durante o ensaio, no momento de cada coleta da solução efluente, mede-se o volume de líquido percolado  $V$ , calculando também a vazão e velocidade de percolação do ensaio. Experiências anteriores mostram que o intervalo ideal de coleta da solução efluente para análise da concentração final  $c_w$  é a cada  $1 V_p$  da amostra, já o tempo de finalização do ensaio ocorre quando é percolado aproximadamente  $100 V_p$  pela amostra. O que neste caso significou a coleta a cada 30 min de ensaio, no qual foi percolado  $100 V_p$  em aproximadamente 2 dias, resultando em torno de 40 pontos de coleta por coluna de solo (Figura 3.6c).



Figura 3.7: Visualização geral do ensaio em coluna.

### 3.2.3 Calibração e Comparação

A partir dos resultados dos ensaios em coluna, isto é, as curvas de chegada que relacionam a concentração relativa de cada metal ensaiado com o tempo de ensaio, fez-se o ajuste ou calibração dos dados experimentais com os três modelos matemáticos adotados neste trabalho. Assim, ao final desta etapa, tem-se os parâmetros de transporte ajustados para os metais ensaiados segundo cada um dos modelos.

Utilizou-se a ferramenta estatística do MMQ (Método dos Mínimos Quadrados), a qual consiste em uma análise de regressão para o ajuste de dados experimentais (Lawson e Hanson, 1995). Originalmente desenvolvido para regressão de funções lineares, o método consiste em minimizar a soma dos quadrados da diferença entre os valores experimentais e os valores analíticos da função de regressão:

$$E_{MMQ} = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2 \quad (3.1)$$

onde,  $x_i$  é conjunto de dados a ser ajustado,  $y_i$  são os correspondentes valores da função de regressão e  $E_{MMQ}$  é o erro resultante da regressão. Assim, se uma função consegue reproduzir exatamente os dados experimentais, tem-se um erro  $E_{MMQ} = 0$  e quando  $E_{MMQ} > 0$ , a função gera certo erro de aproximação. Para funções lineares, o menor erro  $E_{MMQ}$  possível pode ser calculado deterministicamente através de derivadas da função de regressão. Já no caso de funções não-lineares, como é o caso dos modelos de transporte de contaminantes, a minimização do erro não possui formulação fechada e é calculada por um processo iterativo de variação das variáveis independentes da função de regressão.

Para o caso específico deste trabalho, o conjunto de dados  $x_i$  representa os pontos  $c_w/c_0$  das curvas de chegada experimentais e  $y_i$  os valores correspondentes de cada solução matemática estudada. Dessa forma, foi criado um algoritmo no software Wolfram Mathematica <sup>®</sup> que calcula através de um processo iterativo, os parâmetros de cada modelo que minimizam o erro  $E_{MMQ}$ , ou seja, o valor dos parâmetros que melhor ajusta a solução de cada modelo matemático  $y_i$  com os pontos experimentais  $x_i$ .

#### 3.2.3.1 Definição dos Parâmetros de Ajuste

Conforme citado anteriormente, as soluções matemáticas estudadas neste trabalho são as de Ogata e Banks (1961), Benson (1998) e a solução fracionária proposta. As variáveis independentes do modelo convencional resolvido em Ogata e Banks (1961) e expresso pela Equação 2.28 são o tempo  $t$ , o espaço  $x$ , a velocidade de percolação  $v$ , o coeficiente

de dispersão  $D_h$  e o fator de retardo  $R$ . Já o modelo fracionário (*FADE*) resolvido em Benson (1998) e expresso pela Equação 2.90, possui as variáveis independentes  $t$ ,  $x$ ,  $v$ ,  $R$ , o coeficiente de dispersão fracionário  $D_f$  e o índice de derivação  $\alpha$ . Finalmente, a solução fracionária proposta, é composta pelas variáveis  $t$ ,  $x$ ,  $v$ ,  $R$ ,  $D_f$ ,  $\alpha$  e o parâmetro de assimetria  $\beta$ .

O tempo  $t$ , o espaço  $x$ , e a velocidade de percolação  $v$  são dados fixos obtidos nos ensaios em coluna, em que  $t$  é o intervalo de tempo de duração do ensaio,  $x$  é a altura das colunas de solo e  $v$  é a velocidade de percolação calculada pela vazão média de efluente observada durante o ensaio. A Tabela 3.4 mostra as variáveis independentes não-conhecidas de cada modelo que precisam ser iteradas para a minimização do MMQ.

Tabela 3.4: Variáveis não-conhecidas de cada modelo.

	Variável				
Ogata e Banks (1961)	$D_h$	$R$			
Benson (1998)	$D_f$	$R$	$\alpha$		
de Moraes et al. (2017, In Press)	$D_f$	$R$	$\alpha$	$\beta$	

Dos parâmetros apresentados acima, a abordagem em relação ao valor do fator de retardo  $R$  pode gerar certa inconsistência nos resultados. Matematicamente, o fator de retardo  $R$  está presente tanto na velocidade  $v$  como nos coeficientes de dispersão  $D_h$  e  $D_f$ , já que  $v^* = v/R$  e  $D_{h,f}^* = D_{h,f}/R$ . Dessa forma, a Figura 3.8 exemplifica o efeito matemático da velocidade  $v^*$  e dos coeficientes de dispersão  $D_{h,f}^*$  na resposta de uma solução simétrica, ou seja, na qual o ponto de mudança de curvatura é sempre localizado na linha de simetria  $c_w/c_0 = 0.5$ . Pode-se observar na Figura 3.8a que a velocidade  $v^*$  indica a translação do ponto de mudança de curvatura e que os coeficientes de dispersão  $D_{h,f}^*$  indicam a rotação da curva em torno de tal ponto (Figura 3.8b).

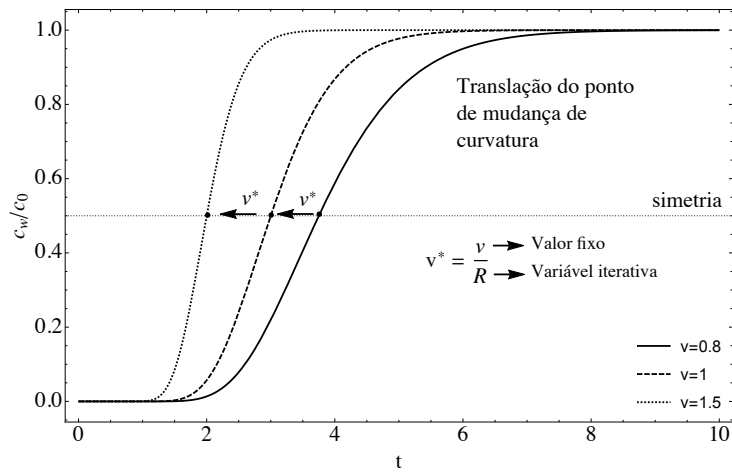
Visto que a velocidade  $v$  é um valor dado pelo ensaio e não irá fazer parte do algoritmo de iteração, uma variação no valor de  $R$  irá diretamente transladar o ponto de mudança de curvatura da solução. Já a rotação da curva, descrita pelos coeficientes  $D_{h,f}^*$ , irá depender apenas da razão entre  $D_{h,f}$  e  $R$ , e não do valor individual de cada parâmetro, visto que os dois parâmetros são variáveis iterativas.

Com isso, percebe-se que o ajuste do fator de retardo  $R$  está exclusivamente ligado a correção da velocidade de percolação  $v$  que faz coincidir o ponto de mudança de curvatura da curva analítica com a curva experimental. Ainda mais, obtido o valor de  $R$  que corrige a

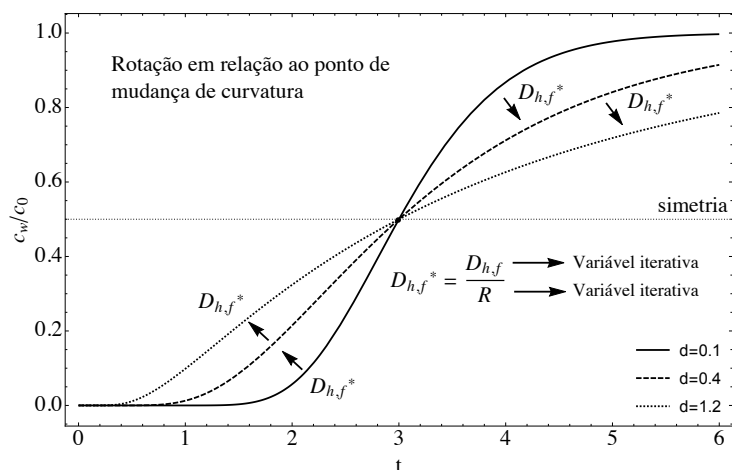


velocidade  $v$ , pode-se ajustar a rotação da curva analítica em relação a curva experimental, pois os coeficientes de dispersão  $D_{h,f}$  são também calculados por iteração.

A problemática do ajuste do fator de retardo  $R$  está no fato de que a solução de Ogata e Banks (1961) é assimétrica devido a condição de contorno, a solução de Benson (1998) é simétrica devido a simplificação da condição de contorno e a solução proposta é assimétrica devido a condição de contorno e a inclusão da assimetria  $\beta$  da distribuição estável. Com isso, o ponto de mudança de curvatura de cada modelo possui localização diferente, gerando valores diferentes para o ajuste da velocidade  $v^*$  através do fator de retardo  $R$ , principalmente para a solução proposta devido sua alta assimetria. Como consequência, também são calculados valores ajustados incorretos para os coeficientes de dispersão  $D_h$  e  $D_f$ .



(a)



(b)

Figura 3.8: (a) Efeito da velocidade  $v^*$  e (b) efeito dos coeficientes de dispersão  $D_h^*$  e  $D_f^*$ .

Para resolver a problemática descrita acima, precisa-se definir qual valor ajustado de  $R$  é o mais correto. Dessa forma, visto que a inclusão do cálculo fracionário nos modelos matemáticos acontece apenas no termo dispersivo, com o termo reativo permanecendo constante, adotou-se fixo o valor do fator de retardo  $R$  para os três modelos e calculado segundo o ajuste da solução simplificada simétrica de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.30).

A escolha da Equação 2.30 para o ajuste do retardo  $R$  se deu pela equivalência em relação ao método tradicionalmente usado para determinação do fator de retardo, descrito em Freeze e Cherry (1979) e Shackelford (1993). O método tradicional determina o valor do retardo  $R$  graficamente na curva de chegada como sendo o valor de  $V/V_p$  para o qual a concentração  $c_w/c_0$  é igual a 0.5. Tal relação pode ser entendida como a correção da velocidade de percolação  $v$  pelo retardo  $R$  segundo a Equação 2.30.

Se  $c_w/c_0$  for igual a 1/2 na Equação 2.30, então:

$$1 = \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v^*t}{2\sqrt{D_h^*t}}\right) \quad (3.2)$$

sabendo que a  $\operatorname{erfc}(0) = 1$ , conclui-se que na linha de simetria  $c_w/c_0 = 0.5$ , a velocidade  $v^*$  é igual a  $x/t$ . Conforme mostrado anteriormente, a velocidade  $v^*$  descreve a posição do ponto de mudança de curvatura da função, que no caso da solução simétrica sempre estará na linha  $c_w/c_0 = 0.5$ . Assim, para ajustar a solução simétrica aos dados experimentais, o valor de  $R$  precisa ser tal que faça coincidir o ponto de mudança de curvatura das duas curvas, ou seja:

$$v^* = \frac{v}{R} = \frac{x}{t_{(c_w/c_0)=0.5}} \quad (3.3)$$

$$R = \frac{vt_{(c_w/c_0)=0.5}}{x} \quad (3.4)$$

em que,  $t_{(c_w/c_0)=0.5}$  é o tempo da curva experimental para o qual  $c_w/c_0 = 0.5$ . Transformando o tempo  $t$  em número de volume de poros  $V/V_p$ , tem-se:

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{V}{v(An)} \times \frac{x}{x} = \frac{V}{V_p} \frac{x}{v} \quad (3.5)$$

onde,  $Q = v(An)$  é vazão de percolação e  $(An)$  é a área transversal dos poros da coluna

de solo. Finalmente, substituindo a Equação 3.5 na Equação 3.4, tem-se:

$$R = \left( \frac{V}{\bar{V}_p} \right)_{(c_w/c_0)=0.5} \quad (3.6)$$

Dessa forma, calculou-se o fator de retardo  $R$  segundo o ajuste da solução convencional simétrica (Equação 3.4) e o adotou fixo para os três modelos. Porém, tal valor de  $R$  não ajusta corretamente a velocidade  $v$  para os modelos assimétricos de Ogata e Banks (1961) e o fracionário proposto, apenas ajustando corretamente o modelo de Benson (1998) pois o mesmo é derivado da solução simétrica. Com isso, definiu-se um parâmetro de correção  $f_c$  que ajusta a velocidade de percolação  $v^*$  das soluções assimétricas da seguinte forma:

$$v^* = \frac{v f_c}{R} \quad (3.7)$$

Finalmente, a Tabela 3.5 mostra os parâmetros de cada modelo que são considerados pelo algoritmo de iteração desenvolvido para ajustar as soluções matemáticas às curvas experimentais.

Tabela 3.5: Parâmetros a serem ajustados pelo algoritmo por cada modelo.

	Parâmetros			
Ogata e Banks (1961)	$D_h$	$f_c$		
Benson (1998)	$D_f$	$\alpha$		
de Moraes et al. (2017, In Press)	$D_f$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$

A abordagem do fator de correção  $f_c$  para o ajuste da velocidade de percolação agrega maior significância aos valores ajustados, visto que a adoção do retardo  $R$  como variável iterativa geraria ajustes puramente numéricos, e que admitir um erro na velocidade de percolação  $v$ , a qual é calculada pela média aritmética da vazão observada durante o ensaio, é estatisticamente correto.

### 3.2.3.2 Análise do Efeito de Escala

Com os parâmetros de transporte ajustados por cada modelo para as curvas de chegada obtidas com as colunas de pequena altura (6 cm) e com os dados experimentais das curvas de chegada obtidas com as colunas de maior altura (12 cm), pode-se estudar o comportamento de cada modelo em relação ao efeito do aumento de escala, isto é, utilizar os parâmetros calibrados com ensaios de menor escala e simular os ensaios de maior escala.

Assim, calculou-se a média dos parâmetros ajustados com as colunas de menor escala, especificamente, a média do coeficiente de dispersão  $D_h$  para a solução de Ogata e Banks (1961), a média do coeficiente de dispersão fracionário  $D_f$  e do índice de derivação  $\alpha$  para a solução de Benson (1998) e a média do coeficiente  $D_f$ , índice  $\alpha$  e do parâmetro de assimetria  $\beta$  para a solução proposta. Em seguida, usou-se os parâmetros médios das colunas de 6 cm para simular as colunas de 12 cm, adotando para os valores de  $x$ ,  $t$  e  $v$ , os dados dos ensaios de maior escala.

Como o intuito do trabalho é a comparação do fenômeno dispersivo simulado por cada modelo, fez-se também o ajuste da velocidade  $v^* = v/R$  através do fator de correção  $f_c$  (Equação 3.7), ajustando-se novamente o fator de retardo  $R$ , agora para as curvas de chegada com 12 cm de altura. A Figura 3.9 esquematiza a metodologia adotada para comparação do efeito de escala.

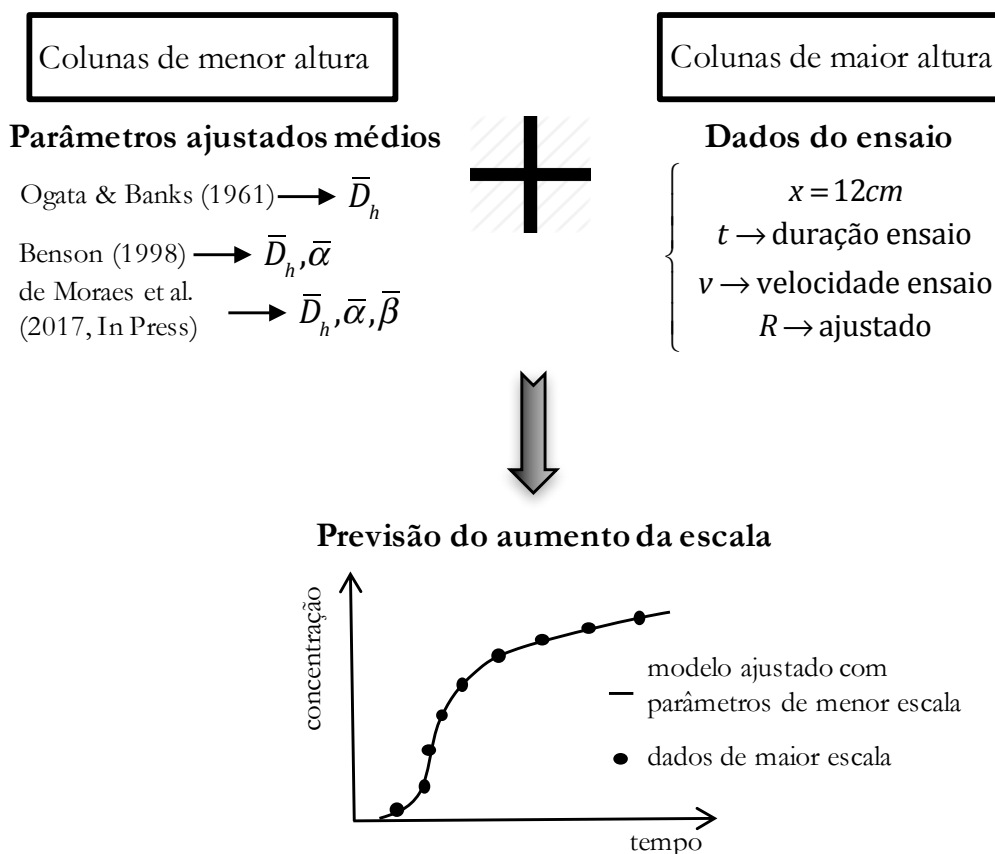


Figura 3.9: Metodologia de análise do efeito de escala.

Em uma segunda análise, comparou-se os valores dos parâmetros relacionados a dispersão de cada modelo ( $D_h$ ,  $D_f$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ ) ajustados para as colunas de menor escala, com os mesmos parâmetros ajustados agora para as colunas de maior escala. Para isso, fez-se a calibração das curvas de chegada referentes as colunas de 12 cm, seguindo a mesma

metodologia, e calculou-se os parâmetros ajustados correspondentes. Assim, foi feita uma análise estatística da diferença entre os parâmetros ajustados para os ensaios de menor escala e os parâmetros ajustados para os ensaios de maior escala, calculando a média e variância da diferença obtidas segundo uma distribuição t de student.

### 3.2.4 Microtomografia Computadorizada e Análise Multifractal

A dispersão de partículas é um fenômeno que acontece no interior dos vazios do solo e depende da organização e formato dos mesmos, dessa forma, para estudá-la, necessita-se de técnicas que consigam estudar o solo na escala microscópica onde acontece o fenômeno.

Visto que o modelo fracionário adiciona ao transporte de contaminantes dois parâmetros de transporte não-convencionais, o índice de derivação  $\alpha$  e a assimetria  $\beta$ , deseja-se obter uma significância física em relação a representação de tais parâmetros a características do solo. Dessa forma, se fez uso de microtomografias computadorizadas para solos (Crestana, 1985; Crestana et al., 1986, 1992; Macedo et al., 1997) com amostras do material estudado, as quais são capazes de representar a estrutura dos vazios do solo em sua micro-escala (Ozelim, 2014; Zubeldia, 2013; Zubeldia et al., 2015). Com isso, pode-se analisar o formato e organização dos vazios através da técnica multifractal e relacionar-lá com o parâmetros fracionários.

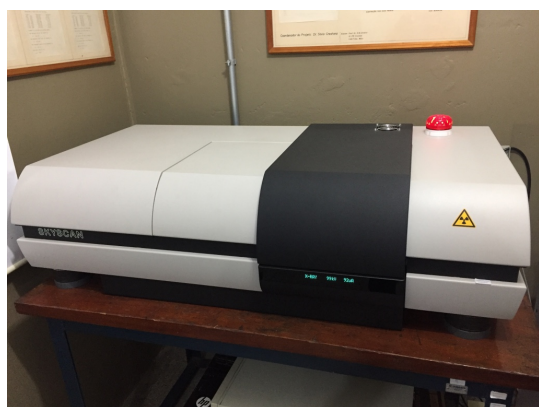
Duas pequenas amostras de solo com dimensões aproximadas de 2.5-2cm x 1cm x 1cm foram retiradas do bloco indeformado e de cada colunas de solo após a execução dos ensaios (Figura 3.10). Em seguida, a fim de manter a estrutura dos vazios do solo, foi feita a sublimação da água intersticial com a aplicação de nitrogênio líquido e secagem a vácuo, minimizando mudanças no volume da amostra de solo geradas pela secagem convencional (Lasso et al., 2008). As amostras foram então escaneadas no laboratório da Embrapa Instrumentação - São Carlos/SP com o microtomógrafo de Raio-X SkyScan 1172 (Figura 3.11).

