

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR DANIELA VILLA FLOR.....
MONTES REY SILVA..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 23 / 07 / 2010


.....
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Daniela Villa Flor Montes Rey Silva

**Implantação de Técnica para Determinação de
Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos
em Solos Visando a Aplicação em Simulação
Computacional de Migração de Contaminantes**

Campinas, 2010

Daniela Villa Flor Montes Rey Silva

**Implantação de Técnica para Determinação de
Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos
em Solos Visando a Aplicação em Simulação
Computacional de Migração de Contaminantes**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da
Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas, como
requisito para a obtenção do título de Doutora
em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Marcio Luiz de Souza-Santos

Campinas
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38i Silva, Daniela Villa Flor Montes Rey
Implantação de técnica para determinação de
parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em
solos visando a aplicação em simulação computacional
de migração de contaminantes / Daniela Villa Flor
Montes Rey Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Marcio Luiz de Souza-Santos.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Urânio - Minas e mineração. 2. Estimativa de
parâmetro. 3. Hidráulica. 4. Contaminantes. I. Souza-
Santos, Marcio Luiz de. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

Título em Inglês: Implementation of a technique for hydraulic and solute transport
parameters determination aiming the application in computational
simulation of contaminants migration

Palavras-chave em Inglês: Uranium - Mines and mining, Parameter estimate,
Hydraulics, Contaminants

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Sueli Yoshinaga Pereira, Miriam Gonçalves Miguel, José Flávio
Macacini, Marco Giulietti

Data da defesa: 23/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA

TESE DE DOUTORADO

**Implantação de Técnica para Determinação de
Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos
em Solos Visando a Aplicação em Simulação
Computacional de Migração de Contaminantes**

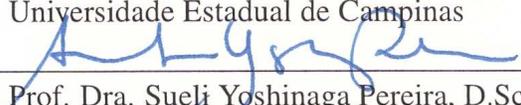
Autora: Daniela Villa Flor Montes Rey Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcio Luiz de Souza-Santos

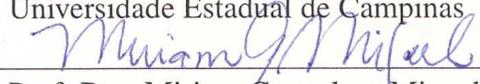
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



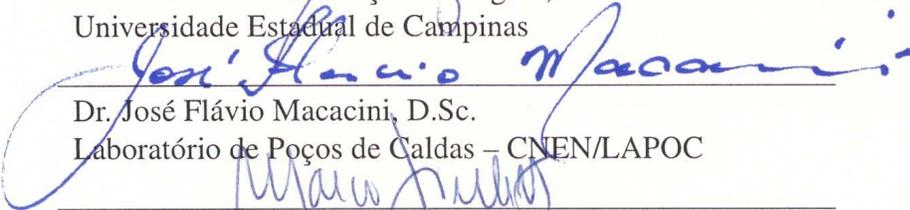
Prof. Dr. Marcio Luiz de Souza-Santos, Ph.D.
Universidade Estadual de Campinas



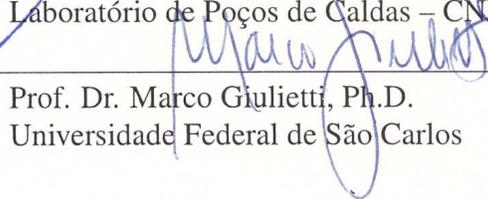
Prof. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira, D.Sc.
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dra. Miriam Gonçalves Miguel, D.Sc.
Universidade Estadual de Campinas



Dr. José Flávio Macacini, D.Sc.
Laboratório de Poços de Caldas – CNEN/LAPOC



Prof. Dr. Marco Giulietti, Ph.D.
Universidade Federal de São Carlos

Campinas, 23 de julho de 2010.

*Dedico este trabalho ao meu marido, Alexandre,
meu grande amor, amigo e parceiro de trabalho e
aos meus filhos, João Henrique e Arthur Felipe,
por encherem minha vida de razão e alegria.*

AS SEM-RAZÕES DO AMOR

(Carlos Drummond de Andrade)

Eu te amo porque te amo. Não precisas ser amante, e nem sempre sabes sê-lo.

Eu te amo porque te amo. Amor é estado de graça e com amor não se paga.

Amor é dado de graça, é semeado no vento, na cachoeira, no eclipse.

Amor foge a dicionários e a regulamentos vários.

Eu te amo porque não amo bastante ou demais a mim.

Porque amor não se troca, não se conjuga nem se ama.

Porque amor é amor a nada, feliz e forte em si mesmo.

Amor é primo da morte, e da morte vencedor,
por mais que o matem (e matam) a cada instante de amor.

O FILHO QUE EU QUERO TER

(Vinicius de Moraes / Toquinho)

É comum a gente sonhar, eu sei, quando vem o entardecer.

Pois eu também dei de sonhar um sonho lindo de morrer. Vejo um berço e nele eu me debruçar.

Com o pranto a me correr. E assim, chorando, acalantar. O filho que eu quero ter.

Dorme, meu pequenininho. Dorme que a noite já vem.

Tua mãe está muito sozinha de tanto amor que ela tem.

De repente o vejo se transformar num menino igual a mim.

Que vem correndo me beijar quando eu chegar lá de onde vim.

Um menino sempre a me perguntar um porquê que não tem fim.

Um filho a quem só queira bem e a quem só diga que sim.

Dorme, menino levado, dorme que a vida já vem.

Tua mãe está muito cansada de tanta dor que ela tem.

Quando a vida enfim me quiser levar pelo tanto que me deu.

Sentir-lhe a barba me roçar no derradeiro beijo seu.

E ao sentir também sua mão vedar meu olhar dos olhos seus.

Ouvir-lhe a voz a me embalar num acalanto de adeus. Dorme, *minha mãe*, sem cuidado.

Dorme que ao entardecer teu filho sonha acordado com o filho que ele quer ter

Agradecimentos

- Ao meu marido, Alexandre Pereira de Oliveira, por ter sido o melhor companheiro de trabalho que eu poderia ter tido. Por me dar suporte nos momentos difíceis, por me incentivar nos momentos de desânimo, por comemorar as minhas vitórias e, acima de tudo, por ter paciência e amor para fazer todas essas coisas com carinho e compreensão.
- Aos meus filhos João Henrique Rey Silva Oliveira e Arthur Felipe Rey Silva Oliveira por me darem motivos para sorrir todos os dias e por terem dividido a mamãe com o doutorado por todo esse tempo. Vocês são os melhores motivos que eu consigo imaginar para ter concluído este trabalho.
- Aos meus pais, Paulo da Silva e Elisabeth C. V. F. M. Rey Silva, por terem participado do início da minha jornada de estudante, desde os meus primeiros anos na escola, sempre me incentivando na busca por conhecimento. Por terem participado ativamente no desenvolvimento deste trabalho, ajudando a cuidar dos meus filhos para que eu pudesse me ausentar em muitos momentos. Sem vocês eu jamais teria chegado aqui.
- À minha cunhada, Verônica Pereira de Oliveira, pela incansável paciência em ouvir sobre um trabalho que não é da sua área, mas sempre com um sorriso de compreensão que me incentiva.
- Aos meus sogros, Paulo Cesar Rodrigues de Oliveira e Maria do Socorro Pereira de Oliveira, por me substituir para os meus filhos em muitos momentos.
- Ao meu orientador, Marcio L. de Souza-Santos, pela confiança, paciência, apoio e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Coordenador do Laboratório de Poços de Caldas, Dr. Antonio Luiz Quinelato, pelo incentivo para cursar o doutorado e por sugerir que o trabalho fosse fortemente experimental, assegurando o aporte de recursos financeiros para a montagem do Laboratório de Migração de Radionuclídeos, que mais tarde veio a compor o Setor de Geoquímica.

- À Chefe da Seção Técnica do Laboratório de Poços de Caldas e Pesquisadora, Dra. Heliana de Azevedo, pelo apoio, pela paciência e pelo suporte ao longo do desenvolvimento do trabalho.
- Ao Dr. Martinus Th. van Genuchten pelas idéias e discussões no início deste trabalho.
- Ao Dr. Moacir Cipriani (*in memoriam*) pelas ricas discussões no início deste trabalho.
- Ao amigo e companheiro de trabalho, Dr. Nivaldo Carlos da Silva, pelo incentivo, apoio, paciência e pelas discussões sempre muito produtivas sobre o trabalho e sobre a vida. Certamente seus conselhos permitiram que este trabalho chegasse ao fim com sucesso.
- Ao amigo e companheiro de trabalho, Dr. José Flávio Macacini, pelos auxílios sempre providenciais, principalmente nos momentos de desespero experimental.
- Aos colegas do Setor de Geoquímica do LAPOC, Luiz Henrique Macêdo, Manoel Rita Ribeiro e Inayara Rodrigues Pedrozo, pela inestimável ajuda e boa vontade na execução dos diversos experimentos realizados ao longo deste trabalho, e pelo funcionamento do Setor.
- Ao amigo e bolsista Rodrigo Paiva Barreto, pelo incansável trabalho na execução dos experimentos. Posso seguramente dizer que este trabalho jamais teria saído do papel para a bancada sem a sua ajuda.
- Ao bolsistas do Setor de Geoquímica Fábio Dechichi Gonçalves, Bruno Silveira de Carvalho, David de Paula Pereira e Gabriella Giarola Maculan, pela ajuda na execução dos experimentos.
- Ao amigo e ex-bolsista Luciano da Silva Veronesi, pela grande ajuda na pesquisa bibliográfica e pelo convívio logo no início deste trabalho.
- Ao Sr. Wilson Custódio, pela inestimável ajuda com as bases da química que foram essenciais na montagem do Laboratório de Migração de Radionuclídeos e na realização dos experimentos.
- Aos demais colegas do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), pelo convívio sempre tranqüilo e bem humorado.

Daniela V. F. M. Rey Silva

*“Tudo deveria se tornar o mais simples possível,
mas não simplificado.”*

*Albert Einstein
Físico e humanista alemão
(14 de março 1879 – 18 de abril 1955)*

Resumo

Este trabalho tem por objetivo a implantação de uma técnica para estimativa simultânea dos parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em solos, visando a aplicação em simulação computacional de migração de contaminantes. Foi selecionado um aparato experimental para a realização do experimento de transporte de soluto em colunas, assim como o código Hydrus-1D para estimativa de parâmetros através da Técnica de Levenberg-Marquardt. Para testar o método foi utilizado um solo arenoso não-reativo. Com esse material foram estimados o conteúdo de água de saturação θ_s , a condutividade hidráulica de saturação K_s e o coeficiente de dispersão D . Foram testadas quatro estratégias para a estimativa onde os parâmetros foram estimados simultaneamente e separadamente em ordens diversas. As estratégias que fazem a estimativa dos parâmetros separadamente apresentaram melhores resultados. Foi avaliada também a influência das dimensões das colunas nos resultados experimentais e nos resultados das estimativas, demonstrando que colunas de menor comprimento apresentam resultados melhores e que houve uma variação nos resultados devido à variação no diâmetro, o que está em desacordo com o modelo unidimensional utilizado. Em seguida amostras de solo da mina de urânio de Caldas foram testadas. Para este material foram estimados os mesmos parâmetros anteriores mais o coeficiente de distribuição K_d . Os valores estimados para os parâmetros com o solo da mina de urânio apresentaram pequenos desvios-padrão, caracterizando boas estimativas.

Palavras Chave: mina de urânio, aparato experimental, experimento em coluna, parâmetros hidráulicos, Hydrus-1D, estimativa de parâmetros, Levenberg-Marquardt.

Abstract

The objective of this work is to implement a technique for the simultaneous estimation of hydraulic and transport parameters of soils, aiming at the application on computational simulation of contaminant migration. An adequate experimental apparatus was selected for the solute transport experiment in small columns. The software Hydrus-1D was selected as the simulation software capable of estimating the parameters through the Levenberg-Marquardt Technique. For the implementation of the methodology a non-reactive sandy soil was used. The saturation water content θ_s , the saturation hydraulic conductivity K_s and the dispersion coefficient D were estimated for this material. Four approaches were tested, including simultaneous and sequential estimations in various orders. The sequential estimation resulted in better results. The influence of the dimensions of the columns on the experimental and estimation results was also evaluated, demonstrating that columns with smaller high results in better estimations and that the diameter variations resulted in variation of the behavior, in disagreement with the unidimensional model used. Next, soil samples extracted from de Caldas uranium mine were used for the estimation of the same parameters together with the distribution coefficient K_d . Values for the estimated parameters with the soil samples from the uranium mine showed small standard deviations, characterizing good estimations.

Key Words: uranium mine, pyrite, experimental apparatus, column experiment, hydraulic parameters, Hydrus-1D, parameter estimation, Levenberg-Marquardt.

Lista de Figuras

1.1	Esquema das fases realizadas neste trabalho.	1
1.2	Mapa esquemático da área da INB Caldas.	6
1.3	Fotografia de satélite da INB Caldas (Fonte: GoogleMaps. Modificado pela autora).	7
3.1	Desenho esquemático para experimento de transporte de soluto.	24
4.1	Desenho esquemático do equipamento de lixiviação em coluna.	41
4.2	Fotografia da coluna desmontada.	43
4.3	Fotografia do experimento de lixiviação em coluna.	45
4.4	Desenho esquemático do sistema de lavagem do solo arenoso.	49
4.5	Fotografia de satélite da INB Caldas com a localização dos pontos de coleta. (Fonte: GoogleMaps. Modificado pela autora.)	50
4.6	Fotografia da coleta de solo para determinação da densidade aparente.	52
4.7	Fotografia do enchimento da coluna.	57
4.8	Desenho esquemático do procedimento de saturação da coluna.	58
4.9	Fotografia do procedimento de saturação da coluna.	59
5.1	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 1. . . .	70
5.2	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 2. . . .	71
5.3	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 3. . . .	72
5.4	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 4. . . .	73
5.5	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 1. . . .	78
5.6	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 2. . . .	79
5.7	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 3. . . .	80
5.8	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 4. . . .	81
5.9	Resultados para o solo do Ponto A da INB Caldas.	86
5.10	Resultados para o solo do Ponto B da INB Caldas.	87

5.11	Resultados para o solo do Ponto C da INB Caldas.	88
5.12	Resultados para o solo do Ponto D da INB Caldas.	88
5.13	Resultados para o solo do Ponto E da INB Caldas.	89
A.1	Esquema de uma típica curva de retenção de água.	101

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de interesse para estudos de migração de contaminantes em solos. . .	30
4.1	Faixas de granulometria para o solo arenoso.	48
4.2	Coordenadas geodésicas e UTM dos pontos de coleta.	51
4.3	Massa de solo seca e densidade aparente para o solo nos pontos de coleta.	53
4.4	Resultado da análise granulométrica (sem defloculante) das amostras de solo da INB Caldas.	53
4.5	Resultado da análise mineralógica das amostras de solo da INB Caldas.	54
4.6	Resultado da análise química das amostras de solo da INB Caldas.	55
4.7	Parâmetros estimados para o solo arenoso e para o solo da INB Caldas.	64
4.8	Estratégias de estimativas de parâmetros utilizando o Hydrus-1D.	66
5.1	Dados dos ensaios experimentais e de estimativa realizados com solo arenoso. . .	68
5.2	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 1. . . .	75
5.3	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 2. . . .	75
5.4	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 3. . . .	76
5.5	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 4. . . .	76
5.6	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 1. . . .	83
5.7	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 2. . . .	83
5.8	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 3. . . .	84
5.9	Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 4. . . .	84
5.10	Dados dos ensaios realizados com solo da INB Caldas.	85
5.11	Parâmetros estimados para as amostras de solo da INB Caldas.	90
5.12	Parâmetros estimados para as amostras de solo da INB Caldas.	91

Lista de Símbolos, Abreviações e Siglas

Letras Latinas

Minúsculas

h	altura da coluna de líquido	[cm]
l	conectividade de poro	[adimensional]
n	índice de distribuição do tamanho de poros	[adimensional]
\vec{q}	vetor densidade de fluxo	[cm minuto ⁻¹]
t	coordenada temporal	[minutos]
x	coordenada espacial	[cm]

Maiúsculas

A	área da seção transversal da coluna	[cm ²]
C	concentração do soluto na solução	[moles dm ⁻³]
C_0	concentração do soluto na solução de deslocamento	[moles dm ⁻³]
C_e	concentração do soluto no efluente da coluna	[moles dm ⁻³]
D	coeficiente de dispersão	[cm ² minuto ⁻¹]
I	número de medidas no tempo	[-]
K	condutividade hidráulica	[cm minuto ⁻¹]
K_s	condutividade hidráulica de saturação	[cm minuto ⁻¹]
K_d	coeficiente de distribuição	[cm ⁻³ g]
L	comprimento da coluna	[cm]
M	número de posições de medida	[-]
P_j	j-ésimo parâmetro estimado	[-]
Q	vazão volumétrica de solução	[cm ³ por minuto]
R	coeficiente de retardamento	[adimensional]

S	termo de sumidouro	$[s^{-1}]$
S_{MQ}	norma dos mínimos quadrados	$[\text{moles dm}^{-3}]^2$

Negrito

C(P)	vetor de concentrações calculadas com os parâmetros estimados
P	vetor de parâmetros estimados
J	matriz de sensibilidade
Y	vetor de concentrações medidas
cov(P)	matriz de covariância dos parâmetros estimados

Letras Gregas

α	pressão de borbulhamento	$[\text{cm}^{-1}]$
β	ângulo entre a direção do fluxo e o eixo vertical	[graus]
ε	tolerância utilizada nos critérios de parada	[-]
θ	conteúdo volumétrico de água no meio poroso	$[\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}]$
θ_r	conteúdo residual de água	$[\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}]$
θ_s	conteúdo volumétrico de água no meio poroso, na condição de saturação hidráulica	$[\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}]$
μ	parâmetro de relaxação	[-]
v	velocidade média de poros	$[\text{cm minuto}^{-1}]$
ρ_b	densidade aparente do meio poroso	$[\text{g cm}^{-3}]$
σ_{P_j}	desvio-padrão do parâmetro estimado P_j	[-]
ϕ_t	potencial total da solução	[cm]