Durante a microtomografia computadorizada (TC), a amostra de solo é atravessada por fótons de radiação e representada por uma imagem correspondente a interação do fóton com cada partícula do material. Dessa forma, partículas mais densas absorvem mais radiação que partículas menos densas e a imagem resultante indica a quantidade de radiação absorvida por cada partícula (radiodensidade) em uma escala de cinza (0-255). A amostra de solo é então rotacionada dentro do equipamento e são obtidas várias imagens longitudinais da projeção dos raios-X pelo solo. A partir de tais projeções, é possível realizar a reconstrução 2D do material através do software CTan da SkyScan. Em seguida, no mesmo software, seleciona-se a área de estudo das imagens. Finalmente,

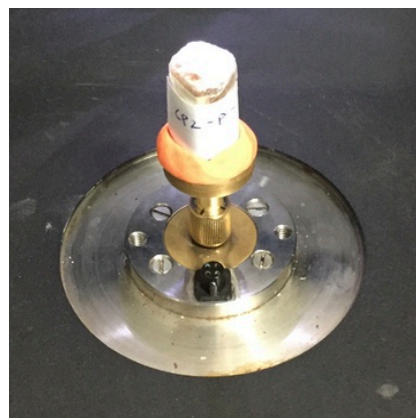
através do software ImageJ, é feita a binarização das imagens, separando-as em apenas sólidos (branco - 255) e vazios (preto - 0).



Figura 3.10: Coleta de amostras para microtomografia.



(a)



(b)

Figura 3.11: (a) Microtomógrafo SkyScan 1172 e (b) montagem das amostras de solo.

Com as imagens selecionadas e binarizadas, foram selecionados três cortes 2D de cada amostra para análise multifractal, um referente ao topo, outro referente a base e outro referente a porção intermediária da amostra. A análise foi feita no software MASS (*Multi-fractal Analysis and Scaling System*) (Figura 3.12), desenvolvido pelo Centro Internacional de La Papa (CIP) e autorizado para seu uso.

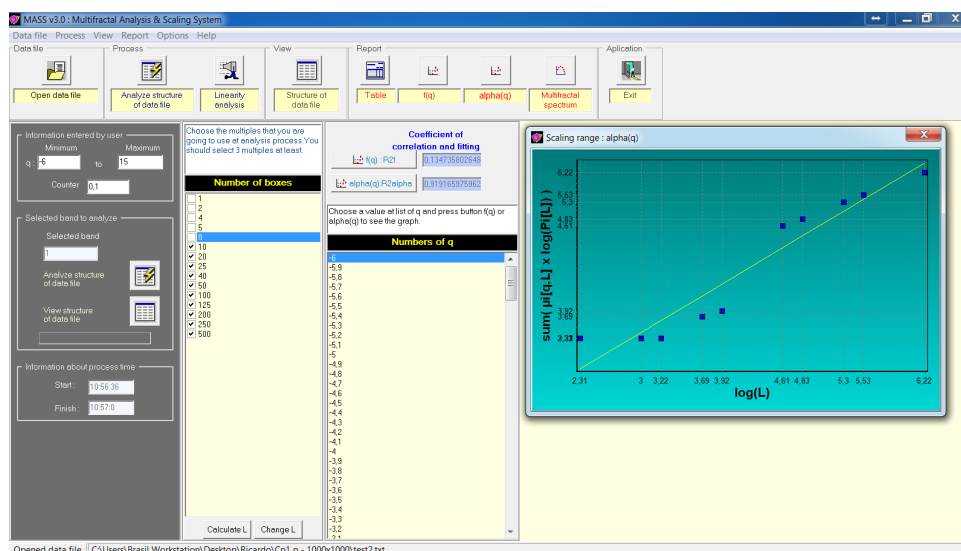


Figura 3.12: Software MASS.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Modelo Matemático Fracionário

Com o objetivo de se obter uma nova solução fracionária que leva em consideração o parâmetro de assimetria  $\beta$  e atende a condição de contorno de meio semi-infinito, garantindo melhor representação física do fenômeno em estudo, este trabalho propõe a seguinte equação diferencial fracionária e soluções.

Primeiramente, modifica-se a definição de derivada fracionária segundo Riesz (Equação 2.79), para incluir o parâmetro  $\beta$  que define o peso ou importância das derivadas em avanço ou em atraso, resultando em:

$$D_{\beta}^{\alpha} = -\frac{(1 + \beta)D_{+}^{\alpha} + (1 - \beta)D_{-}^{\alpha}}{2 \cos(\pi\alpha/2)} \quad (4.1)$$

onde,  $-1 \leq \beta \leq 1$ . Assim, da mesma forma que na Equação 2.80, para  $\beta = -1$  a derivada fracionária é composta apenas pela definição em atraso e para  $\beta = 1$ , apenas pela derivada em avanço. Para  $\beta = 0$ , tem-se a derivada fracionária simétrica e correspondente a notação convencional de Riesz.

Define-se o fluxo dispersivo  $J_d$  de acordo com a Lei de Fick fracionária (Paradisi et al., 2001; Schumer et al., 2001), porém substituindo a derivada fracionária de Riemann-Liouville pelo potencial de Riesz modificado (Equação 4.1):

$$J_d = -D_f(D_{\beta}^{\alpha}c_w) \quad (4.2)$$

em que,  $D_f$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fracionário [ $L^{\alpha}T^{-1}$ ] e  $0 < \alpha \leq 1$ . Substituindo na equação de continuidade (Equação 2.1) o fluxo dispersivo fracionário (Equação 4.2) juntamente com o fluxo advectivo convencional (Equação 2.3), tem-se a equação advectiva-dispersiva fracionária segundo a definição modificada de Riesz (*R-FADE*):

$$\rho_d K_d \frac{\partial c_w}{\partial t} + n \frac{\partial c_w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [nvc_w - nD_f(D_{\beta}^{\alpha}c_w)] \quad (4.3)$$

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = -v \frac{\partial c_w}{\partial x} - \frac{(1 + \beta)}{2 \cos(\pi\alpha/2)} D_f \frac{\partial^{\alpha} c_w}{\partial x^{\alpha}} - \frac{(1 - \beta)}{2 \cos(\pi\alpha/2)} D_f \frac{\partial^{\alpha} c_w}{\partial (-x)^{\alpha}} \quad (4.4)$$



com  $1 < \alpha \leq 2$  e  $-1 \leq \beta \leq 1$  (de Moraes et al., 2017, In Press).

#### 4.1.1 Solução Tipo Pico Instantâneo

A *R-FADE* é então resolvida para condição inicial do tipo pico instantâneo de concentração (Equação 2.8) através da transformada de Fourier, a qual é descrita para a derivada fracionária de Riemann-Liouville em Das (2011), Podlubny (1998) e Samko et al. (1993):

$$\mathfrak{F} [D_{\pm}^{\alpha} g(x)] = (\pm ik)^{\alpha} \hat{g}(x) = |k|^{\alpha} \exp \left[ \pm i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k) \right] \hat{g}(x) \quad (4.5)$$

Com isso, aplica-se a transformada de Fourier à *R-FADE*, resultando em:

$$\frac{d\hat{c}_w}{dt} = -v^*(ik)\hat{c}_w - \frac{(1+\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^*(ik)^{\alpha} \hat{c}_w - \frac{(1-\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^*(-ik)^{\alpha} \hat{c}_w \quad (4.6)$$

onde,  $v^* = v/R$  e  $D_f^* = D_f/R$ . Aplicando as condições de contorno e inicial e integrando ambos os lados da equação, tem-se:

$$\hat{c}_w = \exp \left[ -v^*(ik)t - \frac{(1+\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^*(ik)^{\alpha} t - \frac{(1-\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^*(-ik)^{\alpha} t \right] \quad (4.7)$$

ou:

$$\hat{c}_w = \exp \left\{ -v^*(ik)t - \frac{(1+\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^* |k|^{\alpha} \exp \left[ i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k) \right] t - \frac{(1-\beta)}{2\cos(\pi\alpha/2)} D_f^* |k|^{\alpha} \exp \left[ -i\alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k) \right] t \right\} \quad (4.8)$$

Em seguida, colocando o fator  $-\frac{D_f^* |k|^{\alpha} t}{2\cos(\pi\alpha/2)}$  em evidência, aplicando a fórmula de Euler  $\exp(ix) = \cos(x) + i\sin(x)$  e sabendo que a função seno é ímpar  $\sin(-x) = -\sin(x)$  e cosseno par  $\cos(-x) = \cos(x)$ , tem-se:

$$\hat{c}_w = \exp \left\{ -v^*(ik)t - \frac{D_f^* |k|^{\alpha} t}{2\cos(\pi\alpha/2)} \left\{ (1+\beta) \left[ \cos \left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) + i \sin \left( \alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k) \right) \right] + (1-\beta) \left[ \cos \left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) - i \sin \left( \alpha \frac{\pi}{2} \text{sgn}(k) \right) \right] \right\} \right\} \quad (4.9)$$

$$\hat{c}_w = \exp \left\{ -v^*(ik)t - \frac{D_f^* |k|^\alpha t}{2 \cos(\pi\alpha/2)} \left[ 2 \cos \left( \alpha \frac{\pi}{2} \right) + 2i\beta \sin \left( \alpha \frac{\pi}{2} \operatorname{sgn}(k) \right) \right] \right\} \quad (4.10)$$

$$\hat{c}_w(k, t) = \exp \left\{ -iv^*tk - D_f^* t |k|^\alpha [1 + i\beta \tan(\alpha\pi/2) \operatorname{sgn}(k)] \right\} \quad (4.11)$$

A solução da *R-FADE* acima não possui transformada inversa de Fourier analítica em sua formulação geral, porém percebe-se que a mesma representa a função característica de uma distribuição estável (Equação 2.81) com a troca de variável  $k$  por  $-k$ , com parâmetro de localização  $\delta = v^*t$  e parâmetro de escala  $\gamma = \sqrt[\alpha]{D_f^* t}$ .

Observa-se que a solução da *R-FADE* (Equação 4.11) se difere da solução da *FADE* (Equação 2.82) pela ausência do fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$  no parâmetro de escala  $\gamma$ . Apesar de ambas soluções serem matematicamente corretas, a solução proposta apresenta vantagens em seu uso, conforme mostra a Figura 4.1.

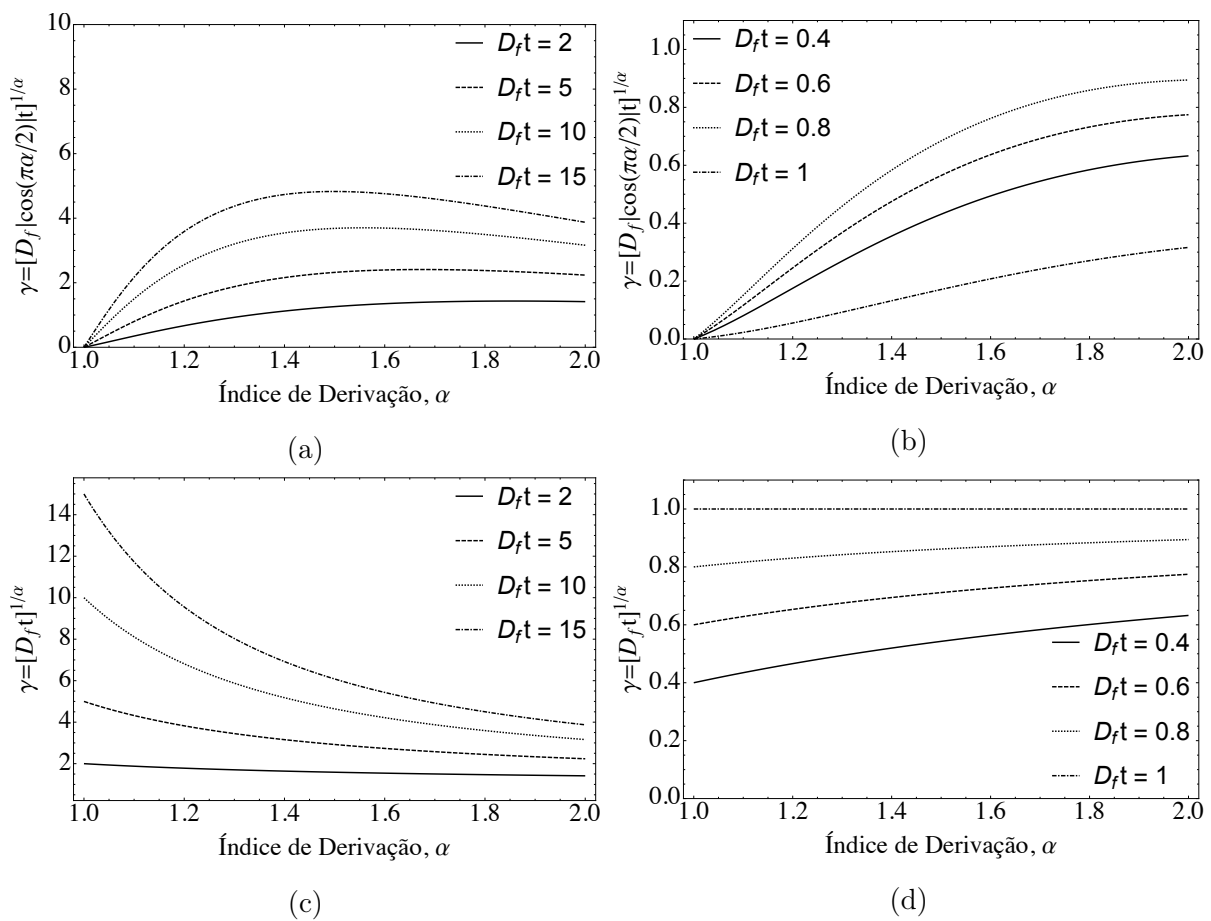


Figura 4.1: Comportamento do parâmetro de escala  $\gamma$  segundo (a,b) Benson (1998) e (c,d) segundo a solução proposta.

Devido a natureza da raiz de ordem fracionária, o parâmetro de escala possui dois comportamentos distintos. O primeiro acontece quando o valor dentro da raiz é maior que zero, onde uma diminuição no índice  $\alpha$  causa aumento no valor de  $\gamma$  e conseqüentemente representa maior dispersão de partículas, conforme o esperado pela teoria (Figura 4.1c). Porém, para a solução de Benson (1998), devido a presença do fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$ , o valor de  $\gamma$  tende a 0 para baixos valores de  $\alpha$  (Figura 4.1a), e o comportamento correto só é observado para altos valores de  $\alpha$  e  $D_f t$ .

Já o segundo comportamento, acontece quando o valor dentro da raiz é menor que zero, onde uma diminuição no índice  $\alpha$  causa diminuição no valor de  $\gamma$ , sendo esta situação a mais comum devido aos baixos valores do coeficiente de dispersão (da ordem de  $10^{-11}m^2/s$ ). Para este caso, o parâmetro  $\gamma$  da solução de Benson (1998) também tende a 0 para baixos valores de  $\alpha$  (Figura 4.1b), o que reflete no ajuste do coeficiente de dispersão fracionário, pois a solução irá calcular valores extremamente altos para  $D_f$  em comparação com  $D_h$  quando se ajusta valores de  $\alpha$  próximos de 1. Já a solução proposta, elimina o fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$  de  $\gamma$ , e com isso calcula valores de coeficiente de dispersão fracionário  $D_f$  mais próximos do coeficiente de dispersão convencional  $D_h$ , facilitando o entendimento físico do mesmo.

Outra característica importante da solução proposta é a equivalência explícita da Equação 4.11 com a distribuição de probabilidade da posição final de um *random walk* com passos de variância infinita (Equação 2.87), isto é, a equivalência direta com o voo de Lévy, pois a utilização da definição de derivada fracionária de Riesz retira da solução o fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$  do parâmetro de escala.

#### 4.1.2 Solução Tipo Fonte Contínua

Para a condição de contorno e inicial do tipo fonte contínua de contaminação, a fim de se obter uma solução analítica para a *R-FADE* que seja equivalente a solução completa de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.28), isto é, que atenda a condição de contorno de meio semi-infinito e que leve em consideração o parâmetro de assimetria  $\beta$ , é proposta a seguinte solução, desenvolvida por construção (de Moraes et al., 2017, In Press).

Observando-se a solução convencional de Ogata e Banks (1961) (Equação 2.28), nota-se que para a mesma atender a condição de contorno (Equação 2.27), isto é, para  $x = 0$ , a expressão entre colchetes precisa se igualar a 2 para resultar em  $c_w = c_0$ . Com isso, a mesma pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{c_w}{c_0} = \frac{\left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) + e^{\frac{vx}{D_h}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x+vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right]}{\left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) + e^{\frac{vx}{D_h}} \operatorname{erfc} \left( \frac{x+vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right]_{x=0}} \quad (4.12)$$

ou aplicando-se a mesma simplificação utilizada em Ogata e Banks (1961):

$$\frac{c_w}{c_0} = \frac{\left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right]}{\left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{-vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right]} \quad (4.13)$$

com ambas formulações atendendo a condição de contorno. Nota-se que a função  $\operatorname{erfc}(z)$  corresponde à função de distribuição acumulada de uma distribuição normal  $F_N(x|\mu, \sigma)$ , da seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{-x + \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right) = F_N(x|\mu, \sigma) \quad (4.14)$$

assim, com  $\operatorname{erfc}(z) = 2 - \operatorname{erfc}(-z)$  tem-se que:

$$\operatorname{erfc} \left( \frac{x - vt}{2\sqrt{D_h t}} \right) = 2 - 2F_N \left( x|vt, \sqrt{2D_h t} \right) \quad (4.15)$$

Generalizando a Equação 4.13 pela substituição da distribuição normal pela distribuição estável, de acordo com a Equação 4.15, chega-se na solução fracionária da *R-FADE* para a condição de fonte contínua, expressa por:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_0} = \frac{1 - F_S \left( x|\alpha, \beta, v^*t, \sqrt[\alpha]{D_f^*t} \right)}{1 - F_S \left( 0|\alpha, \beta, v^*t, \sqrt[\alpha]{D_f^*t} \right)} \quad (4.16)$$

onde,  $F_S(x|\alpha, \beta, \delta, \gamma)$  é a função de distribuição acumulada da distribuição estável. A Figura 4.2a apresenta a solução proposta com  $\beta = 0$  (simétrica) para diferentes valores de índice de derivação  $\alpha$  e a Figura 4.2b apresenta a solução com  $\alpha = 1.5$  para diferentes valores de assimetria  $\beta$ .

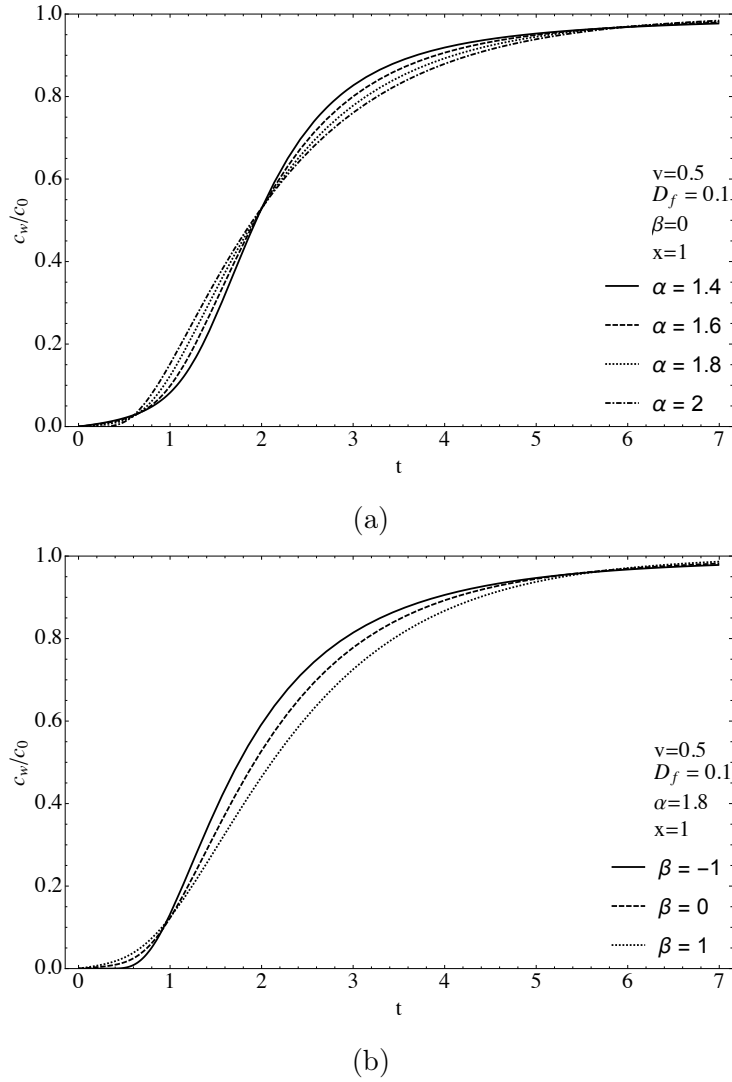


Figura 4.2: Solução da *R-FADE* para fonte contínua de contaminação, com (a)  $\alpha$  variável e (b)  $\beta$  variável.