Superescritos

k	indica a iteração atual
T	indica o transposto da matriz

Abreviações

IOR	taxa intrínseca de oxidação
GOR	taxa global de oxidação
PE4	pilha de estéreis número 4
PE8	pilha de estéreis número 8

Siglas

AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INB	Indústrias Nucleares do Brasil S.A.
MCT	Ministério de Ciência & Tecnologia
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

Órgãos da Comissão Nacional de Energia Nuclear

CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
DPD	Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento da CNEN
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LAPOC	Laboratório de Poços de Caldas

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	1
1.2	Motivação	3
1.2.1	Localização da INB Caldas	5
1.2.2	Lavra e tratamento do minério	8
1.2.3	Deposição de resíduos da mineração	9
2	Revisão Bibliográfica	11
2.1	Pesquisas realizadas na INB-Caldas	11
2.2	Experimentos de transporte de soluto	15
2.3	Estimativa de parâmetros	21
3	Fundamentos Teóricos	23
3.1	Descrição dos experimentos de transporte de soluto	23
3.2	Equacionamento para o experimento de transporte de soluto	25
3.2.1	Movimento da água em meios porosos	25
3.2.2	Transporte de soluto em meios porosos	28
3.3	Estimativa de parâmetros pelo método de Levenberg-Marquardt	30
3.3.1	Método de solução	31
3.3.2	Análise estatística	37
3.3.3	Projeto ótimo do experimento	38
4	Materiais e Métodos	40
4.1	Experimento de transporte de soluto	41
4.1.1	Aparato experimental	41
4.1.2	Materiais de estudo	45
4.1.2.1	Solo arenoso	48

4.1.2.2	Solo da INB Caldas	49
4.1.3	Realização do experimento	55
4.2	Estimativa de parâmetros	62
4.2.1	Características do Hydrus-1D	62
4.2.2	Estimativas propostas	63
5	Resultados e Discussões	67
5.1	Resultados experimentais e de estimativa para solo arenoso	67
5.2	Resultados experimentais e de estimativa para o solo da INB Caldas	85
6	Conclusões e Sugestões	92
6.1	Conclusões	92
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	94
	Referências Bibliográficas	95
A	Definição dos Parâmetros Hidráulicos e de Transporte	100

Capítulo 1

Introdução

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi a implantação de uma técnica para estimativa de parâmetros hidráulicos de solos e de transporte de solutos em solos através de um procedimento experimental associado ao uso de ferramentas computacionais. A Figura 1.1 apresenta um esquema onde as fases executadas neste trabalho podem ser melhor compreendidas.

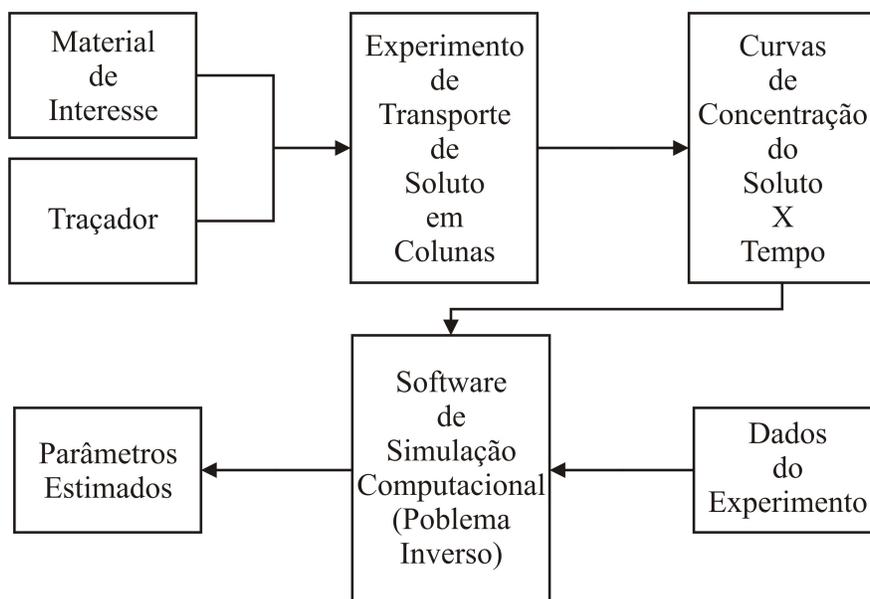


Figura 1.1: Esquema das fases realizadas neste trabalho.

Alguns parâmetros de interesse do equacionamento relacionado ao movimento de água no solo são: o conteúdo residual de água no solo (θ_r), o conteúdo de saturação hidráulica (θ_s), o parâmetro empírico pressão de borbulhamento (α), o parâmetro empírico índice de distribuição do tamanho de poros (n), a condutividade hidráulica de saturação (K_s) e a conectividade de poro (l). Com relação ao equacionamento do movimento do soluto no solo podem ser destacados: o coeficiente de dispersão (D) e o coeficiente de distribuição (K_d). Uma descrição mais detalhada de cada um deles pode ser vista no Apêndice A.

Os parâmetros estimados através da técnica implantada neste trabalho serão utilizados na investigação do fenômeno de infiltração de solutos em solos através de simulação computacional. Os solutos em questão podem ser substâncias químicas estáveis ou radioativas que em contato com aquíferos utilizados para aplicações de consumo humano podem representar risco à saúde da população. Outra aplicação deste estudo é a utilização dos solos estudados como cobertura ou como barreira impermeabilizante em situações onde a infiltração de água em materiais depositados representa um problema ambiental. Nesses casos a água em contato com o material liberaria deste último substâncias químicas ou radioativas que, novamente, em contato com aquíferos podem representar risco à saúde humana.

O local escolhido como objeto de estudo deste trabalho foi a mineração de urânio desativada localizada no Planalto de Poços de Caldas conhecida como INB Caldas (Indústrias Nucleares do Brasil – Caldas) ¹. Essa mineração apresenta diversos locais com problemas relativos à contaminação de águas decorrentes da deposição de resíduos da mineração. Nesses pontos podem ocorrer infiltrações da água contaminada com substâncias químicas e radioativas no solo e essa água poderá eventualmente atingir reservatórios de águas subterrâneas.

É no estudo de possíveis impactos de contaminação em águas subterrâneas que este trabalho de pesquisa contribui no desenvolvimento do conhecimento. A determinação de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto para amostras de solos coletadas em pontos de possível infiltração de contaminantes na INB Caldas permite que trabalhos de simulação para esses locais sejam realizados. Esses resultados serão utilizados como ferramentas de auxílio para a tomada de decisão relacionada à ações de prevenção e de remediação de áreas contaminadas.

Este texto foi organizado tendo como objetivo o melhor entendimento por parte do leitor do trabalho que foi desenvolvido. Para isso o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica das principais áreas de conhecimento envolvidas no trabalho. No Capítulo 3 estão detalhados os aspectos teóricos relacionados ao procedimento experimental utilizado e à ferramenta de estimativa de parâmetros aplicada. O Capítulo 4 detalha o aparato experimental e o procedimento experi-

¹Antigo Complexo Mínero-industrial do Planalto de Poços de Caldas – CIPC.

mental utilizados, assim como os materiais testados e características do código computacional de simulação selecionado. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos juntamente com as discussões pertinentes. Finalmente o Capítulo 6 mostra as conclusões do trabalho, as discussões e sugestões para trabalhos futuros.

A seguir, na Seção 1.2 a motivação deste trabalho, juntamente com alguns detalhes referentes ao local selecionado como objeto de estudo são apresentados.

1.2 Motivação

A principal motivação deste trabalho foi o desafio de ordem ambiental que os profissionais da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) têm enfrentado na orientação e no controle das atividades de empresas responsáveis pela mineração de materiais convencionais (que podem conter materiais radioativos associados) e da empresa encarregada da extração de minérios nucleares no Brasil que, após processamento, são utilizados como combustível nas usinas Angra I e Angra II.

Na realização deste trabalho de controle existe uma questão que precisa ser respondida para que possíveis problemas ambientais possam ser evitados: o destino que deve ser dado aos resíduos decorrentes das atividades de mineração e do processamento dos minérios. É importante notar que, tanto em mineradoras convencionais quanto na mineração de materiais nucleares (materiais que tem por finalidade a geração de energia em reatores nucleares, mais especificamente, urânio e tório), estes resíduos podem conter elevadas quantidades de elementos estáveis e radioativos que podem eventualmente oferecer risco à saúde da população e ao meio ambiente. Vale observar ainda que a deposição desses resíduos de mineração podem representar riscos quando realizada sem que cuidados com questões como preparação do solo sejam consideradas.