Para o caso específico de difusão pura, isto é, quando  $v = 0$ , as Equações (2.28) e (4.16) são equivalentes para  $\alpha = 2$ :

$$\frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_h t}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_h t}} \right) \right] = \frac{1 - F_S(x|2, \beta, 0, \sqrt[2]{D_f t})}{1 - F_S(0|2, \beta, 0, \sqrt[2]{D_f t})} \quad (4.17)$$

Além disso, para  $x = 0$  e  $\alpha = 2$ , ou seja, na condição de contorno, obtém-se:

$$\frac{c_w}{c_0} = \frac{1 - F_N(0|vt, \sqrt{2D_h t})}{1 - F_N(0|vt, \sqrt{2D_h t})} = 1 \quad (4.18)$$

mostrando que de fato a solução proposta atende a condição de contorno de meio semi-

infinito  $c_w(0, t)/c_0 = 1$ .

Com a inclusão do fenômeno da advecção ( $v \neq 0$ ), a solução proposta admite um erro máximo de 6% em relação a solução completa de Ogata e Banks (1961). Utilizando os parâmetros adimensionais de Ogata e Banks (1961),  $\xi = vt/x$  e  $\eta = D_h/vx$ , é possível plotar o erro entre a solução convencional e a solução proposta para  $\alpha = 2$  (Figura 4.3). Observa-se que o valor máximo de erro é encontrado quando  $\xi$  e  $\eta$  se aproximam de zero, ou seja, quando tem-se altos valores de altura de coluna de solo  $x$ , e que o mesmo se dissipa a medida que estes valores aumentam. Para o caso de ensaios em coluna laboratoriais, geralmente realizados com pequenas colunas de solo, o erro da solução fracionária proposta pode ser desprezado.

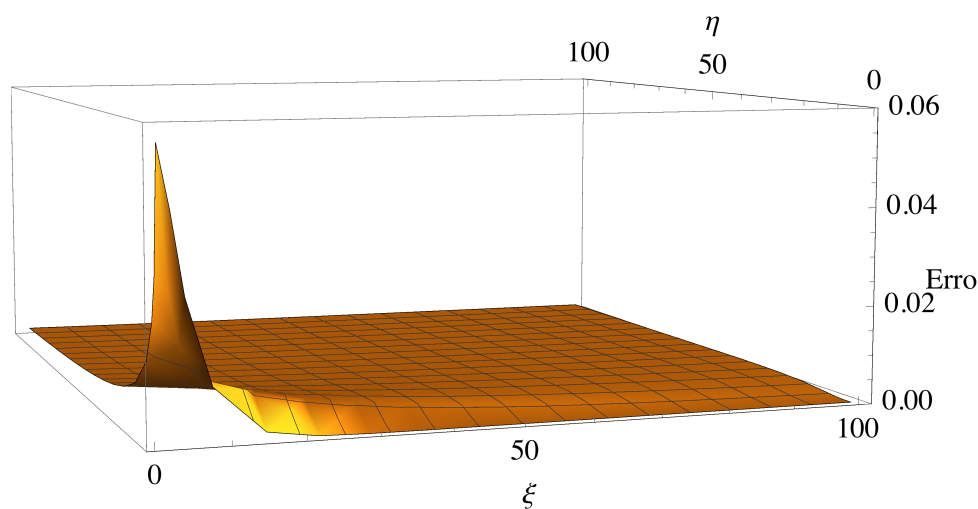


Figura 4.3: Erro entre a solução convencional e a solução fracionária proposta para  $\alpha = 2$  em função dos parâmetros adimensionais  $\xi$  e  $\eta$ .

## 4.2 Ensaios em Coluna

Para a execução dos ensaios em coluna, foram retirados dois blocos indeformados de solo, coletados a aproximadamente um metro de profundidade da superfície, a fim de eliminar a presença de matéria orgânica superficial e efeitos de compactação na superfície.

Conforme apresentado anteriormente, o equipamento de ensaio permite a execução de quatro colunas de solo simultaneamente. Desse forma, foram realizadas três baterias de ensaios. Na primeira, foram ensaiadas quatro amostras de 6 cm de altura, porém, duas apresentaram problemas de estanqueidade na membrana flexível e foram descartadas. Na segunda bateria de ensaios, foram ensaiados uma coluna de 6 cm e três colunas de 12 cm de altura. Finalmente, na terceira bateria, foram ensaiadas duas colunas de 6cm e duas colunas de 12 cm de altura, porém, uma amostra de 6 cm e uma de 12 cm foram

descartadas por falha na pressão de confinamento. No total, resultou-se no ensaio de quatro colunas de 6 cm e quatro colunas de 12 cm de altura.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de chegada resultante dos ensaios em coluna com as amostras de 6 cm de altura. A Figura 4.5 apresenta as curvas de chegada resultante dos ensaios em coluna com as amostras de 12 cm de altura. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as velocidades de percolação  $v$  para as colunas de solo com 6 cm e 12 cm de altura, respectivamente, calculadas pela vazão média observada a cada coleta de efluente durante os ensaio.

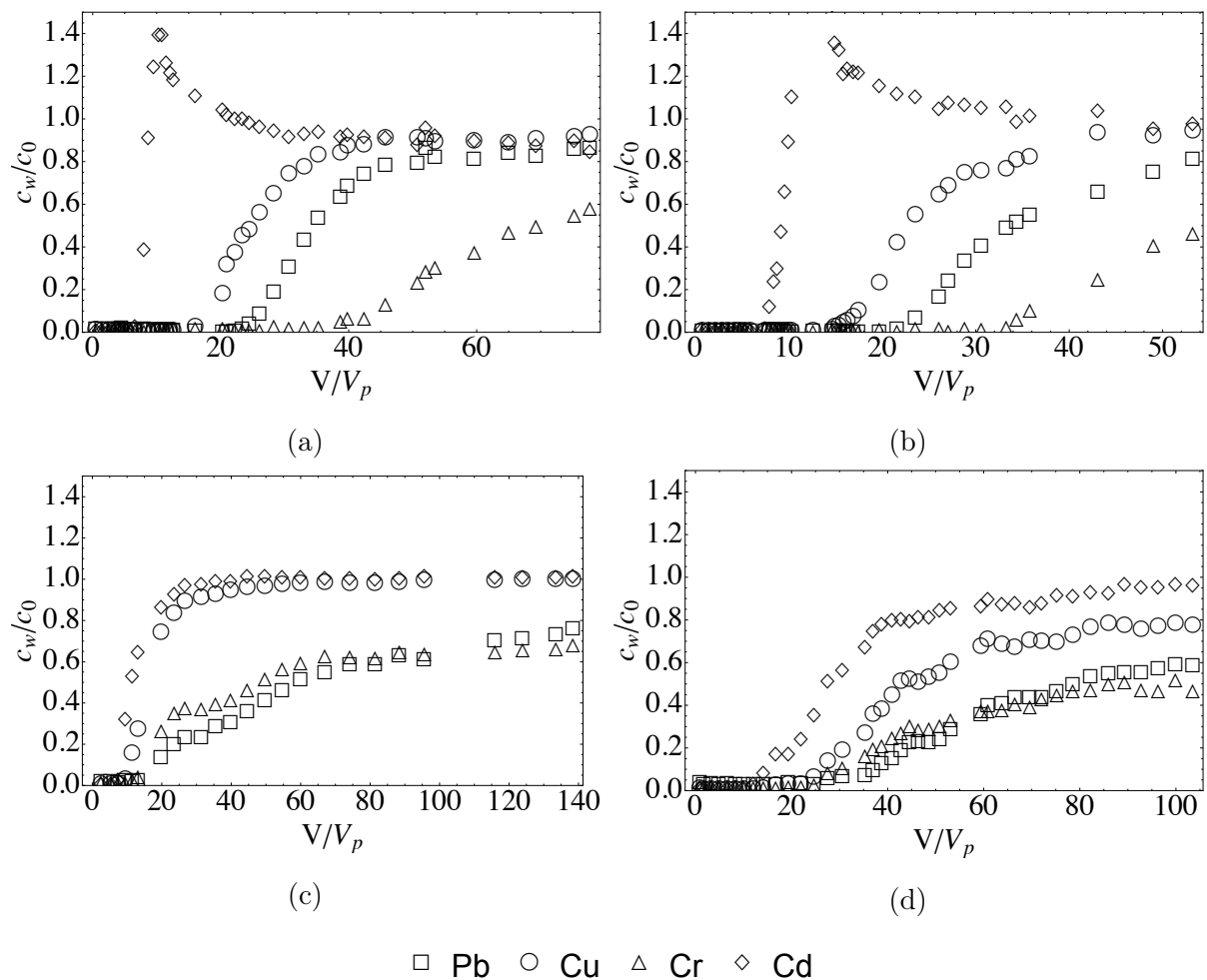


Figura 4.4: Curvas de chegada das amostras (a) CP01-6, (b) CP02-6, (c) CP03-6 e (d) CP04-6 com 6 cm de altura.

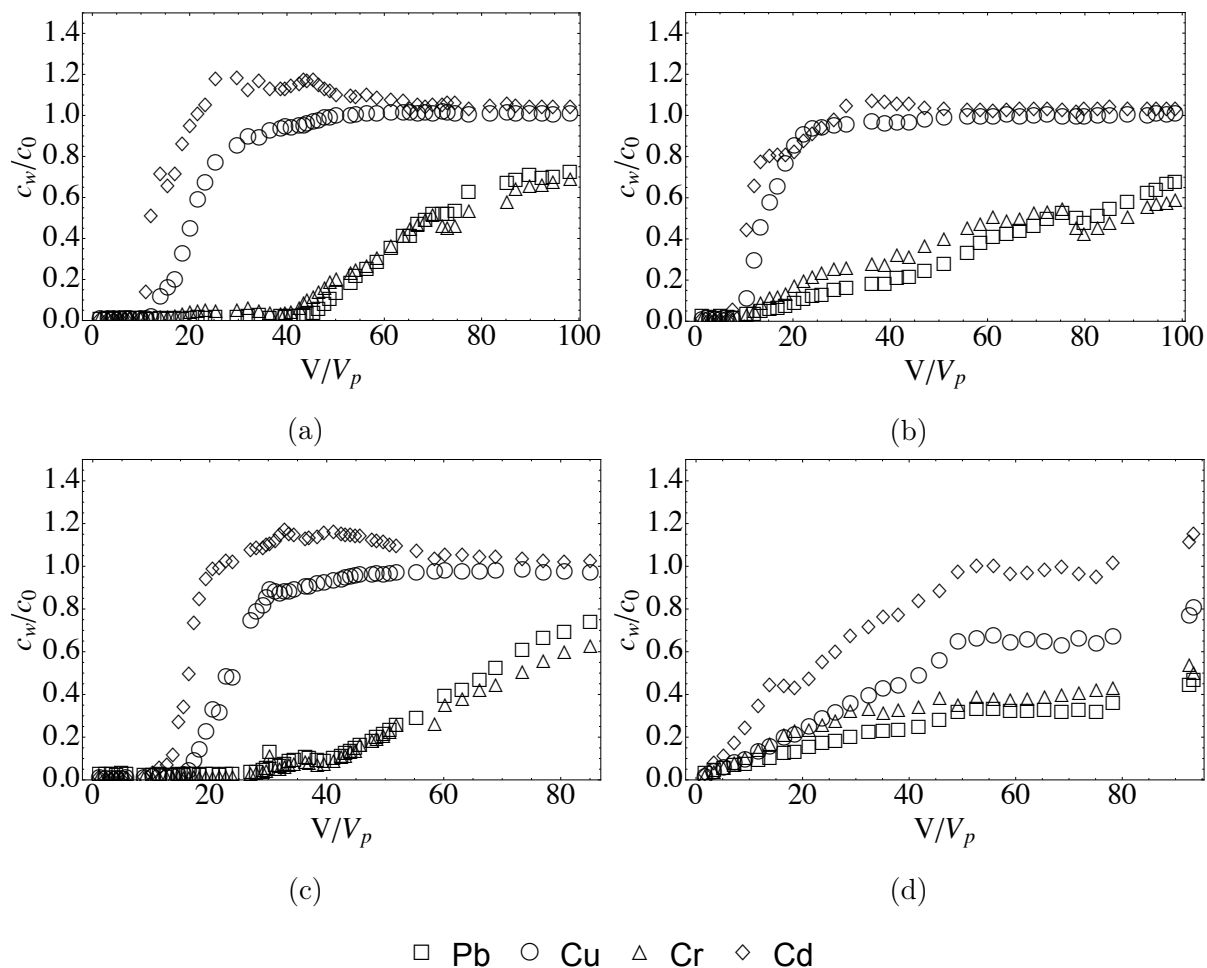


Figura 4.5: Curvas de chegada das amostras (a) CP01-12, (b) CP02-12, (c) CP03-12 e (d) CP04-12 com 12 cm de altura.

Tabela 4.1: Velocidade de percolação  $v$  das colunas com 6 cm.

Amostras 6 cm				
	CP01-6	CP02-6	CP03-6	CP04-6
$v$ (m/s)	$3 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$9.7 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$

Tabela 4.2: Velocidade de percolação  $v$  das colunas com 12 cm.

Amostras 12 cm				
	CP01-12	CP02-12	CP03-12	CP04-12
$v$ (m/s)	$8.6 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$7.7 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$

Observa-se pelas Figuras 4.4a, 4.4b, 4.5a, 4.5b e 4.5c, referentes às amostras CP01-6, CP02-6, CP01-12, CP02-12 e CP03-12, respectivamente, que o metal cádmio (Cd)



apresentou dessorção durante o ensaio, isto é, ocorreu a liberação de íons do metal presente no solo para a solução resultando em concentração maior que a inicial. Nota-se também que o metal cromo (Cr) apresentou alta reatividade com o solo escolhido, resultando em alto retardamento de seu transporte, observado pela baixa concentração relativa obtida nas curvas de chegada do mesmo. O metal chumbo (Pb) apresentou comportamento semelhante ao cromo, porém, se mostrou menos reativo para as amostras CP01-6 e CP02-6 de 6 cm de altura.

Finalmente, percebe-se também a irregularidade das curvas de chegada da amostra CP04-12 (Figura 4.5d), com desvio do formato de sigmoide esperado para o ensaio. Tal irregularidade pode ser advinda de problemas técnicos com a manutenção de uma pressão de confinamento constante durante a execução deste ensaio.

### 4.3 Calibração dos Parâmetros de Transporte

Conforme descrito anteriormente, a calibração ou ajuste dos modelos matemáticos com as curvas de chegada das colunas de 6 cm de altura foi feita de acordo com a minimização do erro dos mínimos quadrados. Para a aplicação do método de regressão dos mínimos quadrados em formulações não-lineares, é necessário calcular por iteração os valores das variáveis independente da solução que minimizam o erro em relação as curvas experimentais. Assim, foi desenvolvido um algoritmo no software Wolfram Mathematica que calcula o valor dos parâmetros de transporte de cada modelo que resultam no menor erro possível, ao mesmo tempo realizando integrais numéricas para o cálculo das soluções fracionárias a cada iteração.

De acordo com a metodologia proposta para a escolha dos parâmetros a serem adotados no processo iterativo e os parâmetros adotados como constantes, a Tabela 3.5 mostra as variáveis consideradas iterativas para cada solução durante o processo de calibração. Já os valores da velocidade de percolação  $v$ , altura de coluna  $x$  e tempo  $t$  são dados obtidos pelo próprio ensaio em coluna (Tabela 4.1).

Primeiramente, fez-se o ajuste do fator de retardo  $R$  para todas as curvas de chegada de 6 cm segundo a solução simplificada e simétrica de Ogata e Banks (1961). Com isso, utilizou-se o valor de  $R$  encontrado como constante para a minimização do erro dos mínimos quadrados.

As curvas de chegada para o metal cádmio (Cd) das amostras CP01-6 e CP02-6 foram descartadas do processo de ajuste pela ocorrência de dessorção, não simulada pelos modelos teóricos. As curvas de chegada para o metal chumbo (Pb) das amostras CP03-6 e

CP04-6 foram descartadas do processo de ajuste pelo grande retardamento do transporte, resultando em curvas não-completa. As curvas de chegada para o metal cromo (Cr) foram descartadas de todas as amostras de 6 cm de altura pela grande reatividade apresentada.

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados do ajuste das curvas de chegada das amostras CP01-6, CP02-6, CP03-6 e CP04-6, respectivamente, destacando o erro do método dos mínimos quadrados  $E_{MMQ}$  calculado por cada um dos três modelos em estudo.

As Tabelas 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os valores dos parâmetros ajustados pelo MMQ segundo a solução de Ogata e Banks (1961) (ADE), Benson (1998) e Benson et al. (2000) (FADE) e a solução fracionária proposta (R-FADE).

De maneira geral, percebe-se pelo erro do MMQ que a solução fracionária proposta (R-FADE) é a que melhor aproxima a curva teórica aos pontos do ensaio em coluna, seguida da solução fracionária de Benson (1998) (FADE) e da solução convencional de Ogata e Banks (1961) (ADE), respectivamente. Mais especificamente, nota-se pelas Figuras 4.6, 4.7 e 4.9b, que a solução fracionária proposta ajusta os pontos experimentais com grande precisão em relação aos dois outros modelos, indicando que a dispersão de partículas ocorrida nestes ensaios foi de fato anômala e assimétrica. A Figura 4.8a mostrou uma dispersão mais convencional de partículas, com os três modelos simulando de forma satisfatória a curva de chegada, porém com a solução fracionária proposta gerando o menor erro de regressão. Já as Figuras 4.8b e 4.9a, mostram certa equivalência entre as soluções fracionárias, indicando dispersão anômala porém simétrica de partículas, novamente com a solução fracionária proposta (R-FADE) gerando o menor erro de ajuste.

Em relação aos índices de derivação  $\alpha$  ajustados, nota-se uma tendência de valores próximos ao limite inferior de um, ratificando a característica geral de dispersão anômala dos ensaios. No caso da Figura 4.8, onde a solução convencional (ADE) se mostrou mais próxima dos ajustes fracionários, observa-se índices  $\alpha$  maiores, correspondente com a equivalência entre soluções para  $\alpha = 2$ . Já na Figura 4.7a, nota-se a igualdade entre a solução convencional (ADE) e a solução fracionária de Benson (1998) (FADE), o que resultou em um índice fracionário de  $\alpha \approx 2$ , neste caso apenas a solução fracionária assimétrica (R-FADE) foi capaz de minimizar o erro do modelo convencional. Além disso, a diferença entre os valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica convencional  $D_h$  e fracionários  $D_f$  é proporcional ao índice de derivação  $\alpha$  ajustado, com grande diferença entre seus valores para  $\alpha$  próximo de um e com pouca diferença para  $\alpha$  próximo de dois (como no caso da Figura 4.7a), visto que a dimensão dos coeficientes fracionários é função de  $\alpha$  ( $m^\alpha/s$ ).