Neste contexto é importante ressaltar que a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é uma autarquia federal vinculada ao Ministério de Ciência e Tecnologia que possui como missão “Garantir o uso seguro e pacífico da energia nuclear, desenvolver e disponibilizar tecnologias nucleares e correlatas, visando o bem estar da população”. Sendo assim, na qualidade de órgão responsável pelo planejamento, orientação, supervisão e fiscalização, a CNEN tem o dever de *estabelecer normas e regulamentos em radioproteção² e segurança nuclear*.

Com o intuito de auxiliar a elaboração de normas e regulamentos necessários para o processo de controle, os pesquisadores da CNEN, em conjunto com colaboradores de outras instituições nacionais e internacionais, vêm concentrando esforços no estudo dos comportamentos físicos e

²Radioproteção: conjunto de medidas que visam proteger o ser humano e seus descendentes, assim como o meio ambiente, contra possíveis efeitos indesejados causados pela radiação ionizante.

químicos relacionados à deposição de resíduos em locais não preparados previamente e expostos a intempéries. Até o momento muito já foi realizado, não apenas pelos pesquisadores da CNEN e das instituições brasileiras, mas também por grupos de pesquisa em outras partes do mundo que enfrentam o mesmo tipo de desafio. O Laboratório de Poços de Caldas (CNEN/LAPOC), que é uma unidade da Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento (DPD) da CNEN e possui enorme interesse em participar destes trabalhos. Por este motivo, a Coordenação do LAPOC deu total e irrestrito suporte ao desenvolvimento deste trabalho, seja no sentido de aporte de recursos financeiros, seja na disponibilização da grande estrutura laboratorial já existente. Não deixando de lado, é claro, o tempo de trabalho liberado para que esta pesquisa pudesse ser desenvolvida.

O Brasil conta atualmente com duas usinas que utilizam *combustível nuclear*³ para a geração de energia elétrica. Essas usinas precisam ser abastecidas periodicamente e para que isso seja possível as Indústrias Nucleares do Brasil (INB) são responsáveis pelo chamado Ciclo do Combustível Nuclear, que é composto por uma série de instalações responsáveis pela mineração do minério de urânio e seu posterior beneficiamento até a obtenção de pastilhas compostas por UO_2 .

A lavra e o tratamento do minério de urânio são feitos em instalações de mineração localizadas em áreas previamente identificadas como ricas nesse radionuclídeo. No país existem duas instalações deste tipo: (a) a primeira mineração de urânio do país, que está localizada no Planalto de Poços de Caldas e encontra-se atualmente desativada; (b) e uma segunda instalação em operação que fica no sudoeste do estado da Bahia, no município de Caetitê, e que tem seu prazo de operação previsto para aproximadamente duas décadas. Essas instalações são classificadas como nucleares e, como tal, passam por controle por parte da CNEN no que diz respeito à segurança nuclear e pelo IBAMA para questões ambientais. Entretanto, como foi ressaltado anteriormente, as indústrias mineradoras de uma forma geral enfrentam problemas decorrentes dos depósitos de resíduos e isso também ocorre em mineradoras de urânio.

A INB Caldas era constituída durante seu período de operação por: (a) uma mina a céu aberto e suas áreas de pilhas de estéreis; (b) instalações de tratamento físico de minério e usina de tratamento químico para extração de urânio por processo hidrometalúrgico; (c) bacia de rejeitos; (d) e instalações de utilidades e administrativas, destacando-se uma fábrica de ácido sulfúrico (CIPRIANI, 2002). Essa unidade foi utilizada para lavra de minério de urânio por aproximadamente 10 anos, tendo sido desativada para fins de mineração e processamento em meados da década de 1990. Em um futuro próximo a INB Caldas deverá passar por um processo de remediação das áreas contaminadas e posterior fechamento da instalação. Nesse processo de remediação algumas áreas poderão ser retornadas para uso irrestrito da população e outras poderão ser liberadas com restrição ou nem

³Combustível nuclear é um elemento metálico composto por varetas que contém pastilhas de UO_2 (dióxido de urânio) feitas com urânio enriquecido.

mesmo serão liberadas.

Com o objetivo de facilitar o entendimento sobre os desafios que serão enfrentados no processo de remediação são apresentadas a seguir algumas informações relevantes sobre a instalação (CIPRIANI, 2002).

1.2.1 Localização da INB Caldas

A INB Caldas está situada no Planalto de Poços de Caldas, região sudoeste do estado de Minas Gerais, município de Caldas, no local denominado Campo do Cercado. A instalação está a uma distância máxima de 30 km das cidades de Andradas, Águas da Prata, Caldas, Ibitiura de Minas e Poços de Caldas. A altitude da região varia entre 1300 e 1600 m e o clima é caracterizado como tropical de altitude, com uma estação de alta pluviosidade e temperaturas amenas (de outubro a março) e outra caracterizada por forte estiagem e temperaturas baixas (de abril a setembro). O índice pluviométrico médio é de 2000 mm/ano.

A INB Caldas fica situada em uma zona afetada pelos processos de reativação vulcânica ocorridos durante a colocação do maciço. A efetiva atuação dos processos de alteração hidrotermal sobre a litologia⁴ local promoveu uma acentuada concentração de minérios metálicos, minérios de urânio e molibdênio, além de forte enriquecimento potássico. Além disso, a instalação está localizada sobre o divisor de águas de duas bacias: a bacia do ribeirão das Antas e a bacia do rio Verde. Águas de ambas as bacias são utilizadas para a irrigação agrícola e para a criação de gado. As águas do ribeirão das Antas fluem do reservatório construído para o suprimento da instalação (que recebe águas dos córregos do Cercado, Pitangueiras, das Antas, Cachoeirinha e Aterrado) até a represa Bortolan, na área urbana de Poços de Caldas. O ribeirão Soberbo e seu afluente, o córrego da Consulta, são vertentes da bacia do rio Verde que estão na área da instalação. A Figura 1.2 apresenta um mapa esquemático da área da INB Caldas onde são indicados os principais pontos da instalação, assim como os principais rios e reservatórios de água da região. A Figura 1.3 apresenta uma fotografia de satélite e onde é possível ver a área da instalação e as suas características hidrográficas.

A área requerida para o empreendimento foi de 3.193 ha dos quais 1.800 ha são de propriedade da INB. A área construída da unidade industrial é de 30 mil m² e a área da barragem de rejeitos é de 23 hectares – dados de Cipriani (2002).

⁴O termo litologia refere-se ao tipo de rocha. Consiste na descrição de rochas em afloramento ou amostra de mão, com base em várias características tais como a cor, textura, estrutura, composição mineralógica ou granulometria.