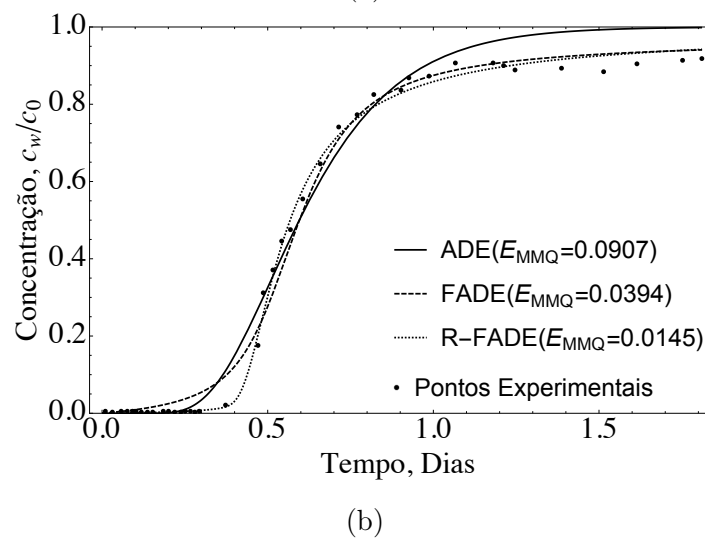
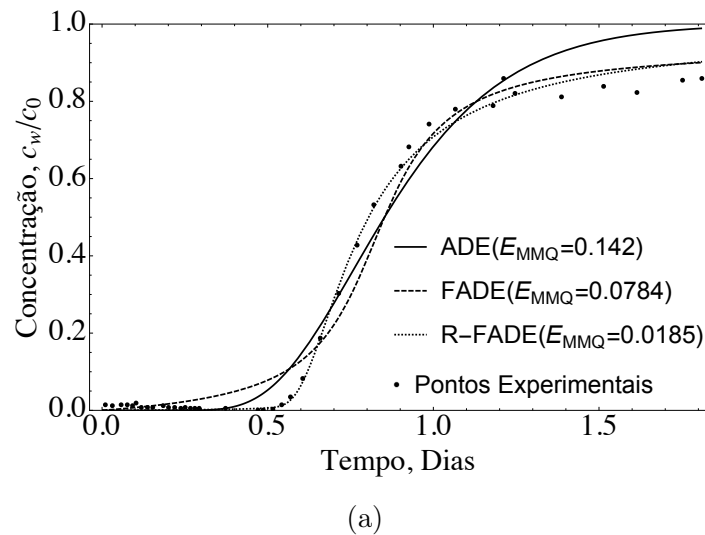
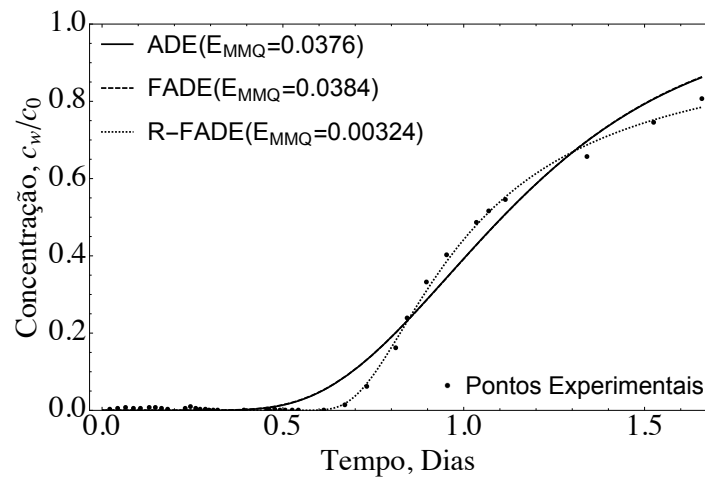


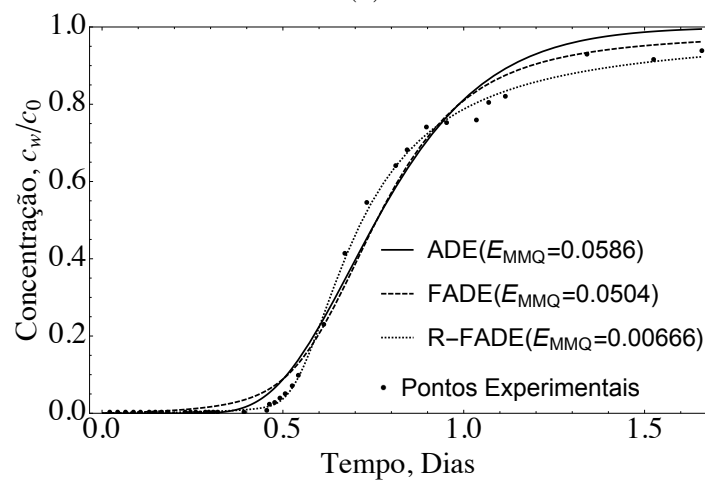
Figura 4.6: Ajuste das curvas experimentais da amostra CP01-6 para o metal (a) chumbo e (b) cobre.

Tabela 4.3: Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP01-6.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP01-6 Chumbo (Pb)						
ADE	0.0088	-	-	-	0.946	36.57
FADE	-	8.32	1.03	-	-	36.57
R-FADE	-	1.94	1.11	-0.945	$6.84 \times 10^{-8}$	36.57
CP01-6 Cobre (Cu)						
ADE	0.0117	-	-	-	0.929	25.55
FADE	-	0.684	1.22	-	-	25.55
R-FADE	-	2.1	1.1	-0.885	$4.48 \times 10^{-9}$	25.55



(a)

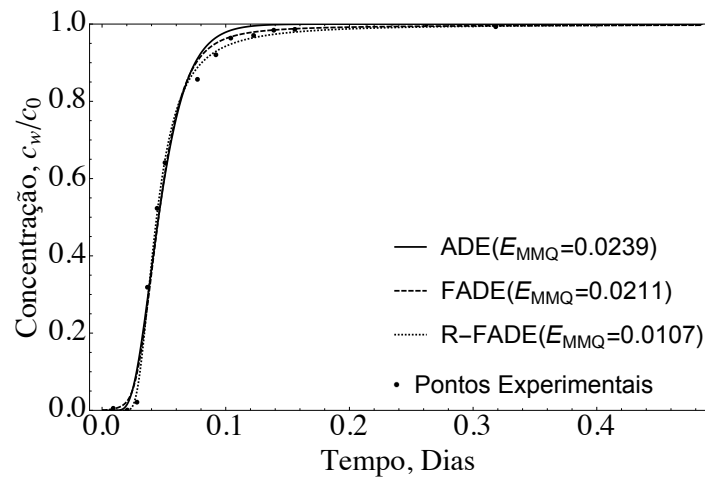


(b)

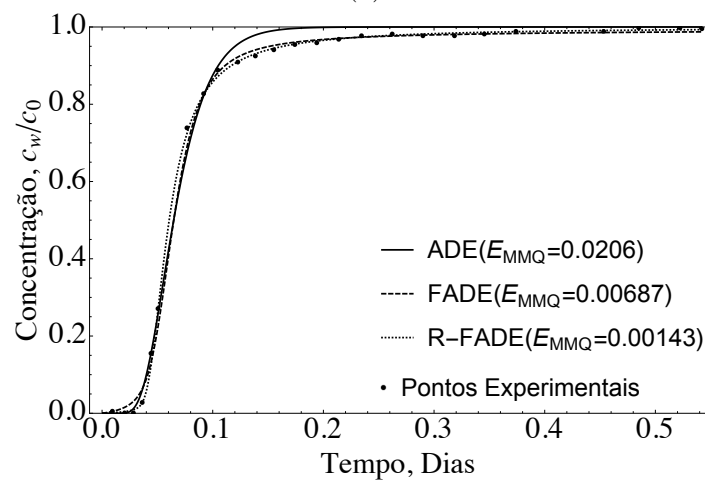
Figura 4.7: Ajuste das curvas experimentais da amostra CP02-6 para o metal (a) chumbo e (b) cobre.

Tabela 4.4: Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP02-6.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP02-6 Chumbo (Pb)						
ADE	0.0081	-	-	-	0.934	35.50
FADE	-	0.0086	1.99	-	-	35.50
R-FADE	-	0.282	1.15	-1	$2.08 \times 10^{-11}$	35.50
CP02-6 Cobre (Cu)						
ADE	0.0586	-	-	-	0.953	24.36
FADE	-	0.0564	1.52	-	-	24.36
R-FADE	-	0.49	1.21	-0.861	0.585	24.36



(a)

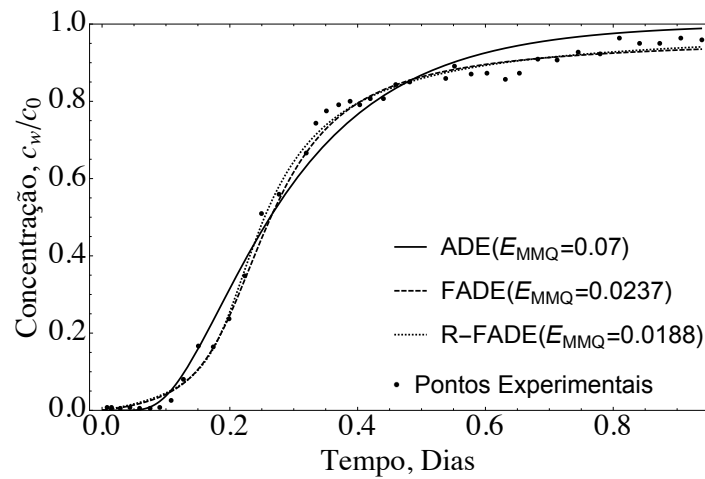


(b)

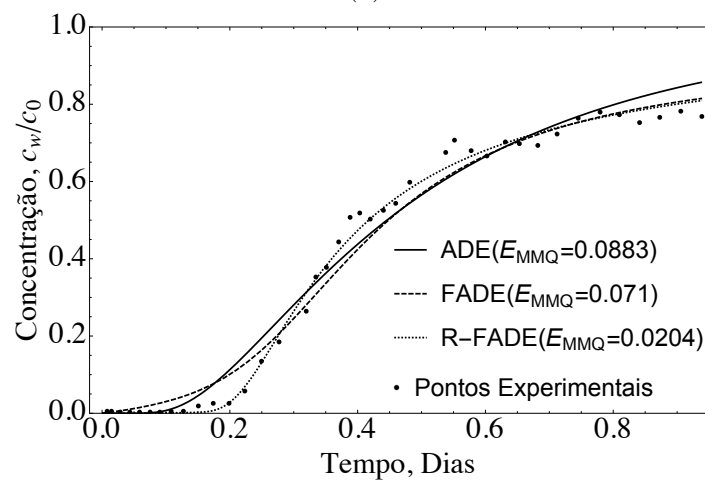
Figura 4.8: Ajuste das curvas experimentais da amostra CP03-6 para o metal (a) cádmio e (b) cobre.

Tabela 4.5: Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP03-6.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP03-6 Cádmio (Cd)						
ADE	0.0364	-	-	-	0.927	6.53
FADE	-	0.119	1.72	-	-	6.53
R-FADE	-	0.225	1.57	-1	0.881	6.53
CP03-6 Cobre (Cu)						
ADE	0.0343	-	-	-	0.932	9.25
FADE	-	0.42	1.46	-	-	9.25
R-FADE	-	0.683	1.38	-0.787	0.826	9.25



(a)



(b)

Figura 4.9: Ajuste das curvas experimentais da amostra CP04-6 para o metal (a) cádmio e (b) cobre.

Tabela 4.6: Parâmetros ajustados por cada modelo para a amostra CP04-6.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP04-6 Cádmio (Cd)						
ADE	0.0388	-	-	-	0.853	16.29
FADE	-	0.842	1.29	-	-	16.29
R-FADE	-	8.57	1.07	-0.352	$5.21 \times 10^{-8}$	16.29
CP04-6 Cobre (Cu)						
ADE	0.0551	-	-	-	0.793	27.66
FADE	-	1.38	1.3	-	-	27.66
R-FADE	-	1.88	1.26	-0.976	$1.42 \times 10^{-9}$	27.66

Com relação aos valores ajustados pela solução fracionária proposta (R-FADE) para o parâmetro de assimetria  $\beta$ , nota-se uma tendência a valores próximos do limite  $\beta = -1$ , indicando dispersão assimétrica de partículas com direção preferencial contrária a direção de fluxo. Tal comportamento pode ser entendido pelo fluxo ascendente promovido pelo equipamento de ensaio, o qual vai em direção contrária a ação da gravidade e a formação geológica natural do solo, visto que o mesmo foi posicionado no equipamento na orientação original de campo.

O fator de correção  $f_c$  indica quanto a velocidade de pluma  $v^* = v/R$  precisou ser alterada, devido a assimetria do modelo, para a minimização do erro de ajuste. Assim, observa-se que o modelo convencional (ADE) ajusta valores próximos de um, indicando pouca diferença de assimetria em relação à solução simétrica para a qual o fator de retardo  $R$  foi calculado. Já o modelo fracionário proposto (R-FADE), possui assimetria imposta pela condição de contorno e pelo parâmetro  $\beta$ , resultando em valores de  $f_c$  bem distantes de um, ou seja, a velocidade de pluma precisou ser bastante modificada para ajustar as curvas, exceto para a amostra CP03-6, onde o ajuste foi similar ao convencional. Tal variação observada no ajuste da velocidade de pluma  $v^*$  pode ser explicada pelo cálculo da velocidade de percolação  $v$  durante o ensaio, o qual é feito através da média aritmética da vazão observada a cada medida de efluente, admitindo certo erro estatístico de variabilidade na medida. Outro ponto a se considerar é a inclusão do cálculo fracionário apenas no termo dispersivo da equação de transporte, gerando um coeficiente de dispersão de ordem  $[L^\alpha/T]$  porém mantendo a velocidade em ordem convencional  $[L/T]$ . Finalmente, a solução fracionária de Benson (1998) (FADE) não apresenta fator de correção  $f_c$  pois a mesma é simétrica e o ajuste de sua velocidade de pluma é feito no cálculo do fator de retardo  $R$ .

#### 4.4 Análise do Efeito de Aumento de Escala

Pachepsky et al. (2000) enumeram vários trabalhos onde mostram a dependência do coeficiente de dispersão convencional  $D_h$  em relação a altura da coluna de solo  $x$ , isto acontece pela característica local do coeficiente convencional, representando o transporte apenas na escala para qual o mesmo foi calculado. O uso do cálculo fracionário na modelagem do transporte de contaminantes traz um coeficiente de dispersão fracionário  $D_f$  não-local, representando no índice de derivação  $\alpha$  e parâmetro de assimetria  $\beta$  a complexidade do solo em estudo e com isso possibilitando a previsão mais precisa do transporte em diferentes escalas.

#### 4.4.1 Simulação das Colunas com 12 cm de Altura

A partir dos parâmetros de transporte ajustados anteriormente para as amostras de solo com 6 cm de altura, se pretende simular as curvas de chegada obtidas com as colunas de 12 cm de altura e verificar a precisão da simulação de cada modelo.

Para isso, usou-se a média dos coeficientes de dispersão  $D_h$  e  $D_f$ , índices de derivação  $\alpha$  e parâmetros de assimetria  $\beta$  obtidos na calibração dos modelos para as amostras de menor escala. Já os parâmetros altura de solo  $x$ , velocidade de percolação  $v$  e tempo  $t$  foram fixados como dados dos ensaios em coluna com as amostras de 12 cm de altura (Tabela 4.2). O fator de retardo  $R$  foi novamente ajustado pela solução simétrica de Ogata e Banks (1961), agora para as colunas de maior escala. Finalmente, como o intuito do trabalho é verificar a precisão de simulação dos coeficientes de dispersão, foi também feito o ajuste da velocidade de pluma  $v^*$  através do fator de correção  $f_c$ , evidenciando apenas a diferença de simulação do fenômeno da dispersão entre os modelos.

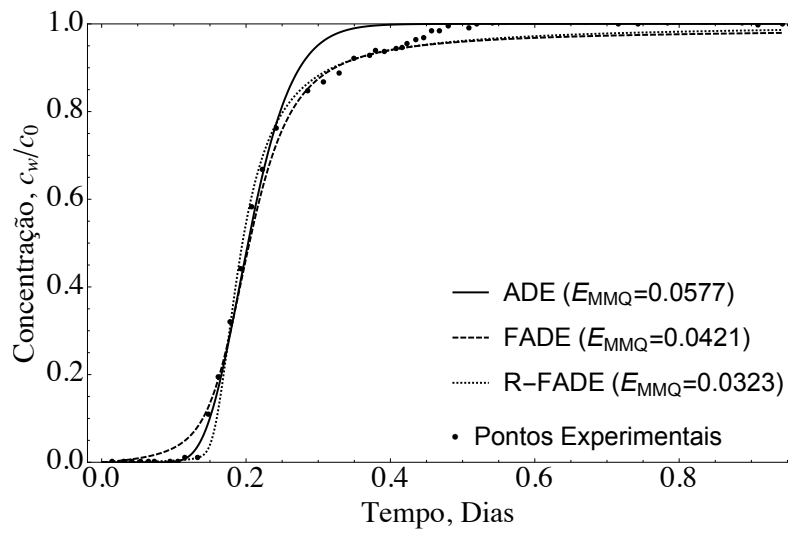
Nota-se na Figura 4.5 que as curvas de chegada para as colunas de 12 cm de altura apresentaram dessorção para o metal cádmio (Cd) e alto retardamento do transporte para os metais chumbo (Pb) e cromo (Cr), assim, estes metais foram descartados da análise do efeito de escala. Além disso, nota-se na Figura 4.5d que as curvas de chegada da amostra CP04-12 não apresentaram o formato sigmoidal esperado, possivelmente devido a falhas de confinamento durante o ensaio, sendo também descartada da análise de escala. Dessa forma, a Tabela 4.7 mostra os parâmetros médios ajustados com as colunas de 6 cm para o metal cobre (Cu) e a Tabela 4.8 mostra os parâmetros ajustados para as colunas de 12 cm de altura, utilizados nesta análise.

A Figura 4.10 apresenta o resultado da simulação das curvas de chegada de 12 cm de altura a partir dos parâmetros médios ajustados com as colunas de 6 cm de altura.

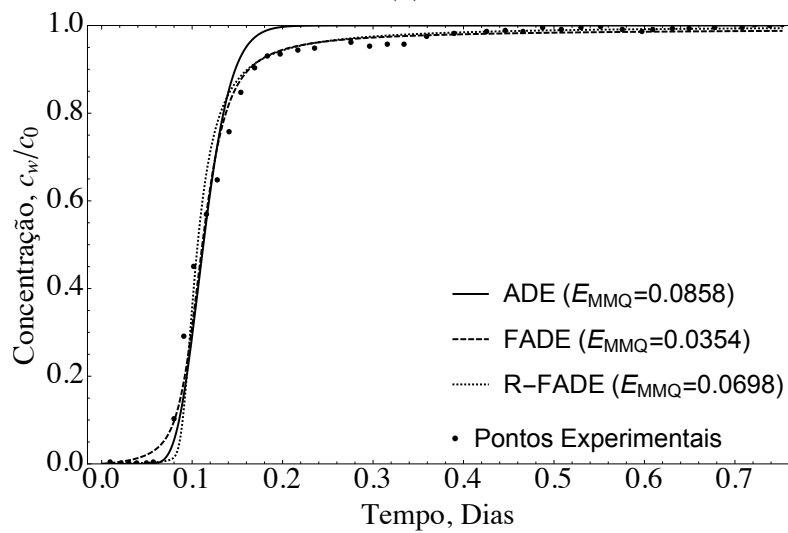
Tabela 4.7: Parâmetros médios ajustados para o metal cobre (Cu) com as colunas de 6 cm de altura.

Parâmetros médios - 6 cm				
	$\bar{D}_h(m^2/dia)$	$\bar{D}_f(m^\alpha/dia)$	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$
ADE	0.0267	-	-	-
FADE	-	0.6358	1.37	-
R-FADE	-	0.4043	1.23	-0.877

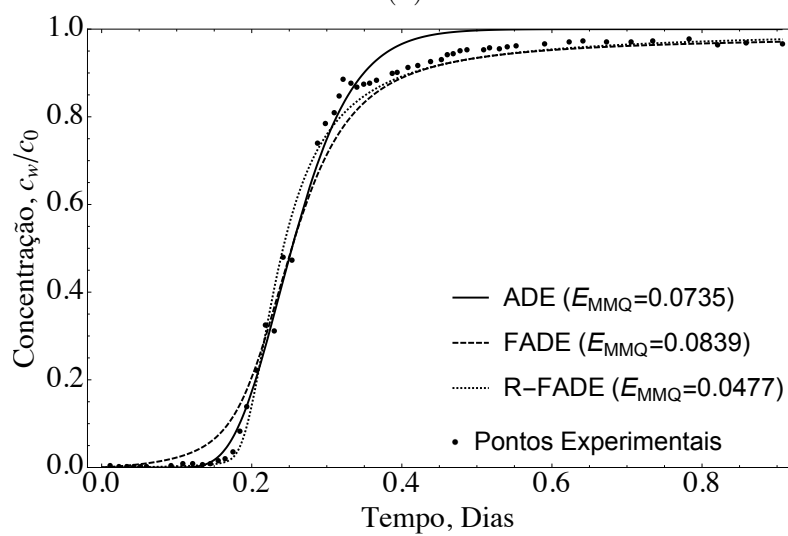




(a)



(b)



(c)

Figura 4.10: Simulação das curvas de chegada das amostras (a) CP01-12, (b) CP02-12 e (c) CP03-12 de 12 cm de altura para o metal cobre (Cu).

Tabela 4.8: Parâmetros ajustados com as amostras de 12 cm de altura para a análise de escala.

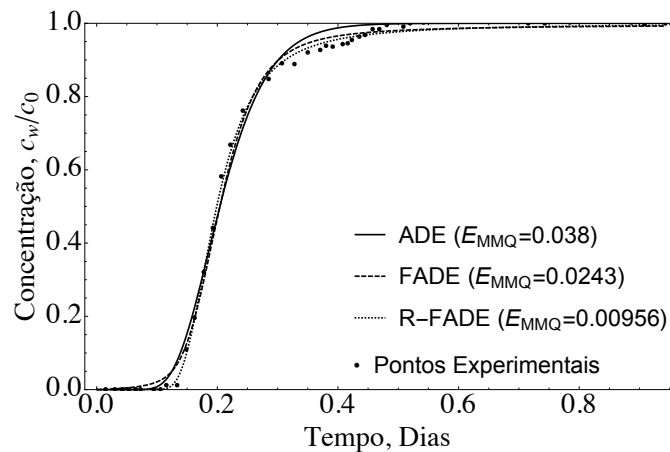
	CP01-12		CP02-12		CP03-12	
	$f_c$	$R$	$f_c$	$R$	$f_c$	$R$
ADE	0.981	11.92	0.967	8.15	0.968	13.29
FADE	-	11.92	-	8.15	-	13.29
R-FADE	0.768	11.92	0.818	8.15	0.74	13.29

Observa-se que os modelos fracionários conseguem simular com mais precisão a tendência dos pontos experimentais, principalmente na cauda superior das curvas. O erro  $E_{MMQ}$  dos mínimos quadrados apresentados na Figura 4.10 mostra a melhoria de precisão de simulação dos modelos fracionários em relação ao modelo convencional, com a solução fracionária proposta (R-FADE) gerando o menor erro para as amostras CP01-12 e CP03-12, e a solução de Benson (1998) (FADE) gerando o menor erro para a amostra CP02-12. Isto indica que os modelos fracionários são capazes de simular com maior precisão o transporte de contaminantes em escala maior a qual seus parâmetros de transporte foram calculados, como esperado pela teoria do cálculo fracionário. Entretanto, vale a pena notar que o aumento de escala analisado neste trabalho, limitado pela escolha do equipamento de ensaio, pode ser considerado pequeno, resultando na pequena diminuição do erro  $E_{MMQ}$  entre os modelos.

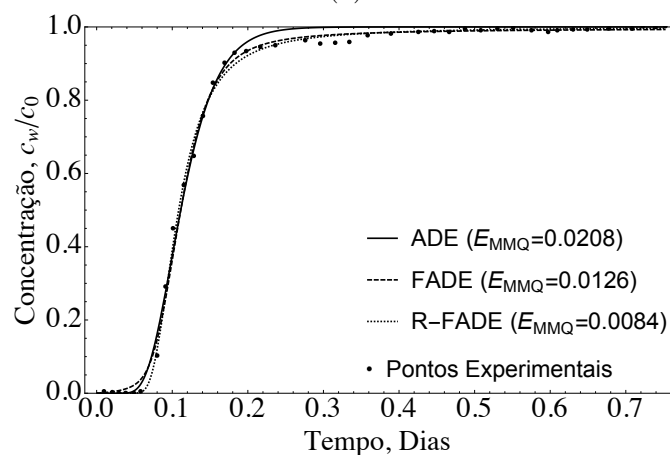
#### 4.4.2 Comparação dos Parâmetros Ajustados em Cada Escala

Em uma segunda análise, pretendeu-se comparar os parâmetros ajustados por cada modelo para as colunas de 6 cm e 12 cm de altura, observando a diferença dos valores calibrados por cada solução para cada escala. Assim, foi feito a calibração das curvas de chegada de maior escala (12 cm) seguindo a mesma metodologia utilizada para as colunas menores.

Para esta comparação, foram utilizadas as curvas de chegada das amostras CP01-12, CP02-12, CP03-12 e CP04-12 para o metal cobre (Cu) (Figura 4.5). A Figura 4.11 mostra os ajustes referentes as amostras CP01-12 e CP02-12, e a Figura 4.12 mostra os ajustes referentes as amostras CP03-12 e CP04-12. As Tabelas 4.9 e 4.10 mostram os parâmetros ajustados por cada modelo para o metal cobre segundo as amostras CP01-12, CP02-12, CP03-12 e CP04-12, respectivamente.



(a)

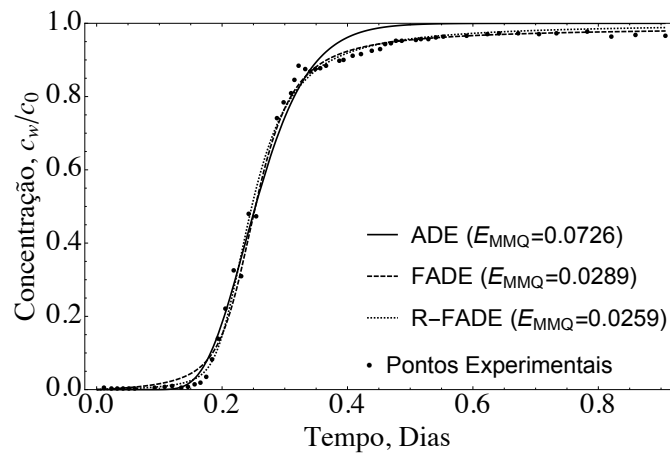


(b)

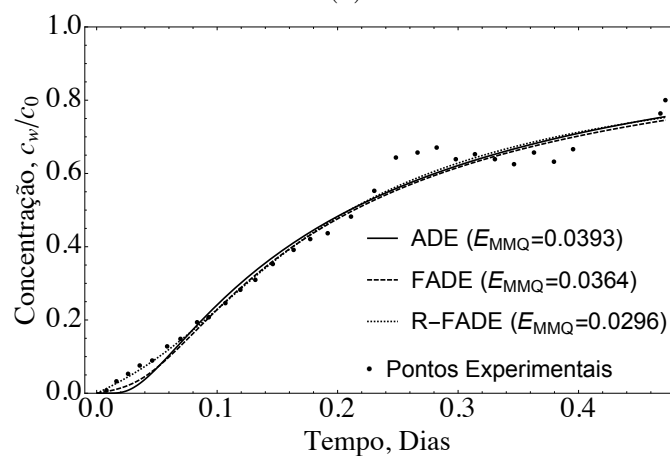
Figura 4.11: Ajuste das curvas experimentais das amostras (a) CP01-12 e (b) CP02-12 para o metal cobre (Cu).

Tabela 4.9: Parâmetros ajustados por cada modelo para as amostras CP01-12 e CP02-12.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP01-12 Cobre (Cu)						
ADE	0.0431	-	-	-	0.955	11.92
FADE	-	0.184	1.6	-	-	11.92
R-FADE	-	0.167	1.61	-0.99	0.931	11.92
CP02-12 Cobre (Cu)						
ADE	0.0663	-	-	-	0.946	8.15
FADE	-	0.314	1.59	-	-	8.15
R-FADE	-	0.294	1.59	-0.99	0.903	8.15



(a)



(b)

Figura 4.12: Ajuste das curvas experimentais das amostras (a) CP01-12 e (b) CP02-12 para o metal cobre (Cu).

Tabela 4.10: Parâmetros ajustados por cada modelo para as amostras CP03-12 e CP04-12.

	$D_h(m^2/dia)$	$D_f(m^\alpha/dia)$	$\alpha$	$\beta$	$f_c$	$R$
CP03-12 Cobre (Cu)						
ADE	0.0286	-	-	-	0.967	13.29
FADE	-	0.519	1.34	-	-	13.29
R-FADE	-	0.41	1.39	-0.501	0.925	13.29
CP04-12 Cobre (Cu)						
ADE	0.992	-	-	-	0.529	23.64
FADE	-	3.25	1.64	-	-	23.64
R-FADE	-	32.2	1.18	-0.162	$4.92 \times 10^{-7}$	23.64

Com os parâmetros dispersivos de transporte ajustados para as colunas de 6 cm e 12 cm de altura, pode-se comparar a diferença dos valores obtidos na escala menor com os valores obtidos na escala maior. Assim, fez-se uma análise estatística da razão entre os parâmetros calculados por cada solução para as colunas de 6 cm e os calculados para as colunas de 12 cm, isto é, a razão  $D_{h,12}/D_{h,6}$  e  $D_{f,12}/D_{f,6}$  para os coeficientes de dispersão,  $\alpha_{12}/\alpha_6$  para o índice fracionário e  $\beta_{12}/\beta_6$  para o parâmetro de assimetria. Como tem-se quatro amostras de 6 cm e quatro de 12 cm de altura, a análise resultou em 16 combinações diferentes entre os valores de cada parâmetro para cada escala, sendo utilizada uma distribuição t de student para análise da variância das medidas.

A Figura 4.13 e a Tabela 4.11 apresentam a densidade de probabilidade e a média e variância da distribuição t de student que representa a razão entre os coeficientes de dispersão ajustados para a maior escala e os ajustados para a menor escala, para cada modelo. A Tabela 4.12 apresenta a variância da razão entre os índices de derivação  $\alpha$  e parâmetro de assimetria  $\beta$  ajustados para a maior e menor escala.

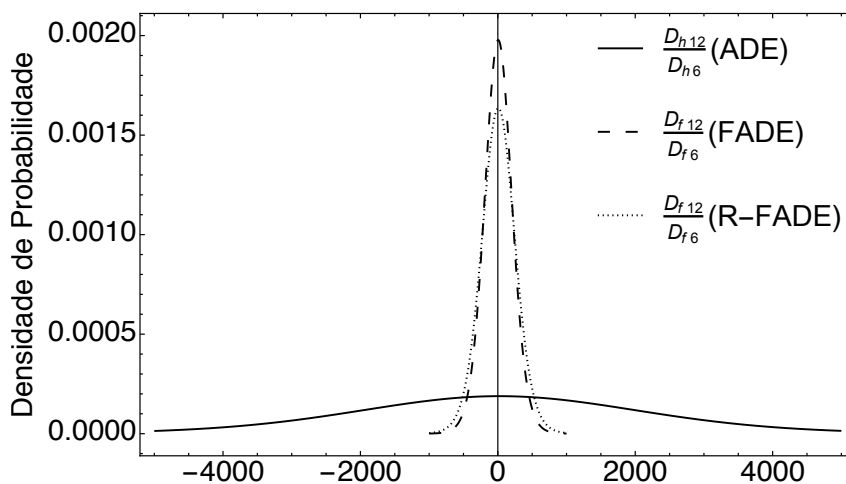


Figura 4.13: Distribuição t de student da razão entre os coeficientes de dispersão ajustados na escala maior e na escala menor.

Tabela 4.11: Média e variância da razão entre os coeficientes de dispersão ajustados na maior e menor escala.

	$D_{h,12}/D_{h,6}$		$D_{f,12}/D_{f,6}$	
	$\mu$	$\sigma^2$	$\mu$	$\sigma^2$
ADE	21.74	2081.32	-	-
FADE	-	-	5.94	198.41
R-FADE	-	-	7.91	239.91

Tabela 4.12: Variância da razão entre os índices  $\alpha$  e  $\beta$  ajustados na maior e menor escala.

	$\alpha_{12}/\alpha_6$	$\beta_{12}/\beta_6$
	$\sigma^2$	$\sigma^2$
ADE	-	-
FADE	0.019	-
R-FADE	0.031	0.17

Observa-se na Tabela 4.11 que o coeficiente de dispersão convencional necessitou de um aumento médio de 22 vezes para ajustar o transporte em escala maior, já os coeficientes fracionários precisaram ser aumentados em média de 6 a 8 vezes. Percebe-se também que a variância do aumento do coeficiente de dispersão convencional é aproximadamente 100 vezes maior que a variância dos coeficientes fracionários. Na Tabela 4.12, nota-se que o índice de derivação  $\alpha$  e o parâmetro de assimetria  $\beta$  apresentaram variância de aproximadamente zero quando ajustados para a escala maior. Tal comportamento mostra que o correto ajuste do índice de derivação fracionário e do parâmetro de assimetria, de acordo com a complexidade do solo, para uma certa escala de estudo, permite a extrapolação do coeficiente de dispersão fracionário para escalas maiores com melhor precisão de simulação em relação a modelagem convencional.

## 4.5 Análise Multifractal

A análise fractal do solo utilizado nos ensaios em coluna pretende relacionar os novos parâmetros fractais  $\alpha$  e  $\beta$  à complexidade de organização e formação dos vazios no solo, mostrando que a melhoria de ajuste e simulação observada para os modelos fracionários não é puramente matemática e se relaciona com características físicas do material estudado.

A escolha da técnica multifractal se deu pela semelhança entre características do cálculo fracionário e das geometrias fractais, como a não-localidade, auto-similaridade e invariância a escala. Além disso, a simples análise da dimensão fractal do solo não seria capaz de descrever a complexidade ou heterogeneidade do material, visto que a mesma representa apenas a relação entre objetos vazios e sólidos. Assim, a técnica multifractal descrita em Posadas et al. (2001, 2003) é capaz de estudar a heterogeneidade do sistema através da obtenção de um espectro de dimensões fractais.

Para o estudo da multifractalidade das amostras, fez-se o uso de microtomografias com-

putadorizadas (TC) em solo (Onody et al., 1995; Posadas, 1994), realizadas no laboratório de técnicas nucleares da Embrapa Instrumentação (São Carlos - SP) no microtomógrafo SkyScan 1172 (Figura 3.11a). Coletou-se ao final dos ensaios em coluna, duas pequenas amostras (Figura 3.10), A1 e A2, de cada uma das quatro colunas de 6 cm de altura ensaiadas, além disso, foram também retiradas duas amostras adicionais do bloco indeformado de solo. As amostras de solo já secas e em seu amostrador, são envoltas em papel filme para garantir que finos do material não entrem em contato com o microtomógrafo e colocadas no receptor do equipamento (Figura 3.11b). Inicia-se então o processo de obtenção das imagens com a definição do tamanho dos pixels, neste caso  $7 \mu m$ , o que resultou em torno de mil projeções verticais da atenuação dos Raio-X pelo material em escala de cinza (0-255) (Figura 4.14a). Em seguida, as projeções são tratadas pelo software do equipamento, o qual através de um algoritmo próprio, realiza a reconstrução 2D dos cortes transversais das amostras de solo (Figura 4.14b). Observa-se a presença do amostrador usado na coleta e do papel filme que envolve a amostra. No final deste processo, obteve-se para cada amostra, 937 imagens similares a Figura 4.14b que representam cortes ao longo de sua altura.

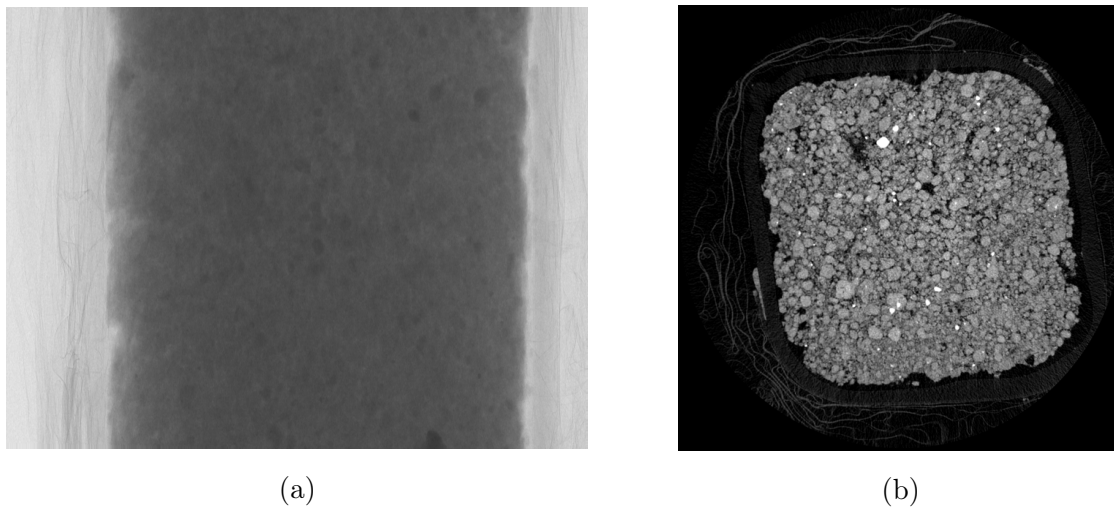
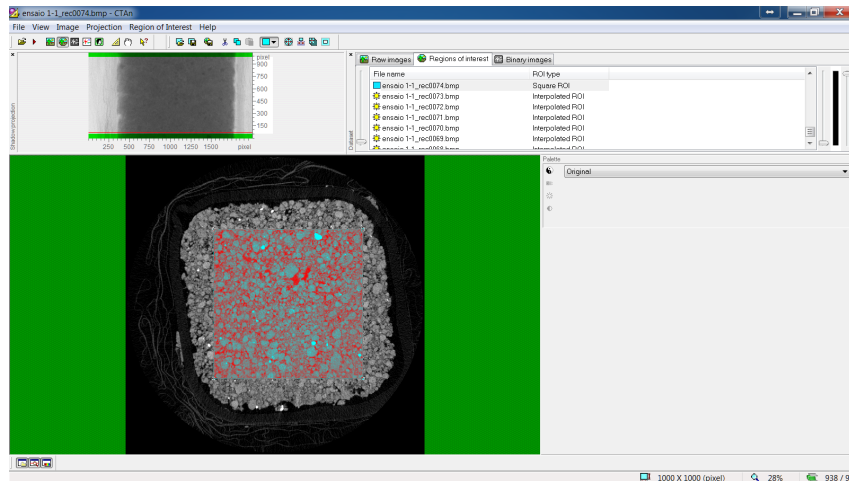


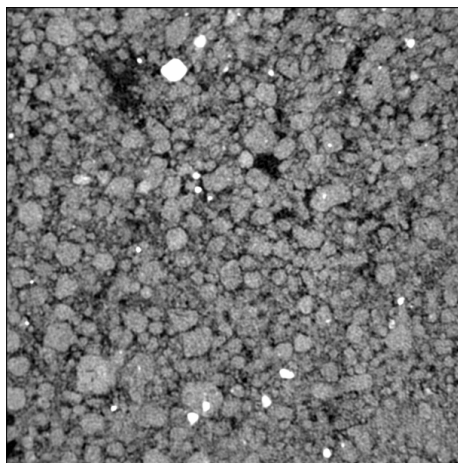
Figura 4.14: (a) Projeções verticais obtidas durante a execução da microtomografia e (b) os cortes transversais 2D resultantes do tratamento das projeções.

Em seguida, é necessário filtrar das imagens os elementos que não pertencem ao material de estudo, isto é, o fundo, o amostrador e o papel filme. Para isso, utilizou-se o software CTan, disponibilizado pela Embrapa Instrumentação, onde cada conjunto de imagens foi carregado e selecionado uma área quadrada de seu centro (Figura 4.15a). Para as amostras A1 e A2 referentes ao bloco indeformado de solo, a amostra A1 referente ao CP01-6 e a amostra A2 referente ao CP03-6, selecionou-se um quadrado central de  $1000 \times 1000$  pixels de dimensão. Já para as amostras restantes, selecionou-se um qua-

drado de 500x500 pixels, pois nestes casos a escolha de uma área maior iria englobar partes do amostrador e papel filme. A escolha do tamanho das imagens em múltiplos de 10 se deu para facilitar o ajuste do número de caixas no software de análise multifractal. Dessa forma, restam-se nas imagens filtradas dos cortes 2D apenas o material de estudo (solo + vazios) (Figura 4.15b).



(a)



(b)

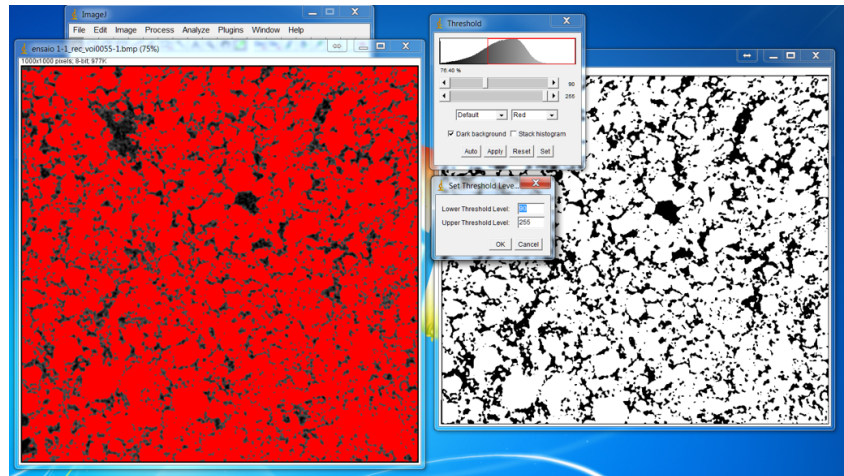
Figura 4.15: (a) Seleção da porção central dos cortes 2D no software CTan e (b) imagens resultantes de 1000x1000 pixels de dimensão.

Para a análise multifractal, é necessário realizar também a binarização das imagens a serem utilizadas. Este processo consiste na escolha de um intervalo na escala de cinza que separe as imagens em apenas duas cores, branco (255) e preto (0). Este procedimento foi realizado no software ImageJ (*freeware*) (Figura 4.16a), onde foi determinado o intervalo de 90 a 255 na escala de cinza que melhor representa as partículas de solo e os vazios, resultando na imagem binarizada que melhor descreve a imagem original (Figura 4.16b).