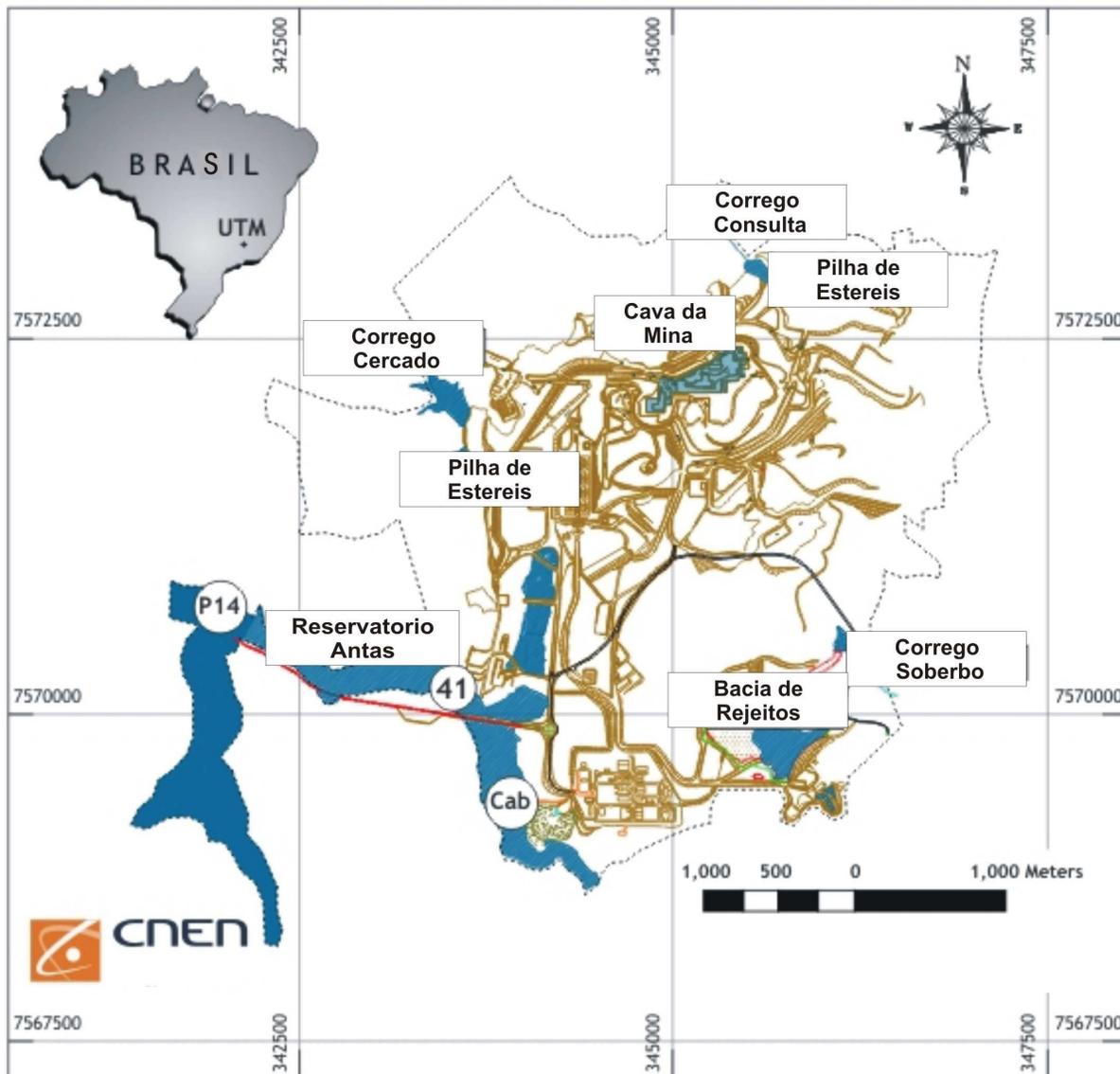


Figura 1.2: Mapa esquemático da área da INB Caldas.

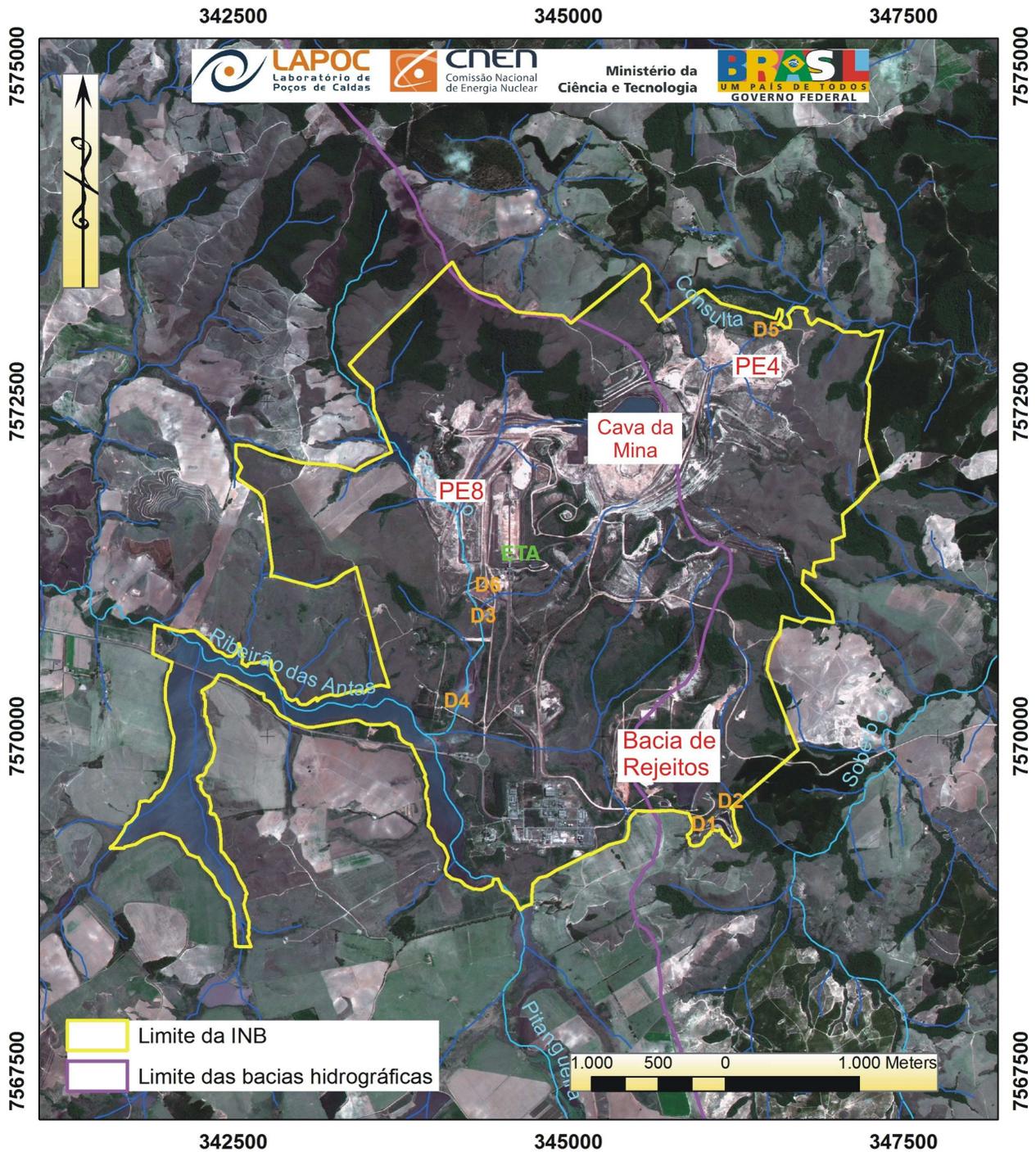


Figura 1.3: Fotografia de satélite da INB Caldas (Fonte: GoogleMaps. Modificado pela autora).

1.2.2 Lavra e tratamento do minério

A mineralização do urânio foi dividida em três corpos distintos denominados operacionalmente corpos A, B e E. Os corpos A e B possuíam impregnações de pirita, fluorita, minerais de urânio, molibdênio e zircônio. Os teores médios de urânio nos corpos A, B e E eram de 660 ppm, 680 ppm e 1000 ppm de U, respectivamente.

A lavra foi feita a céu aberto e o minério lavrado era estocado no pátio de alimentação do britador primário. O material estéril (com teor de urânio abaixo do teor de corte, que era de 170 ppm de U) era encaminhado até o local previsto para sua deposição e deposto em pilhas também a céu aberto, chamadas de pilhas de estéreis de mineração⁵. O minério alimentava o britador primário, que reduzia a granulometria a 25 cm, e era estocados em 8 pilhas classificadas de acordo com o teor de urânio solúvel⁶. A seguir uma mistura com o teor de urânio médio necessário para processamento era submetido a uma britagem secundária e depois passava por um moinho de barras.

O tratamento químico do minério era feito por lixiviação⁷ usando como solvente o ácido sulfúrico. Após a lixiviação era feita a separação sólido-líquido por filtração. Nesta etapa o resíduo era lavado com água para recuperação máxima do urânio que tinha sido dissolvido e depois era repolpado e transferido para a estação de tratamento de rejeitos sólidos da usina. A lixívia era submetida a processos de clarificação para retirada das lamas finas e depois oxidada com clorato de sódio. As lamas produzidas no clarificador eram também transferidas para a estação de tratamento de rejeitos sólidos da usina.

A concentração do urânio era feita por extração por solventes usando-se baterias de misturadores e decantadores, seguida de precipitação de um concentrado de diuranato de amônio (DUA), conhecido internacionalmente como *yellow cake*, devido a sua intensa coloração amarelada. Finalmente o material era secado e embalado em tambores metálicos. O refinado aquoso da extração por solventes e a água da precipitação do DUA, contendo traços de urânio, eram enviados para a

⁵Segundo Cipriani (2002) o termo pilha de estéreis, ou popularmente bota-fora é usado indistintamente para o rejeito sólido da mina, para o material de decapagem, para as pilhas e para o local onde estas pilhas estão depositadas.

⁶Ainda segundo Cipriani (2002), o conceito de urânio solúvel usado para o empreendimento é uma das dificuldades decorrentes do pouco conhecimento do minério na época do projeto, que levaram a uma baixa produtividade. De acordo com esse conceito, somente seria utilizado na usina minério que apresentasse uma solubilidade de urânio superior a 170 ppm de U, teor mínimo calculado com base numa avaliação econômica do processo. Esse conceito foi desenvolvido após o início da operação porque grande parte do urânio dos corpos A e B estava no retículo cristalino do mineral de zircônio e não era acessível ao ácido usado para sua solubilização. Como resultado, foram descartados nas pilhas de estéreis e bacia de rejeitos quantidades de urânio maiores do que as previstas no projeto. Na prática, isso significou processar um minério com teor menor que o previsto.

⁷Lixiviação é o processo de extração de uma substância de um sólido através da sua dissolução em um líquido. É um termo utilizado em vários campos da ciência como na geologia, nas ciências do solo, na metalurgia e na química.

estação de tratamento de rejeitos líquidos da usina.