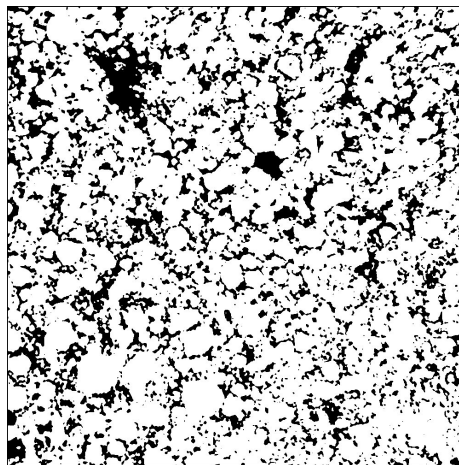


Entre as 937 imagens de cada amostra de solo, foram escolhidas três para serem binarizadas e representar a amostra como um todo: um corte retirado da porção inferior das imagens (referente a base da amostra), outro da porção superior (referente ao topo da amostra) e um da porção intermediária (referente ao meio da amostra).

Vale a pena comentar que as imagens de microtomografia conseguem captar partículas de solo de até duas vezes o tamanho do pixel utilizado ( $7\ \mu m$ ). Dessa forma, partículas finas inferiores a aproximadamente  $15\ \mu m$  não são consideradas nas imagens obtidas.



(a)



(b)

Figura 4.16: (a) Seleção da porção central dos cortes 2D no software CTan e (b) imagens resultantes de 1000x1000 pixels de dimensão.

Finalmente, as imagens escolhidas são salvas em formato de texto e carregadas no software MASS para análise multifractal. Para o correto uso do software e seus resultados, é preciso retirar certas anomalias dos espectros multifractais através do ajuste do intervalo de valores e da discretização dos momentos  $q$  e do número de caixas a serem usadas no

*box-counting* das imagens. Uma vez definidos tais valores de ajuste, foram utilizados os mesmos para todas as imagens estudadas. Dessa forma, definiu-se o intervalo de  $-6 < q < 15$ , discretizado a cada 0.1, e com a seleção do número de caixas maior e igual a dez (Figura 4.17), o que resultou em espectros multifractais sem anomalias.

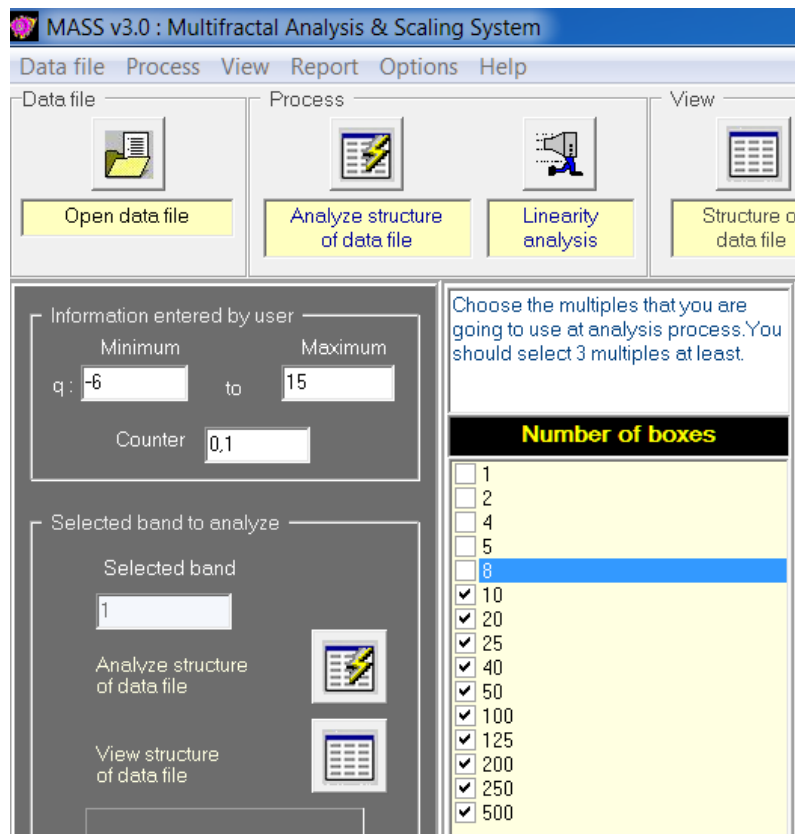


Figura 4.17: Definição dos parâmetros no software MASS.

As Figuras 4.18, 4.20, 4.22, 4.24 e 4.26 apresentam as imagens binarizadas referentes as cortes na base, meio e topo das amostras A1 e A2 das colunas CP01-6, CP02-6, CP03-6, CP04-6 e do bloco indeformado, respectivamente. As Figuras 4.19, 4.21, 4.23, 4.25 e 4.27 apresentam os espectros multifractais das amostras A1 e A2 retiradas das colunas CP01-6, CP02-6, CP03-6 e CP04-6 e do bloco de solo indeformado, respectivamente. As Tabelas 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam os parâmetros multifractais referentes aos cortes 2D das amostras A1 e A2 das colunas CP01-6, CP02-6, CP03-6 e CP04-6 e do bloco de solo indeformado, respectivamente. A partir de cada espectro multifractal, pode-se calcular a dimensão fractal média  $D_0$ , que representa a dimensão fractal obtida pelo *box-counting* convencional; o grau de multifractalidade  $\Delta\alpha'$ , o qual indica a variação nas diferentes dimensões fractais do sistema, onde um valor próximo de zero indica um sistema homogêneo ou monofractal e valores maiores que zero indicam sistemas heterogêneos ou multifractais; e o grau de assimetria  $A$ , indicando a assimetria em relação a distribuição

da medida em estudo (partículas de solo) e da medida oposta (vazios) na imagem.

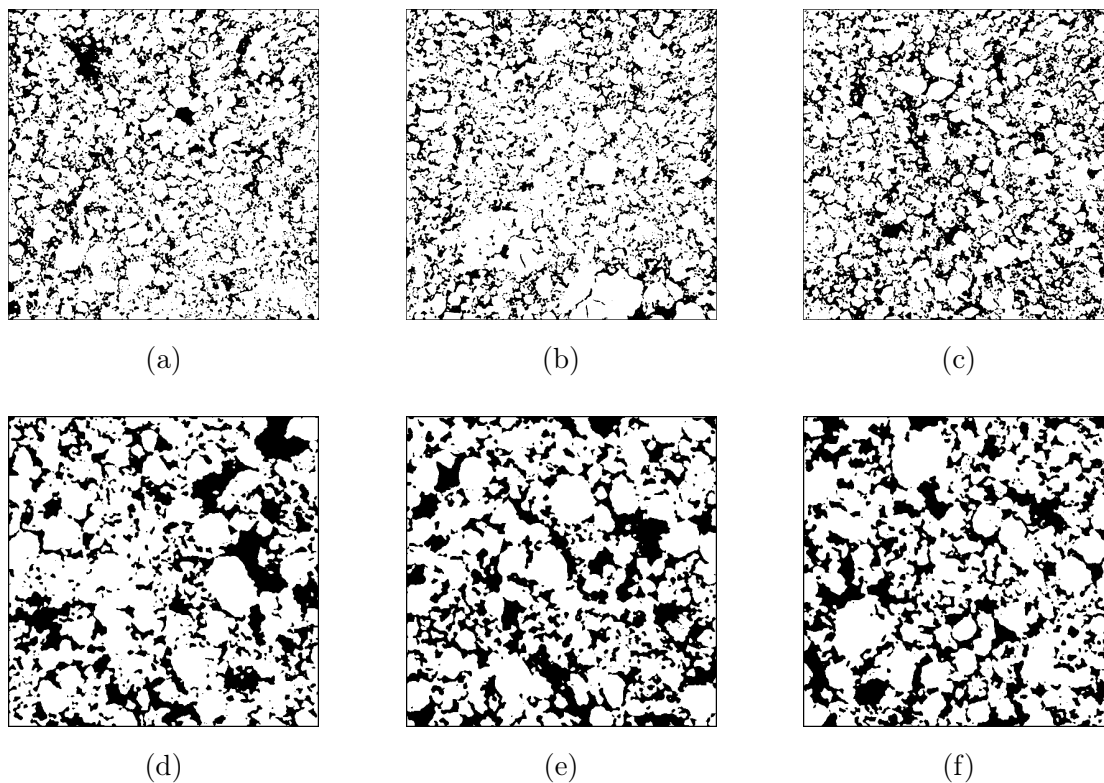


Figura 4.18: Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP01-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP01-6.

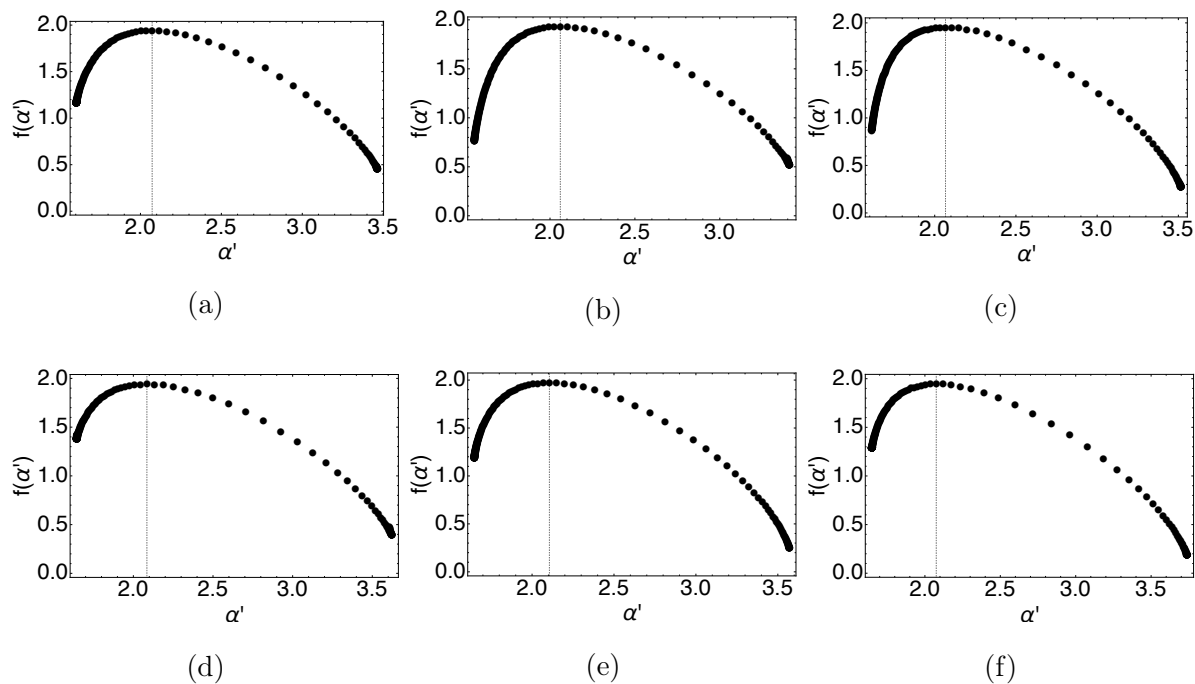


Figura 4.19: Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP01-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP01-6.

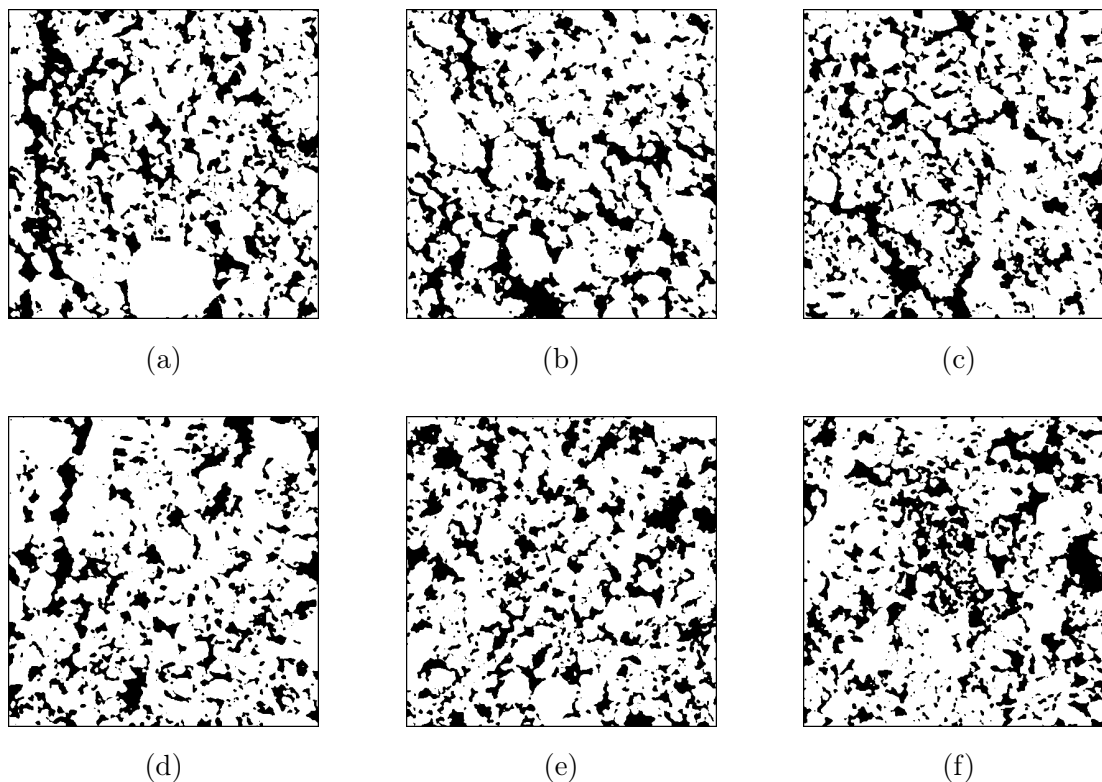


Figura 4.20: Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP02-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP02-6.

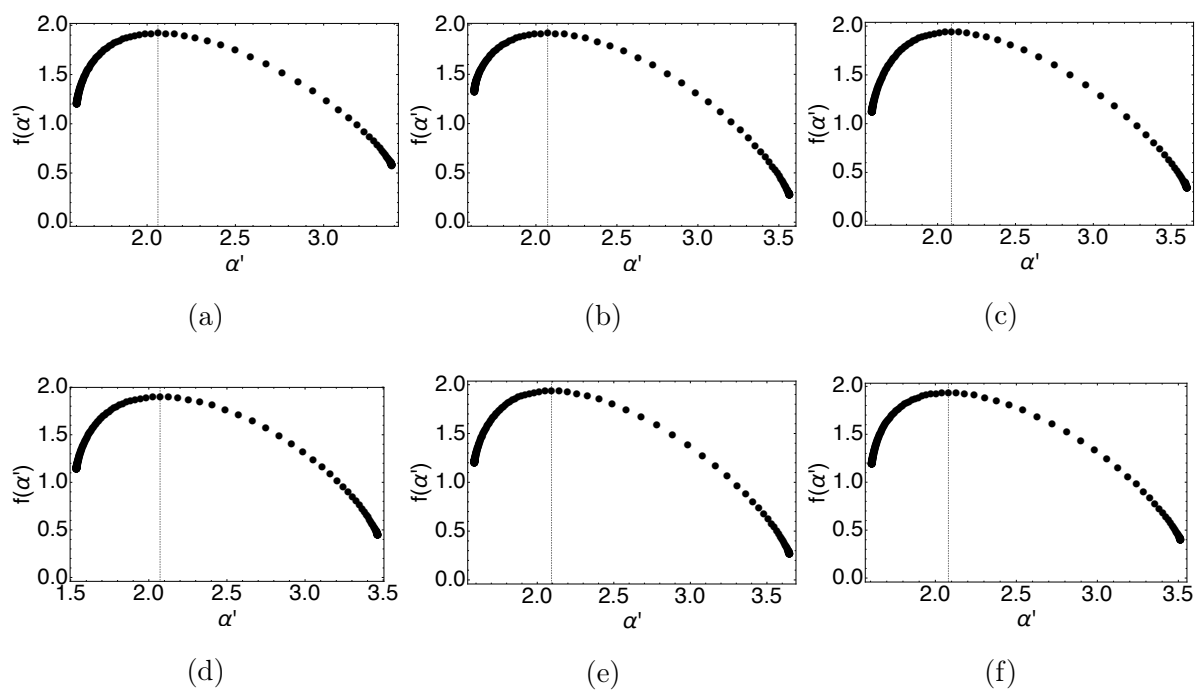


Figura 4.21: Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP02-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP02-6.

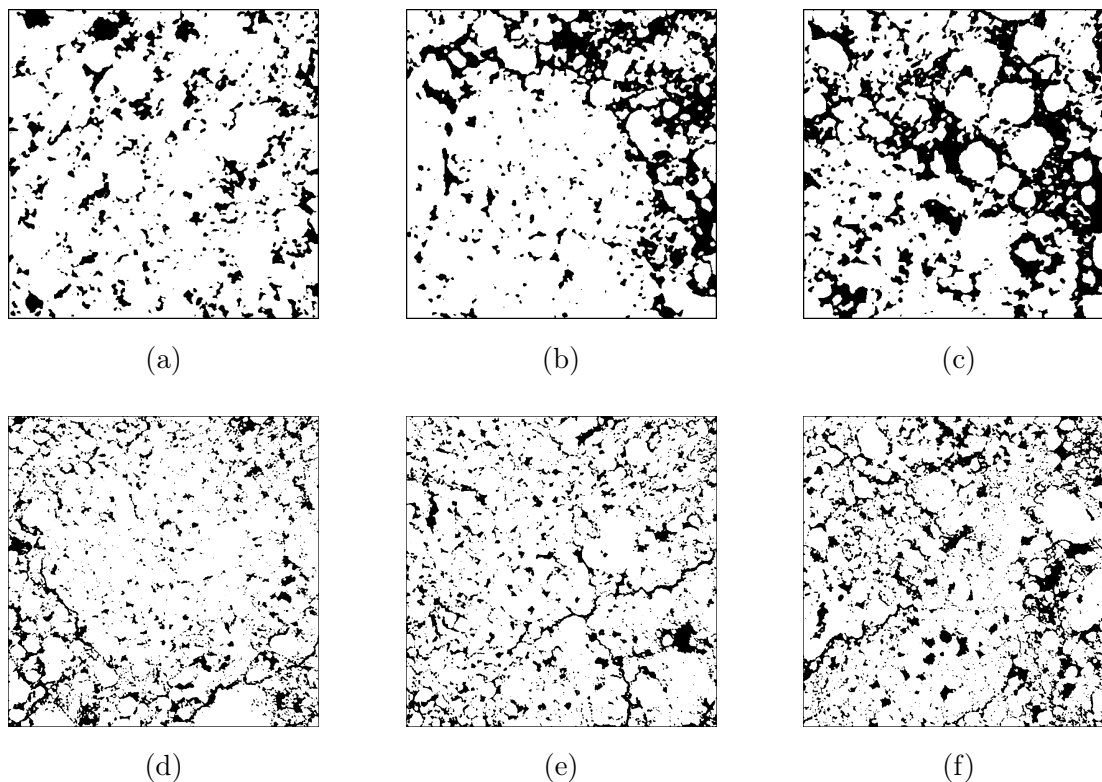


Figura 4.22: Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP03-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP03-6.

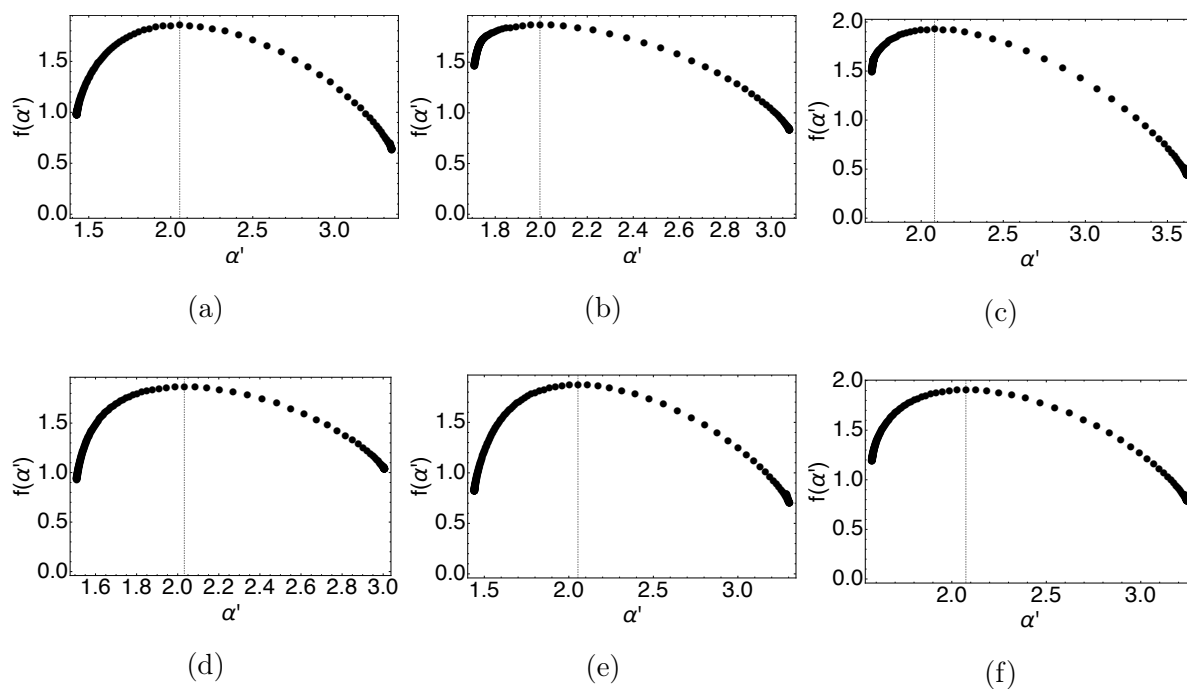


Figura 4.23: Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP03-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP03-6.

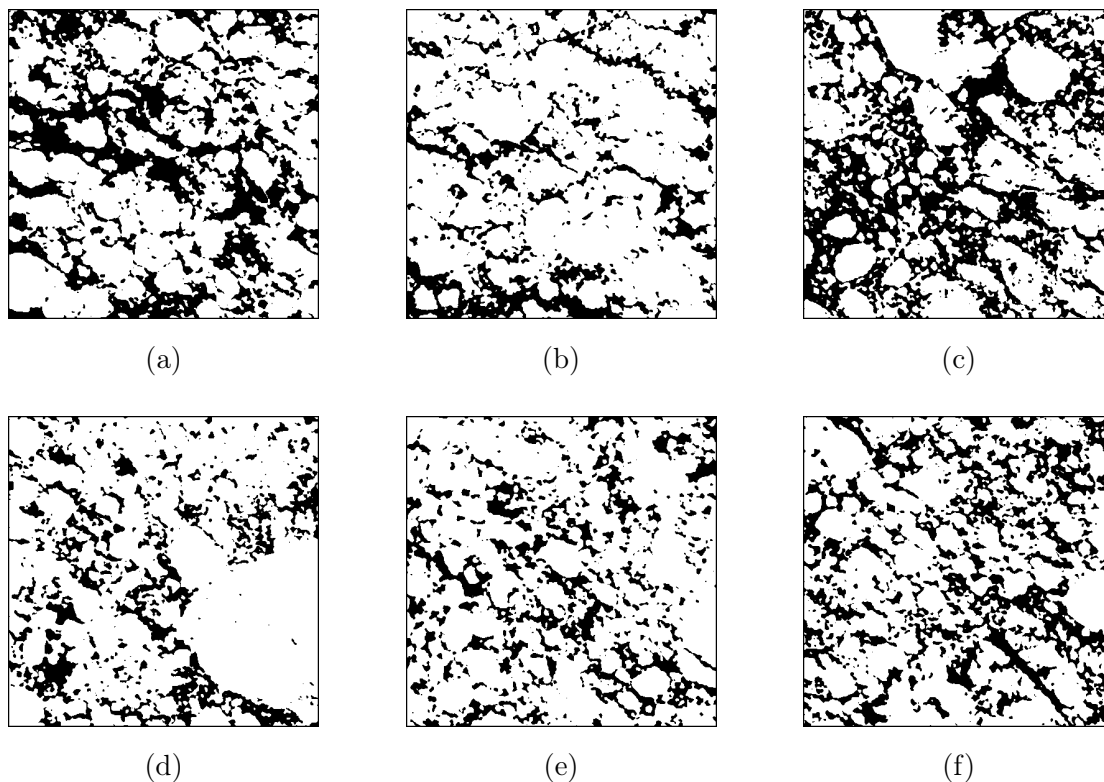


Figura 4.24: Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP04-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP04-6.

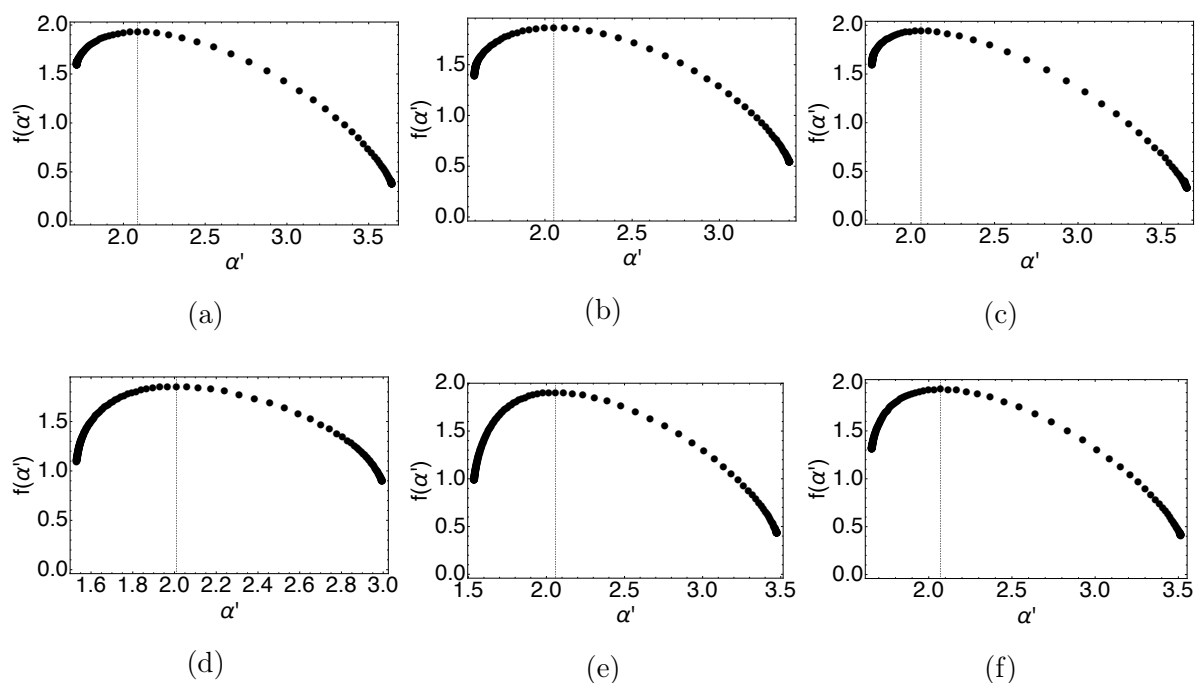


Figura 4.25: Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 da coluna CP04-6 e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 da coluna CP04-6.

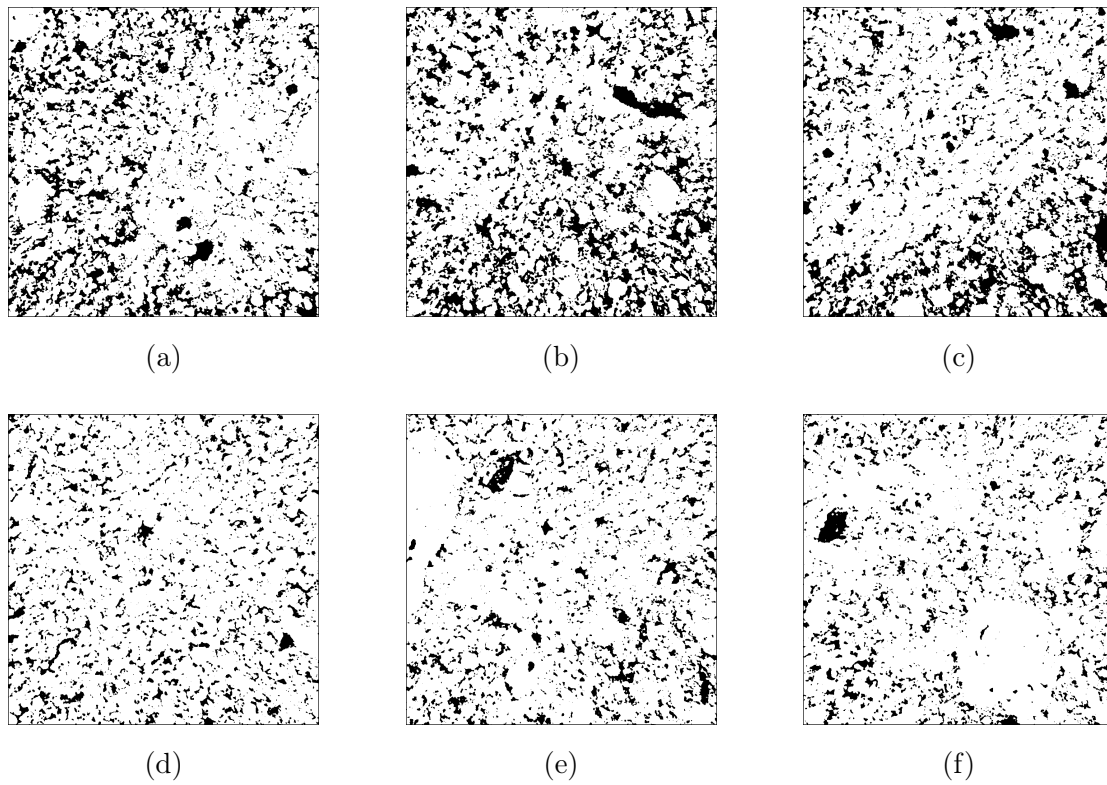


Figura 4.26: Imagens binarizadas da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 do bloco indeformado e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 do bloco indeformado.

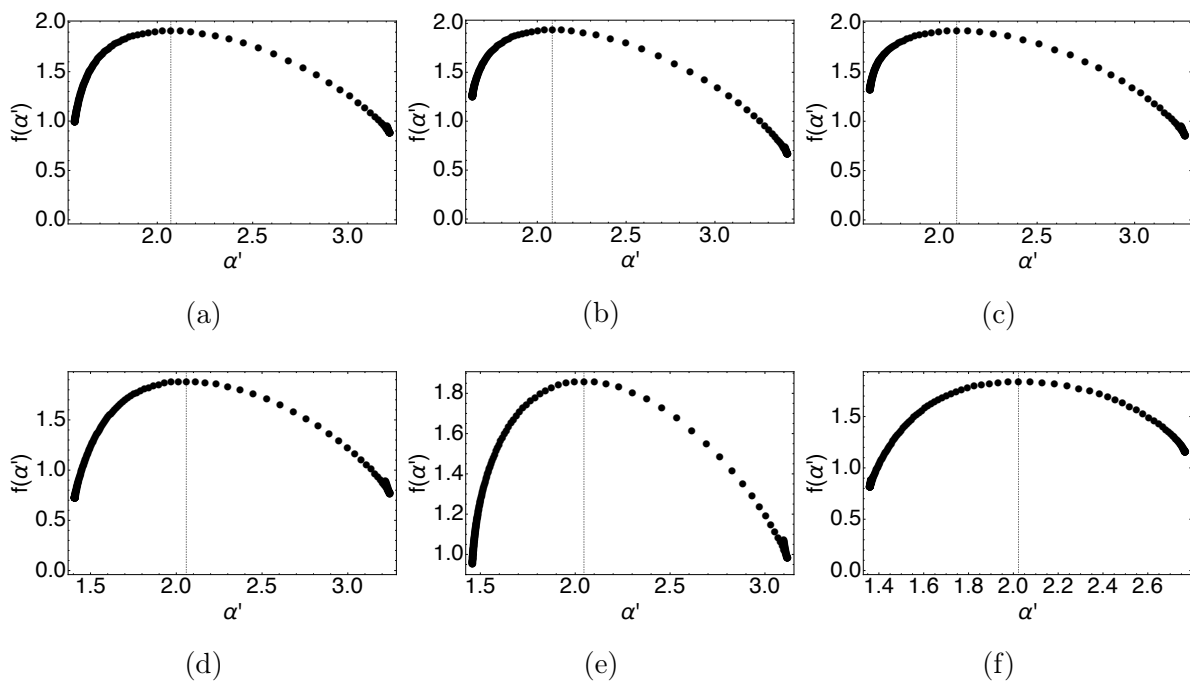


Figura 4.27: Espectro multifractal da (a) base, (b) meio e (c) topo da amostra A1 do bloco indeformado e da (d) base, (e) meio e (f) topo da amostra A2 do bloco indeformado.

Tabela 4.13: Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP01-6.

	CP01-A1			CP01-A2				
	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Média	Variância
$D_0$	1.936	1.926	1.948	1.936	1.968	1.94	1.942	$2 \times 10^{-4}$
$\Delta\alpha'$	1.39	1.33	1.37	1.39	1.41	1.43	1.38	$1 \times 10^{-3}$
$A$	0.466	0.547	0.45	0.467	0.472	0.426	0.471	$1.6 \times 10^{-3}$

Tabela 4.14: Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP02-6.

	CP02-A1			CP02-A2				
	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Média	Variância
$D_0$	1.916	1.914	1.935	1.896	1.933	1.929	1.92	$2.2 \times 10^{-4}$
$\Delta\alpha'$	1.41	1.43	1.46	1.56	1.49	1.51	1.478	$3.1 \times 10^{-3}$
$A$	0.477	0.445	0.526	0.51	0.51	0.448	0.486	$1.2 \times 10^{-3}$

Tabela 4.15: Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP03-6.

	CP03-A1			CP03-A2				
	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Média	Variância
$D_0$	1.852	1.862	1.924	1.863	1.868	1.902	1.878	$7.8 \times 10^{-4}$
$\Delta\alpha'$	1.63	1.3	1.46	1.41	1.51	1.48	1.464	$1.2 \times 10^{-2}$
$A$	0.592	0.282	0.35	0.554	0.595	0.49	0.477	$1.7 \times 10^{-2}$



Tabela 4.16: Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 da coluna CP04-6.

	CP04-A1			CP04-A2			Média	Variância
	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 1	Corte 2	Corte 3		
$D_0$	1.927	1.859	1.937	1.852	1.899	1.932	1.901	$1.3 \times 10^{-3}$
$\Delta\alpha'$	1.45	1.18	1.28	1.2	1.46	1.5	1.34	$2 \times 10^{-2}$
$A$	0.346	0.628	0.3	0.634	0.544	0.382	0.472	$2.2 \times 10^{-2}$

Tabela 4.17: Parâmetros multifractais dos espectros referentes as amostras A1 e A2 do bloco indeformado.

	Bloco-A1			Bloco-A2			Média	Variância
	Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 1	Corte 2	Corte 3		
$D_0$	1.91	1.929	1.912	1.879	1.857	1.838	1.887	$1.2 \times 10^{-3}$
$\Delta\alpha'$	1.42	1.44	1.45	1.49	1.4	1.03	1.37	$2.9 \times 10^{-2}$
$A$	0.512	0.447	0.425	0.678	0.667	1.38	0.685	$1.3 \times 10^{-1}$

Na análise multifractal das microtomografias computadorizadas, observa-se uma tendência geral de grande variedade de valores de  $\alpha'$  nos espectros multifractais das amostras, observada por um grau de multifractalidade  $\Delta\alpha' > 0$ . Tal observação mostra que diferentes dimensões fractais são necessárias para a descrição do meio, caracterizando-o como um multifractal. Isto indica que as imagens do material utilizado nos ensaios em coluna é de um sistema de alta heterogeneidade, ou seja, um sistema com alta energia interna, que passou por mudanças em sua estrutura interna durante sua formação e resultou em um arranjo heterogêneo de partículas de solo e vazios.

Tal constatação obtida na análise dos espectros multifractais vai de acordo com os ajustes encontrados pelos modelos fracionários no processo de calibração dos dados experimentais, os quais em sua maioria resultaram em índices de derivação  $\alpha$  mais próximos do limite inferior de um, o que indica dispersão anômala de partículas de contaminante, resultante da heterogeneidade dos canais de percolação do solo. A concordância de informações obtidas no ajuste dos modelos matemáticos e na análise multifractal, mostra que a melhoria encontrada pelo modelagem fracionária não foi puramente numérica ou matemática e sim está relacionada com a formação interna do solo estudado.

De maneira similar, o efeito do aumento de escala pode ser melhor entendido pela heterogeneidade do sistema apresentada na análise multifractal. Em um sistema heterogêneo, a variância na estrutura interna do sistema solo mais vazios aumenta a medida que a quantidade do material estudado aumenta, isto é, para uma partícula de contaminante que percorre por este solo, quanto maior a distancia percolada, maior é variação de canais de percolação que a mesma irá experimentar, o que por sua vez gera maior dispersão de partículas. Assim, a modelagem fracionária descreve a heterogeneidade do solo através do índice de derivação  $\alpha$  e com isso, consegue com mais precisão simular o efeito do aumento de escala.

Além disso, nota-se também a assimetria dos espectros multifractais gerados pelas imagens das amostras de solo, observada pelo grau de assimetria  $A$  menor que um. Isto indica uma distribuição assimétrica de partículas de solo em relação aos vazios, com predominância de áreas com maior concentração de partículas de solo. Apesar da assimetria de distribuição encontrada nas imagens ser representativa dos cortes transversais das amostras, a mesma remete ao parâmetro de assimetria  $\beta \approx -1$  calculado nos ajustes das curvas de chegada com o modelo fracionário proposto, indicando que o solo de fato apresenta assimetria de distribuição de vazios, porém uma análise multifractal 3D seria necessária para melhor relaciona-los.

## 5 CONCLUSÃO

O modelo de transporte de contaminantes mais comumente utilizado para simular curvas de chegada experimentais obtidas por ensaios em coluna é fundamentado na equação advectiva-dispersiva clássica de segunda ordem (*ADE*) e resolvido em Ogata e Banks (1961). A dispersão de partículas segundo a *ADE* é função de  $t^{1/2}$  e é representada por *Brownian Motion* através do limite de escala de um *random walk* com distribuição normal e variância finita. O trabalho apresentado descreve a modelagem do transporte de contaminantes segundo uma equação diferencial com índice de derivação fracionário  $\alpha$  e parâmetro de assimetria  $\beta$  no termo dispersivo (*FADE*) e sua solução simétrica apresentada em Benson (1998). O modelo fundamentado no cálculo fracionário simula a super-dispersão ou dispersão anômala de partículas, em função de  $t^{1/\alpha}$ , que é descrita pelo movimento aleatório do *Lévy Flight* e representada pelo limite de escala de um *random walk* com distribuição estável e variância infinita, resultando em maior espalhamento de partículas em relação a modelagem convencional.

É proposta uma modificação na definição fracionária da equação diferencial (*R-FADE*) a fim de melhorar o comportamento da resposta do modelo e a significância dos parâmetros calculados. Dessa forma, chega-se em uma nova solução da equação de transporte fracionária, a qual atende as condições inicial e de contorno de meio semi-infinito e inclui o parâmetro de assimetria  $\beta$ , permitindo a modelagem fracionária e assimétrica do transporte de contaminantes.

A modelagem convencional gera um coeficiente de dispersão que é dependente da escala para qual o mesmo foi calculado e falha em simular o formato sigmoidal de curvas de chegada com cauda longa (Pachepsky et al., 2000). A inclusão do cálculo fracionário visa melhorar a problemática convencional pelo uso de um operador de derivação fracionária não-local e invariante a escala.

Foram realizados ensaios em coluna em diferentes escalas para validar a nova solução proposta e comparar seu ajuste e simulação em relação aos modelos convencional e fracionário de Benson (1998). Além disso, foram feitas microtomografias computadorizadas nas amostras do solo para, através da técnica multifractal, analisar o significado ou relação física dos parâmetros fracionários adicionados a solução.

A partir dos resultados obtidos nesta tese, conclui-se que:

- A equação diferencial fundamentada na definição de derivada fracionária segundo Riesz (*R-FADE*) permite sua solução sem a presença do fator  $|\cos(\pi\alpha/2)|$  no pa-

râmetro de escala  $\gamma$ , encontrado na solução da *FADE* em Benson (1998). Dessa forma, quando o valor dentro da raiz  $\sqrt[\alpha]{D_f^*t}$  é maior que um, a solução simula o aumento da dispersão de partículas com a diminuição do índice de derivação  $\alpha$  para todo domínio de  $\alpha$ . Já quando o valor dentro da raiz  $\sqrt[\alpha]{D_f^*t}$  é menor que um, a diminuição no índice  $\alpha$  gera um decréscimo menos acentuado no parâmetro de escala  $\gamma$ . Assim, sendo este o cenário encontrado nos ensaios em coluna, a *R-FADE* ajusta valores de coeficiente de dispersão  $D_f$  mais próximos do valor do coeficiente convencional  $D_h$  em relação a *FADE*, e com isso, de mais fácil interpretação.