A mina tinha sido projetada para tratar 2.500 toneladas/dia de minério, totalizando cerca de 700 mil toneladas/ano de minério com teor de urânio solúvel equivalente a 680 ppm de U, com produção prevista de 650 toneladas/ano de DUA (aproximadamente 425 toneladas de U por ano). Em um total de 11 anos de operação efetiva foram tratados aproximadamente 2,09 milhões de toneladas de minério e produzidos um total de 1.030 toneladas de urânio. Isto corresponde a aproximadamente 3 anos de operação na capacidade instalada. É estimado que a usina, além dos dias previstos para manutenção, ficou parada em 73% do tempo de operação. Vale observar que os custos da implantação do empreendimento totalizaram US\$ 230 milhões, contabilizados em 1982 (ano de início do funcionamento), distribuídos entre obras civis e decapagem da mina (US\$ 120 milhões) e construção da usina (US\$ 110 milhões).

1.2.3 Deposição de resíduos da mineração

Como dito anteriormente, os estéreis foram depositados em locais destinados às pilhas de estéreis. Os pontos principais, sob o ponto de vista ambiental, são a pilha de estéreis 4 (PE4) e a pilha de estéreis 8 (PE8). A PE4 ocupa uma área de 56,9 hectares e contém 12,4 milhões de metros cúbicos de estéril proveniente da atividade de decapagem e da triagem do corpo B, com altura de talude de 90 metros. A PE8 ocupa uma área de 64,4 hectares e contém 15,0 milhões de metros cúbicos de estéril também proveniente da decapagem e da triagem dos corpos A e E. Note-se que uma parte do material de decapagem foi utilizado na construção de plataformas, vias de acesso e aterros.

Foram desenvolvidos estudos sobre a estabilidade das pilhas de estéreis e sobre a fundação nas áreas de deposição, que indicaram não haver quaisquer problemas que viessem promover instabilidades e rupturas no aterro. No entanto, os PE4 e PE8 foram depositados sobre o vale e o leito do córrego do Consulta e sobre o córrego do Cercado, respectivamente. Segundo Franklin (2007) foi realizado um trabalho de impermeabilização do PE4 onde o fundo do vale do Córrego do Consulta antes da deposição da PE4 foi preparado com a construção de drenos profundos. Trata-se de um procedimento usual realizado para impedir a ascensão da água no interior da pilha, além de evitar o contato dessa água com os estéreis e a conseqüente geração da drenagem ácida⁸. Esse procedimento pode provocar instabilidade geotécnica. Esses drenos foram constituídos de matações de rochas estéreis recobertos com material de transição (rochas estéreis com granulometria fina) e

⁸Fenômeno que acontece quando há o contato de água e oxigênio com sulfeto de ferro (FeS_2), também conhecido como pirita. Neste fenômeno acontece a liberação de enxofre que juntamente com a água e o oxigênio irá formar ácido sulfúrico.

argilas, impermeabilizando a base da pilha.

Neste ponto um problema importante deve ser levantado: as duas pilhas de estéreis em questão, PE4 e PE8 são constituídas por minérios com baixo teor de urânio, mas que contém o mineral FeS_2 em sua formação. A pirita é o sulfeto mais comumente responsável pela ocorrência de drenagens ácidas, pois a reação de oxidação desse sulfeto acontece quando o mesmo é exposto ao contato com o oxigênio, com a umidade e com agentes biológicos. A água infiltrando no material piritoso dissolve o ácido sulfúrico e os compostos metálicos resultantes do processo de oxidação, dando origem às altas concentrações de metais e sulfatos características das drenagens ácidas (FRANKLIN, 2007).

Para remediar os efeitos observados, os leitos dos córregos do Consulta e do Cercado foram desviados e foram construídas bacias para captação das águas de drenagem ácida do PE4 e do PE8. As águas provenientes do PE4 são bombeadas para a cava da mina e as do PE8 para a estação de tratamento. Nessa estação é feito o tratamento das águas ácidas para sua neutralização, precipitação de radionuclídeos e metais pesados e para a decantação de sólidos em suspensão. Nesse processo é produzido diuranato de cálcio (DUCA) que é deposto na cava da mina. A grande quantidade de DUCA é uma das principais dificuldades do gerenciamento de rejeitos da instalação.

Durante o período de operação da instalação, o rejeito sólido da lixiviação e as lamas do clarificador eram tratados e depositados na bacia de rejeitos, assim como os resíduos produzidos no tratamento dos rejeitos líquidos. Na bacia de rejeitos o material sólido era decantado, ficando retido. Como na lixiviação a pirita é apenas parcialmente oxidada, o rejeito sólido desse mineral quando depositado na bacia de rejeitos acaba produzindo ácido sulfúrico, responsável pela acidificação das águas. Para correção desse problema é adicionada cal na bacia de rejeitos.

A área reservada para a mina foi de 200 hectares, tendo sido previsto que a área da cava da mina no término da vida útil da instalação seria de 100 hectares. Inicialmente foi prevista escavação da ordem de 85 milhões de metros cúbicos para produzir 5100 toneladas de urânio. Em 1983 foi feita uma reavaliação da jazida e o projeto de lavra foi redefinido, prevendo-se uma redução da escavação para aproximadamente 58 milhões de metros cúbicos. O teor de corte da mina foi definido em 170 ppm (partes por milhão) de urânio solúvel e todo material lavrado com teor inferior a isso foi considerado como estéril, vindo a constituir o rejeito sólido da mina.

Vale ressaltar que todos os efluentes originários tanto das pilhas de estéreis quanto da bacia de rejeitos que são liberados nos córregos da região são controlados pela CNEN. Dessa forma garantido-se que as concentrações dos contaminantes radioativos estão dentro das normas estipuladas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Algumas áreas de pesquisa que são de grande relevância para o desenvolvimento deste trabalho podem ser destacadas. Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica de trabalhos coletados para o embasamento teórico deste trabalho, em cada uma das áreas do conhecimento consideradas relevantes.

2.1 Pesquisas realizadas na INB-Caldas

A INB Caldas continua é assunto de estudo de diversos grupos de pesquisa. Alguns pesquisadores dedicaram grande parte dos seus trabalhos ao estudo dessa instalação. A seguir são apresentados alguns desses trabalhos sobre a instalação e sobre a região onde está localizada.

Fernandes et al. (1995) realizaram um estudo de compilação e tratamento estatístico dos dados de monitoração fornecidos pela INB e obtidos pela CNEN entre os anos 1982 e 1992, tendo como objetivo a identificação dos pontos que poderiam ser caracterizados como fontes de poluentes radioativos e estáveis para o meio ambiente. Em suas conclusões os autores informam que os resultados obtidos indicam que a bacia de rejeitos é a fonte mais importante de Mn e SO_4^{2-} para o ambiente. Por outro lado, Al, Fe e U estão tipicamente associados com a drenagem ácida das pilhas de estéreis. Os autores concluem ainda que os métodos adotados pelo operador para o controle da emissão de poluentes parecem ser adequados, apesar de representarem um problema permanente e assunto que será de grande importância para o trabalho de remediação da instalação.

Num trabalho posterior, Fernandes et al. (1996) descreveram os processos geoquímicos que governam a mobilização de metais pesados e de radionuclídeos na bacia de rejeitos da INB Caldas, utilizando os dados de monitoração ambiental fornecidos pelo operador. A partir de cálculos de dose, foi avaliado um possível impacto ambiental após o fechamento da instalação, assumindo

a ausência de medidas de remediação da área. Após a análise dos resultados de avaliação de dose, os autores concluem que ações permanentes de remediação terão de ser adotadas na fase de descomissionamento da instalação.

Fernandes (1997) tratou do fechamento de uma unidade de mineração e beneficiamento de urânio, tomando como estudo de caso a INB Caldas. Inicialmente, o trabalho avaliou os mecanismos responsáveis pela mobilização dos poluentes radioativos e não-radioativos a partir das principais fontes de poluentes para o meio ambiente, no caso as pilhas de estéreis de mineração e a bacia de rejeitos. Em seguida, foram quantificados os impactos resultantes das emissões de poluentes para o meio ambiente em cenários futuros e foram estabelecidas estratégias de remediação levando-se em consideração a redução do risco e custos das medidas remediadoras.

No que diz respeito às pilhas de estéreis, o autor estimou que o solo possui uma taxa intrínseca de oxidação (ou taxa de consumo do oxigênio no material da pilha nas condições que se aplicam àquele material) da ordem de $10^{-9} \text{ kg(O}_2\text{) m}^{-3}\text{s}^{-1}$, implicando na duração do processo por um prazo superior a 500 anos. Nesse caso, o autor concluiu que o recobrimento das pilhas com uma camada de 1 metro de solo que apresentasse coeficiente de difusão ao O_2 no material de $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ seria a estratégia de remediação mais adequada.

Para o cálculo da taxa intrínseca de oxidação, o autor discutiu o conceito de diferentes modelos, aplicando o que julgou melhor a partir de algumas hipóteses. De um modo geral, para calcular a taxa intrínseca de oxidação, os modelos levam em conta fatores como temperatura e concentração de oxigênio e pirita no interior da pilha, juntamente com condições de contorno apropriadas. É importante notar que o trabalho se baseou em dados oriundos das drenagens na base da pilha de estéreis 4 e experimentos realizados em laboratório, visto que não se dispunha de informações a respeito da distribuição de temperatura e concentração de oxigênio no interior da pilha do PE4.

O autor salienta que é importante levar em consideração que a água de infiltração coletada na base da pilha é útil para se estimar as cargas de contaminantes, mas não suficiente para descrever os processos de geração de contaminantes dentro da pilha. Dessa forma, fica clara a falta de informações reais sobre teores de elementos químicos dentro da pilha, assim como dos parâmetros que governam os processos de transporte de água, soluto e gases no interior da mesma.

Apesar de apresentar alguns dados conclusivos bastante objetivos, o autor elenca uma série de questionamentos, entre os quais um deles direcionado para a necessidade de se conhecer a distribuição da pirita no interior da pilha e para a necessidade de se conhecer os mecanismos geoquímicos envolvidos na mobilização e no transporte de metais e radionuclídeos pelas drenagens.

No intuito de conhecer a distribuição de pirita e da taxa intrínseca de oxidação no interior da pilha, o autor executa um experimento de lixiviação em coluna, com três colunas montadas

com diferentes amostras de material do PE4. Inicialmente foram montadas duas colunas e em função dos resultados obtidos, mais uma. A aeração foi mantida através de um compressor de ar e a irrigação foi mantida com água destilada na mesma proporção daquela registrada pelo índice pluviométrico do local. Nas duas primeiras colunas foram acompanhados o pH e a condutividade, além das concentrações de ferro, urânio e sulfato nas drenagens. Na terceira coluna, foram também acompanhadas as concentrações de manganês, alumínio, rádio-226 e chumbo-210.

Nas sugestões para trabalhos futuros, o autor afirma que face aos custos envolvidos nos programas de remediação da área, visando o seu fechamento, é razoável que seja feito um refinamento das estimativas apresentadas. Dentre diversas áreas que necessitam de maior desenvolvimento, o autor salienta a elaboração de modelos satisfatórios de fluxo de água através das pilhas de estéril.

Bonotto (1998) realizou uma investigação descrevendo a natureza e extensão das interações num sistema aberto consistindo de água subterrânea e perfil de alteração desenvolvido no depósito de tório e terras raras situado no Morro do Ferro, no Planalto de Poços de Caldas. O autor avaliou a mobilidade dos radionuclídeos no ambiente oxidante superficial a partir de dados químicos e das razões de atividade entre os isótopos de urânio, tório e rádio em amostras de testemunhos de sondagem e de águas subterrâneas.

Fernandes, Franklin e Veiga (1998) apresentam um estudo voltado para mecanismos geoquímicos envolvidos na mobilização de radionuclídeos em pilhas do PE4 decorrentes do fenômeno de drenagem ácida. É apresentada também uma avaliação dos impactos radiológicos causados por estes radionuclídeos. Vale observar que nesse trabalho os autores consideram a ação de águas decorrentes de intempéries, não sendo considerados fatores relativos às águas subterrâneas. Foram utilizados dados de análise de coletas de água na bacia de contenção Nestor Figueiredo (BNF) e dados de volume de chuva fornecidos pela INB e obtidos pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria da CNEN (IRD), além de resultados obtidos em um experimento de lixiviação em coluna. São calculadas a taxa global de oxidação (GOR) e a taxa intrínseca de oxidação (IOR) do PE4 a partir de algumas suposições relativas à procedência da água de drenagem do PE4 e à valores de parâmetros tais como o coeficiente de difusão do material. De forma geral, esse trabalho afirma que a contaminação por urânio seria o maior problema ambiental relativo ao PE4 e sugere que esse radionuclídeo seja recuperado da água coletada através de um processo com resina de troca iônica. No entanto, os autores ressaltam nas conclusões que fatores como a presença de Al, Mn e o baixo valor de pH sugerem que deverá ser realizado um tratamento permanente dos efluentes do PE4.

O trabalho de Veiga, Amaral e Fernandes (1998) apresentou uma avaliação do risco à saúde humana em virtude de contaminantes radioativos e não-radioativos no ambiente de águas superficiais a jusante da INB Caldas. Foram considerados dois grupos críticos hipotéticos e os caminhos de

exposição incluem o uso da água do rio para ingestão, nado, irrigação de culturas e dessedentação de gado. A análise conduzida apontou que os contaminantes não-radioativos (manganês e fluoreto juntamente com o urânio, devido à sua toxicidade química) despertam mais preocupação do que os radioativos. Dessa maneira, os resultados indicaram que apesar do fato de que nesse tipo de instalação a atenção seja voltada para riscos radiológicos, os contaminantes estáveis ou não-radioativos podem ser a maior preocupação.

Fernandes e Franklin (2001) propõem um trabalho onde três diferentes técnicas são aplicadas para a determinação da taxa intrínseca de oxidação (IOR) do material do PE4. As técnicas escolhidas são: (i) cálculo do balanço de massa; (ii) experimento de lixiviação em coluna; e (iii) modelo geoquímico. Considerações similares às feitas no trabalho comentado anteriormente (FERNANDES; FRANKLIN; VEIGA, 1998) foram utilizadas também neste. Como resultados foram obtidos valores de IOR através de cada uma das técnicas propostas e foi concluído que estes valores apresentavam uma concordância com relação às suas ordens de grandeza. Nas conclusões é afirmado ainda que o fenômeno de oxidação da pirita é um processo lento e de longo prazo, sendo necessário portanto que medidas de remediação com relação à redução da difusão de oxigênio e da permeabilidade da água na pilha devem ser adotadas.

Cipriani (2002) apresenta uma discussão complexa dos fatores envolvidos no estudo do impacto de minas de urânio no meio ambiente. Para isso, o autor faz um apanhado das características da indústria de mineração de urânio, da legislação relacionada e do gerenciamento de rejeitos e fechamento de minas e usinas de urânio em diversos países do mundo, como Austrália, Canadá, EUA e França, apresentando ainda dados relativos ao Brasil. Cipriani (2002) mostra ainda dados da INB Caldas como eventos históricos, geologia, lavra e tratamento do minério, gerenciamento do rejeito, monitoração, pesquisas relacionadas à proteção ambiental e impactos sociais. Em suas conclusões o autor apresenta uma lista de sugestões de ações e estratégias para o fechamento definitivo da instalação.

Leoni, Almeida e Fernandes (2004) apresentaram um método de simulação computacional para avaliação do desempenho geotécnico de coberturas para a remediação da bacia de rejeitos de INB Caldas. Para investigar o método proposto, foram obtidos da literatura três sistemas de cobertura final hipotéticos e os processos levaram em conta fluxo hidráulico saturado e não-saturado, além da exalação de radônio para a atmosfera.

Em outro trabalho, Bonotto (2005) fez uma modelagem de isótopos de urânio em aquíferos da cidade de Poços de Caldas, de duas maneiras: estimando o tempo de residência do urânio na água subterrânea pelas variações na razão de atividade entre os isótopos urânio-234 e urânio-238; e pelo conteúdo de urânio nas águas subterrâneas da cidade.

Franklin et al. (2007) apresentam a aplicação de dois modelos numéricos (HYDRUS-2D e STEADQL-v4) para simular o escoamento de água e os processos geoquímicos relevantes no PE4. Para a implementação dos modelos foi apresentada uma caracterização física do PE4, realizada através de medições locais, que inclui um modelo conceitual da pilha indicando a existência de uma camada saturada (lençol d'água) de aproximadamente 10 m, fato confirmado pela pequena variação no volume de água efluente da pilha. Os autores concluem que para uma simulação satisfatória do escoamento da água dentro do PE4 é preciso levar em consideração o escoamento preferencial e que os resultados obtidos levaram a um valor super-estimado para o nível da camada saturada provavelmente devido à condição de contorno aplicada para o contorno inferior. Ainda segundo os autores, a modelagem geoquímica apresentou resultados satisfatórios quando comparados aos valores reais obtidos através de análises.

2.2 Experimentos de transporte de soluto

Diversos trabalhos são encontrados na literatura fazendo referência à utilização e experimentos de transporte de soluto associados ao uso de códigos de simulação computacional para a modelagem dos fenômenos envolvidos no processo. A seguir são apresentados alguns desses trabalhos, além de algumas referências que apresentam resultados de estimativa das propriedades hidráulicas do material e dos parâmetros de transporte de solutos.

Em seu trabalho de 1984 Van Genuchten e Parker (1984) estudaram as condições de contorno em experimentos de transporte de solutos em colunas de solo pequenas. É apresentada a equação de transporte unidimensional transiente adequada com uma condição inicial e em seguida são definidos diferentes casos de estudo. Foram considerados casos supondo meio semi-infinito e finito, com variações nas condições de entrada e saída da coluna. Os autores concluem fazendo recomendações de que tipo de condição de contorno utilizar para cada tipo de experimento conduzido.