- A nova solução proposta para a *R-FADE* (Equação 4.16) para a condição inicial e de contorno do tipo fonte contínua de contaminação, obtida por construção a partir da análise da solução convencional de Ogata e Banks (1961), possibilita a simulação de uma dispersão anômala e assimétrica de partículas através da inclusão do parâmetro de assimetria  $\beta$ , e de fato atende a condição de contorno de meio meio-infinito, a qual melhor representa o fenômeno que ocorre durante a execução de ensaios em coluna.
- Os ajustes matemáticos, calculados através da minimização do erro do método dos mínimos quadrados  $E_{MMQ}$ , da nova solução fracionária proposta para as curvas de chegada experimentais obtidas com as colunas de 6 cm de altura, foram, para todos os casos, mais precisos que a solução fracionária de Benson (1998) e a solução convencional de Ogata e Banks (1961), respectivamente. Isto indica que de fato a dispersão de partículas de contaminantes ocorrida durante os ensaios foi de forma anômala, isto é, mais rápida que segundo a lei de Fick convencional, e assimétrica, isto é, com direção preferencial de espalhamento. Porém, para alguns casos, a diferença de ajuste entre os modelos matemáticos foi menor, o que não desvalida o uso da solução fracionária, visto que a mesma engloba a solução convencional quando  $\alpha = 2$ .
- Os valores de índice de derivação  $\alpha$  encontrados nos ajustes, mostram que quanto mais próximos do limite inferior de um, maior é a melhoria do ajuste de curva e diminuição do erro  $E_{MMQ}$ , pois mais acentuada eram as caudas dos dados experimentais e com isso, mais acelerada era a dispersão de partículas. Já para índices  $\alpha$  próximos do limite superior de dois, os modelos se tornam equivalentes e os ajustes similares. Os valores do parâmetro de assimetria  $\beta$  encontrados nos ajustes, indicam que o transporte dispersivo ocorrido nos ensaios foi altamente assimétrico no sentido contrário ao fluxo, evidenciado por valores de  $\beta$  próximos de  $-1$ . Tal fenômeno pode ser entendido pelo sentido de fluxo ascendente aplicado pelo equipamento de ensaio, indo de encontro com a posição e formação original do solo em campo.

- A análise do efeito da escala, através da simulação das curvas de chegada obtidas com as colunas de 12 cm de altura com os parâmetros dispersivos obtidos com as colunas de 6 cm de altura, indicou que a modelagem fracionária do transporte de contaminantes consegue prever com maior precisão a dispersão de partículas em escala maior. Tal conclusão é observada na Figura 4.10, pela diminuição do erro de aproximação  $E_{MMQ}$  das soluções fracionárias em relação a solução convencional, principalmente quando se observa as caudas da curva de maior escala, representando o fenômeno da dispersão hidrodinâmica.
- O ajuste das curvas de chegada dos ensaios com as colunas de 12 cm de altura, seguido da análise estatística da distribuição do aumento nos valores dos parâmetros dispersivos calculados em cada escala, mostra que a correta definição do índice de derivação  $\alpha$  e do parâmetro de assimetria  $\beta$ , representando a complexidade dos canais de percolação do solo, é capaz de simular o transporte em escalas diferentes com pouca variação no coeficiente de dispersão em relação a modelagem convencional, ou seja, diminuindo a problemática de dependência da escala do coeficiente de dispersão observada na literatura.
- Com base na análise multifractal das microtomografias computadorizadas, conclui-se que as amostras do solo estudado, em sua micro-escala, possuem alta energia interna, ou seja, são sistemas altamente heterogêneos em relação a formação de seus vazios e partículas de solo, o que vai de acordo com os parâmetros dispersivos fracionários calculados nos ajustes experimentais. Tal observação é observada pelos espectros multifractais obtidos, os quais apresentaram grande variedade de expoentes  $\alpha'$ , resultando em um grau de multifractalidade  $\Delta\alpha' > 0$ .
- Ainda mais, o grau de assimetria  $A$  encontrado na análise multifractal foi menor que um, o que representa uma distribuição assimetria de vazios em relação a partículas de solo, a qual remete a assimetria do parâmetro  $\beta$  encontrada nos ajustes matemáticos do modelo fracionário proposto.
- Finalmente, a característica física de heterogeneidade do solo observada na análise multifractal se encontra de acordo com a melhoria de ajuste alcançada com os modelos fracionários, principalmente a nova solução proposta, já que o entendimento da teoria fracionária foi observado nas imagens de microtomografia do solo.

## 5.1 Sugestões para Pesquisas Futuras

Com base nos artigos apresentados e discussões ao longo do desenvolvimento desta tese, sugere-se para continuação do tema proposto:

- 
- Realizar ensaios em coluna em diferentes escalas com maior variação de altura entre colunas, dessa forma podendo melhor analisar o efeito do aumento de escala.
  - Estudar o transporte fracionário de contaminantes orgânicos e comparar os resultados com o transporte das espécies inorgânicas.
  - Fazer ensaios com contaminantes não-reativo em relação ao material estudado, a fim de diminuir os efeitos de alta reatividade e dessorção encontrados neste trabalho.
  - Utilizar a técnica de impressões 3D para criação de um material artificial e com isso diminuir a variabilidade das propriedades do meio.
  - Continuar o desenvolvimento do modelo fracionário, com a inclusão da derivada fracionária no termo advectivo e obtenção de uma solução analítica para a condição de contorno e inicial do tipo fonte contínua.
  - Generalizar a técnica multifractal para estudar reconstruções 3D do solo, possibilitando a análise das amostras como um todo e aumentando a significância dos resultados encontrados.
  - Expandir o tratamento fracionário do transporte de contaminantes para o caso não-saturado, com a substituição da porosidade do solo pelo teor de umidade volumétrico em função da sucção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (1995). *NBR 7185: Terminologia - Rochas e solo*. Rel. téc.
- ABNT (2016a). *NBR 6458: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água*. Rel. téc.
- ABNT (2016b). *NBR 6459: Determinação do Limite de Liquidez*. Rel. téc.
- ABNT (2016c). *NBR 7180: Determinação do Limite de Plasticidade*. Rel. téc.
- ABNT (2016d). *NBR 7181: Solo - Análise granulométrica*. Rel. téc.
- ABNT (2016e). *NBR 7185: Solo - Determinação da massa específica aparente, in situ, com emprego do frasco de areia*. Rel. téc.
- Anderson, A., McBratney, A. e FitzPatrick, E. (1996). “Soil mass, surface, and spectral fractal dimensions estimated from thin section photographs”. Em: *Soil Science Society of America Journal* 60.4, pp. 962–969.
- ASTM (2009). *ASTM D2488: Standard Practice for Description and Identification of Soils (Visual)*. Rel. téc.
- Bartoli, F., Philippy, R., Doirisse, M., Niquet, S. e Dubuit, M. (1991). “Structure and self-similarity in silty and sandy soils: the fractal approach”. Em: *Journal of Soil Science* 42.2, pp. 167–185.
- Bear, J. (2012). *Hydraulics of groundwater*. Courier Corporation.
- Bear, J. e Cheng, A. H. (2010). *Modeling groundwater flow and contaminant transport*. Vol. 23. Springer Science & Business Media.
- Benson, D. A. (1998). “The Fractional Advection–Dispersion Equation: Development and Application”. Tese de doutorado. University of Nevada Reno.
- Benson, D. A., Wheatcraft, S. W. e Meerschaert, M. M. (2000). “The fractional-order governing equation of Lévy motion”. Em: *Water R. Research* 36.6, pp. 1413–1423.
- Borges, L. P. F., Moraes, R. M. de, Crestana, S. e Cavalcante, A. L. B. (2017, In press). “Geometric Features and the Fractal Nature of the Soil Analyzed by X-Ray Microtomography Image Processing”. Em: *International Journal of Geomechanics*.
- Camargo, R. F. (2009). “Calculo fracionario e aplicações”. Universidade Estadual de Campinas.
- Crawford, J. W., Ritz, K. e Young, I. M. (1993). “Quantification of fungal morphology, gaseous transport and microbial dynamics in soil: an integrated framework utilising fractal geometry”. Em: *Geoderma* 56.1-4, pp. 157–172.
- Crestana, S. (1985). *A tomografia computadorizada como um novo método para estudos da física da água no solo*. USP.

- Crestana, S., Cesareo, R. e Mascarenhas, S. (1986). “Using a computed tomography miniscanner in soil science”. Em: *Soil Science* 142.1, p. 56.
- Crestana, S., Cruvinel, P. E., Vaz, C. M. P., Cesareo, R., Mascarenhas, S. e Reichardt, K. (1992). “Calibração e uso de um tomógrafo computadorizado em ciência do solo”. Em: *Revista brasileira de ciência do solo* 16.2, pp. 161–167.
- Das, S. (2011). *Functional fractional calculus*. Springer Science & Business Media.
- de Moraes, R. M. (2013). “Transporte de contaminantes inorgânicos em solos tropicais lateríticos: abordagem com cálculo fracionário”. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília.
- de Moraes, R. M. e Cavalcante, A. L. B. (2014a). “Simulação de Ensaio em Coluna com Solos Tropicais Lateríticos: Abordagem com Cálculo Fracionário”. Em: *XVII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2014, Goiânia: UFG*. Vol. 1, pp. 1–8.
- de Moraes, R. M. e Cavalcante, A. L. B. (2014b). “Simulating Lateritic Soil Column Tests With The Space Fractional Advection-Dispersion Equation”. Em: *The Electronic Journal of Geotechnical Engineering* 19, pp. 4111–4124.
- de Moraes, R. M. e Cavalcante, A. L. B. (2015). “Using the Fractional Advection Dispersion Equation to Improve the Scale Effect in the Sampling Process of Column Tests with Lateritic Soils”. Em: *Diffusion in Solids and Liquids X*. Vol. 365. Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications, pp. 188–193.
- de Moraes, R. M., Cavalcante, A. L. B. e Crestana, S. (2014). “Uma Abordagem com Cálculo Fracionário ao Transporte de Contaminantes em Solos Tropicais Lateríticos”. Em: *Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, São Carlos*, pp. 1–6.
- de Moraes, R. M., Ozelim, L. C. S. M. e Cavalcante, A. L. B. (2017, In Press). “A Generalised Skewed Model for Fractional Advective-Dispersive Phenomena”. Em: *International Journal of Geomechanics*.
- Delleur, J. W. (2006). *The handbook of groundwater engineering*. CRC press.
- DNER (1996). *CLA-259: Classificação de solos tropicais para finalidades rodoviárias utilizando corpos-de-prova compactados em equipamento miniatura*. Rel. téc.
- Donsker, M. D. (1951). “An invariance principle for certain probability limit theorems”. Em: AMS.
- Fetter, C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology*. Vol. 500. Prentice hall New Jersey.
- Freeze, R. A. e Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Rel. téc.
- Gnedenko, B. e Kolmogorov, A. (1954). “Limit distributions for sums of independent”. Em: *Amer. J. Math.* 105, pp. 28–35.
- Gorenflo, R. e Mainardi, F. (1999). “of Lévy-Feller Diffusion by Random Walk”. Em: *Journal for Analysis and its Applications* 18.2, pp. 1–16.



- Halsey, T. C., Jensen, M. H., Kadanoff, L. P., Procaccia, I. e Shraiman, B. I. (1986). “Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets”. Em: *Physical Review A* 33.2, p. 1141.
- Harte, D. (2001). *Multifractals: theory and applications*. CRC Press.
- Hausdorff, F. (1918). “Dimension und äußeres Maß”. Em: *Mathematische Annalen* 79.1-2, pp. 157–179.
- Hentschel, H. e Procaccia, I. (1983). “The infinite number of generalized dimensions of fractals and strange attractors”. Em: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 8.3, pp. 435–444.
- Herrmann, R. (2014). *Fractional calculus: An introduction for physicists*. World Scientific.
- Huang, F. e Liu, F. (2005). “The fundamental solution of the space-time fractional advection-dispersion equation”. Em: *Journal of Applied Mathematics and Computing* 18.1, pp. 339–350.
- Huang, G., Huang, Q., Zhan, H., Chen, J., Xiong, Y. e Feng, S. (2005). “Modeling contaminant transport in homogeneous porous media with fractional advection-dispersion equation”. Em: *Science in China Series D(Earth Sciences)* 48, pp. 295–302.
- Jorge, L. A. d. C., Posadas, A. N. D., Nakamura, R., Guimarães, M. d. F., Roda, V. O. e Curmi, P. (2008). “Aplicação da Técnica Multifractal para Caracterização de Manejo de Solo.” Em: *Embrapa Instrumentação Agropecuária-Documentos (INFOTECA-E)*.
- Lasso, P. R. O., Vaz, C. M. P. e Naime, J. d. M. (2008). “Recomendações para utilização do microtomógrafo de raios-X Sky Scan 1172 em ciências agrárias e biológicas”. Em: *São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária*.
- Lawson, C. L. e Hanson, R. J. (1995). *Solving least squares problems*. SIAM.
- Liu, F., Anh, V. V., Turner, I. e Zhuang, P. (2003). “Time fractional advection-dispersion equation”. Em: *Journal of Applied Mathematics and Computing* 13.1-2, pp. 233–245.
- Macedo, A. S., Cruvinel, P. E., Torre, A., Inamasu, R., Naime, J. m., Vaz, C. M. e Crestana, S. (1997). “Tomógrafo de resolução micrométrica para estudos de solos.” Em: *Embrapa Instrumentação-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)*.
- Mandelbrot, B. B. (1983). *The fractal geometry of nature*. Vol. 173. Macmillan.
- Miller, K. S. e Ross, B. (1993). *An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations*. Wiley-Interscience.
- Nascentes, R. (2006). “Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. 2006”. Tese de doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Dep. de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- Nogami, J. S. e Villibor, D. (1994). “Identificação expedita dos grupos da classificação MCT para solos tropicais”. Em: *X Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia de Fundações, ABMS, Foz do Iguaçu, PR*. Vol. 4, pp. 1293–1300.
- Nolan, J. P. (2012). *Stable distributions*. Vol. 1177108605. ISBN.
- Ogata, A. e Banks, R. B. (1961). *A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media: fluid movement in earth materials*. US Government Printing Office.
- Oldham, K. e Spanier, J. (1974). *The fractional calculus theory and applications of differentiation and integration to arbitrary order*. Vol. 111. Elsevier.
- Oliveira, F. e Jucá, J. F. (1999). “Estudo da contaminação do subsolo da região do aterro de resíduos sólidos de Muribeca, PE”. Em: *Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental*. Vol. 4. Regeo Salvador, pp. 455–460.
- Onody, R. N., Posadas, A. N. D. e Crestana, S. (1995). “Experimental studies of the fingering phenomena in two dimensions and simulation using a modified invasion percolation model”. Em: *Journal of applied physics* 78.5, pp. 2970–2976.
- Ortigueira, M. D. (2011). *Fractional calculus for scientists and engineers*. Vol. 84. Springer Science & Business Media.
- Ozelim, L. C. S. M. (2014). “Concepção e validação de um modelo matemático-digital para o meio poroso por meio de microtomografia, autômatos celulares e impressões 3D”. Tese de doutorado. Universidade de Brasília.
- Ozelim, L. C. S. M., Cavalcante, A. L. B., Assis, A. P. e Ribeiro, L. F. M. (2013). “Analytical slope stability analysis based on statistical characterization of soil primary properties”. Em: *International Journal of Geomechanics* 15.2, p. 06014018.
- Pachepsky, Y., Yakovchenko, V., Rabenhorst, M., Pooley, C. e Sikora, L. J. (1996). “Fractal parameters of pore surfaces as derived from micromorphological data: effect of long-term management practices”. Em: *Geoderma* 74.3-4, pp. 305–319.
- Pachepsky, Y., Benson, D. A. e Rawls, W. (2000). “Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective–dispersive equation”. Em: *Soil Science Society of America Journal* 64.4, pp. 1234–1243.
- Paradisi, P., Cesari, R., Mainardi, F. e Tampieri, F. (2001). “The fractional Fick’s law for non-local transport processes”. Em: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 293.1, pp. 130–142.
- Pearson, K. (1905). “The problem of the random walk”. Em: *Nature* 72, p. 342.
- Podlubny, I. (1998). *Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications*. Vol. 198. Academic press.

- Posadas, A. N. D. (1994). “Estudo do fenômeno “fingering” em um meio poroso através de imagens e teoria da percolação por invasão”. Tese de doutorado. Ph. D. thesis, IFSC/USP, Sao Carlos, SP-Brazil, 187 pp.
- Posadas, A. N. D., Giménez, D., Bittelli, M., Vaz, C. M. e Flury, M. (2001). “Multifractal characterization of soil particle-size distributions”. Em: *Soil Science Society of America Journal* 65.5, pp. 1361–1367.
- Posadas, A. N. D., Giménez, D., Quiroz, R. e Protz, R. (2003). “Multifractal characterization of soil pore systems”. Em: *Soil Science Society of America Journal* 67.5, pp. 1361–1369.
- Posadas, A. N. D., Quiroz, R., Zorogastua, P. e León-Velarde, C. (2005). “Multifractal characterization of the spatial distribution of ulexite in a Bolivian salt flat”. Em: *International Journal of Remote Sensing* 26.3, pp. 615–627.
- Posadas, A. N. D., Quiroz, R., Crestana, S., Vaz, C., Tannus, A. et al. (2009). “Characterizing water fingering phenomena in soils using magnetic resonance imaging and multifractal theory”. Em: *Nonlinear processes in geophysics* 16.1, pp. 159–168.
- Riesz, M. (1949). “L’intégrale de Riemann-Liouville et le problème de Cauchy”. Em: *Acta mathematica* 81.1, pp. 1–222.
- Rowe, K. R. (1995). *Clayey barrier systems for waste disposal facilities*. E & FN Spon.
- Samko, S. G., Kilbas, A. A. e Marichev, O. I. (1993). “Fractional integrals and derivatives”. Em: *Theory and Applications, Gordon and Breach, Yverdon* 1993.
- Schleicher, D. (2007). “Hausdorff dimension, its properties, and its surprises”. Em: *American Mathematical Monthly* 114.6, pp. 509–528.
- Schumer, R., Benson, D. A., Meerschaert, M. M. e Wheatcraft, S. W. (2001). “Eulerian derivation of the fractional advection–dispersion equation”. Em: *Journal of Contaminant Hydrology* 48.1, pp. 69–88.
- Schumer, R., Meerschaert, M. M. e Baeumer, B. (2009). “Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface”. Em: *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* 114.F4.
- Scott, M. (2011). “Applied Stochastic Processes in science and engineering”. Em:
- Segato, L. M. e Silva, C. L. d. (2000). “Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru”. Em: *Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 27. ABES, pp. 1–9.
- Shackelford, C. D. (1993). “Contaminant transport”. Em: *Geotechnical practice for waste disposal*. Springer, pp. 33–65.
- Shen, S., Liu, F., Anh, V. e Turner, I. (2008). “The fundamental solution and numerical solution of the Riesz fractional advection–dispersion equation”. Em: *IMA Journal of Applied Mathematics* 73.6, pp. 850–872.

- Sonin, N. Y. (1869). “On differentiation with arbitrary index”. Em: *Moscow Matem. Sbornik* 6.1, pp. 1–38.
- Szczepaniak, A. e Macek, W. (2008). “Asymmetric multifractal model for solar wind intermittent turbulence”. Em: *Nonlinear Processes in Geophysics* 15.4, p. 615.
- Tarasov, V. E. (2005). “Fractional Fokker–Planck equation for fractal media”. Em: *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* 15.2, p. 023102.
- Tatom, F. B. (1995). “The relationship between fractional calculus and fractals”. Em: *Fractals* 3.01, pp. 217–229.
- Tseng, C. L. (2017). “The environment qualities evaluation of a degraded area in recuperation and the drying process of a Brazilian soil using nonconventional methods at micrometric scale”. Tese de doutorado. São Carlos School of Engineering (University of São Paulo).
- Van Genuchten, M. T. e Alves, W. J. (1982). *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*. Rel. téc. United States Department of Agriculture, Economic Research Service.
- Woldt, W. E. (1990). *Ground-water contamination control: Detection and remedial planning*. Rel. téc. Nebraska Univ., Lincoln, NE (United States).
- Zubeldia, E. H. (2013). “Uso dos autômatos celulares bidimensionais e imagens tomográficas na geração de meios porosos artificiais”. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília.
- Zubeldia, E. H., Ozelim, L. d. S. M. C., Cavalcante, A. L. B. e Crestana, S. (2015). “Cellular Automata and X-Ray Microcomputed Tomography Images for Generating Artificial Porous Media”. Em: *International Journal of Geomechanics* 16.2, p. 04015057.
- Zumofen, G., Blumen, A. e Klafter, J. (1990). “Stochastic transport and relaxation in disordered systems: CTRW-models and simulation calculations”. Em: *Journal of Luminescence* 45.1-6, pp. 327–332.