Wierenga e van Genuchten (1989) conduziram experimentos de transporte de solutos em condição de não-saturação, usando algumas colunas pequenas (30 cm de comprimento) e uma grande (6 m de comprimento), preenchidas com o mesmo tipo de solo arenoso. Cloreto e trítio foram usados como traçadores para o movimento da água. As amostras da solução efluente foram coletadas em função do tempo para as colunas pequenas e em função do tempo e da profundidade na coluna grande. Os dados foram comparados com soluções da equação clássica de convecção-dispersão de dois parâmetros e também com soluções de um modelo de transporte mais elaborado que usa quatro parâmetros e assume que uma fração da água está imóvel. O objetivo principal do trabalho foi avaliar de que modo os parâmetros obtidos através de experimentos nas colunas

pequenas podem ser aplicados à coluna grande preenchida com o mesmo material. A utilidade desse trabalho vem do fato de que de uma forma geral experimentos de laboratório são conduzidos em colunas pequenas e os parâmetros obtidos são posteriormente aplicados às condições de campo.

Eriksson, Gupta e Destouni (1997) fizeram uma análise comparativa de experimentos com traçador conduzidos em laboratório e campo com o objetivo de investigar mecanismos de transporte com fluxo preferencial em estereis de uma mina de carvão da Suécia. Os testes com traçador foram realizados em colunas de laboratório e lisímetros de campo e as condições experimentais incluíram tanto fluxo saturado quanto não-saturado, variando desde o forte transiente até quase o regime permanente. Para simular o transporte os autores utilizaram um modelo baseado na equação de advecção-dispersão. Os objetivos foram investigar a possível ocorrência de fluxo preferencial e o comportamento no transporte de dois traçadores diferentes sob as condições geoquímicas encontradas nos estereis da mina.

Diversos trabalhos fazem uso de experimentos em coluna para estudar aspectos de lixiviação e migração de contaminantes em diferentes meios, com objetivos variados. Por exemplo, no trabalho de Anderson et al. (2000), material das camadas de uma cava de mina foi colocado em colunas e lixiviado com água de chuva artificial. Foram montados dois conjuntos de colunas e foi modificado o pH da água de um conjunto para outro. As lixívias foram analisadas para determinar pH, condutividade e concentração de ânions e metais. Num outro conjunto de experimentos, uma solução contendo cobre, manganês e zinco foi adicionada à colunas de material de camadas selecionadas da cava para determinar sua capacidade de se comportar como adsorvedor desses componentes.

Barnett et al. (2000) realizaram um trabalho de investigação da adsorção e transporte de urânio em meio de subsuperfície natural e heterogêneo, visando melhorar o entendimento e a capacidade preditiva do transporte de urânio em três locais dos EUA, num esforço de melhor caracterizar o risco de migração do contaminante e avaliar potenciais cenários de remediação. Os três locais selecionados apresentam histórico de deposição de rejeitos de urânio e de contaminação de subsuperfície. Mais especificamente, os objetivos do trabalho foram: (a) medir a adsorção de urânio em materiais de subsuperfície desses locais possuindo diferentes propriedades físicas, químicas e mineralógicas; (b) medir o efeito da concentração de urânio e do pH ao longo da adsorção; (c) e medir e modelar o transporte de urânio em colunas montadas com os materiais de estudo. Para esse fim, os autores realizaram tanto experimentos de batelada quanto experimentos em coluna, comparando-os entre si em termos de capacidade de adsorção de urânio. Nos experimentos de transporte foram utilizadas colunas de vidro de 1 cm de diâmetro preenchidas com 2 g de material compactado numa altura de 1,7 cm. A modelagem do transporte foi realizada nos dados de efluente das colunas através de um modelo multirreações. Um resultado muito importante desse

trabalho é o fato de que curvas de concentração ao longo do tempo baseadas nos experimentos em batelada não foram compatíveis com as curvas obtidas nas colunas, ou seja, existiu uma diferença notável de adsorção de urânio entre os experimentos de batelada e coluna, sendo que nas colunas a adsorção foi muito maior. Visto isso, os autores tecem diversas considerações para tentar explicar e quantificar os motivos que geram esta diferença.

Choo e Yanful (2000) investigaram a infiltração vertical de água através de várias camadas de solo, utilizando métodos analíticos, numéricos e de laboratório. A primeira parte do trabalho é dedicada a comparação de resultados de simulações entre soluções analíticas previamente publicadas e soluções numéricas obtidas com um código computacional de simulação comercial baseado em elementos finitos. Para isso foram usados dois casos-teste: transporte transiente de água em solo homogêneo (uma camada) e transporte permanente de água em solo multicamadas. Os resultados das soluções analíticas concordaram com aqueles obtidos a partir do código computacional. Esse código computacional é então utilizado para simular a drenagem de água em colunas de laboratório preenchidas com solos multicamadas sob condições de evaporação e não-*evaporação* na superfície. Dentre outras conclusões, os autores afirmam que o uso de um modelo que contempla puramente a fase líquida para simular movimento de água em solos reais, onde a evaporação tende a ser significativa, provavelmente irá levar a resultados não condizentes com a realidade.

Kamra et al. (2001) conduziram estudos de migração e lixiviação de brometo (além de dois pesticidas) em 24 colunas pequenas de solo de 5,7 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento, sob condição de não-saturação com fluxo em regime permanente. Cada coluna continha uma amostra de solo não-perturbado. As amostras foram coletadas de dois locais que diferiam na estrutura e no conteúdo de carbono orgânico do solo. As curvas de concentração ao longo do tempo obtidas indicaram a presença de fluxo preferencial. Sendo assim, as curvas do brometo dos dois locais foram analisadas com a equação de convecção-dispersão e com um modelo de não-equilíbrio de duas regiões móvel-imóvel. Os parâmetros de transporte desses modelos e para cada curva de concentração foram determinados tanto pelo programa de ajuste de curva CXTFIT quanto pelo método do momento do tempo. Os autores concluem que de um modo geral as curvas de concentração foram melhor reproduzidas com os parâmetros obtidos a partir do CXTFIT, se comparadas às obtidas com o método do momento.

Wehrer e Totsche (2003) analisaram a aplicabilidade de experimentos em coluna para a identificação de condições de não-equilíbrio através de simulação numérica. Os resultados mostraram que a situação de não-equilíbrio pode ser detectada apenas numa pequena faixa de condições, sendo que o mais freqüente é que o não-equilíbrio permaneça não-detectado em virtude de condições experimentais desfavoráveis. No trabalho, os autores sugerem duas técnicas para permitir uma

melhor detecção de possíveis processos de não-equilíbrio: interrupções de fluxo e modulação da velocidade do fluxo, sendo que a eficiência das interrupções de fluxo depende sensivelmente das condições experimentais, tais como momento da interrupção e a velocidade imposta.

Höhener e Surbeck (2004) estudaram experimentalmente e teoricamente o uso do gás nobre radioativo radônio-222 como um traçador de contaminação da zona não-saturada por líquidos não-aquosos. Foi desenvolvido um modelo de transporte reativo analítico unidimensional, incluindo a produção de radônio-222, difusão na fase gasosa, particionamento e decaimento radioativo. Os perfis do gás no solo foram previstos para perfis arenosos homogêneos e heterogêneos onde a contaminação por líquidos não-aquosos estava restrita às camadas em profundidades selecionadas. Os autores realizaram também um experimento com um lisímetro externo preenchido com areia não-saturada e contaminada com o mesmo tipo de líquido numa certa profundidade.

Yang et al. (2004) apresentam os detalhes de um aparato de coluna de solo de grande escala, os procedimentos para a construção da coluna de solo e o desempenho do aparato que possibilita estudos de infiltração mais abrangentes, ao invés de servir para descrever apenas um estudo ou fenômeno particular de infiltração. Usando o aparato, é possível medir todas as variáveis (pressões, conteúdos de água e fluxos de entrada e saída) do processo de infiltração instantaneamente e automaticamente e todas as condições de contorno podem ser controladas. Os autores descrevem os principais itens que compõem o aparato e informam que o sistema funcionou apropriadamente, sugerindo que o comportamento da infiltração de qualquer configuração de solo (simples, dupla e multicamadas) pode ser estudado usando o aparato para diferentes taxas de infiltração.

Bonetto et al. (2005) fizeram um trabalho para determinar a quantidade de urânio retido em colunas de solo de 30 centímetros de altura. Nas colunas foi plantada a espécie *Agropyron elongatum* e a irrigação foi feita com água proveniente da cava de uma mina de urânio localizada na província de Mendoza, na Argentina. O experimento durou 6 semanas e os resultados mostraram que a passagem através das colunas reteve mais de 99% da massa total de urânio contida na água de irrigação. O crescimento das plantas reduziu o volume dos efluentes de 30 a 65% através de evapotranspiração, o que por outro lado provocou um aumento das concentrações de urânio nestes efluentes, mas reduziu a descarga total de urânio das colunas. Os autores concluem que embora os resultados indicassem que a passagem da água através de uma matriz de solo é uma medida muito eficiente para limpar águas contaminadas por urânio, não é aceitável que este método seja aplicado fora de sistemas que funcionem estritamente em circuito fechado, a menos que os limites estabelecidos para urânio sejam atingidos.

Qafoku et al. (2005) conduziram experimentos em coluna para investigar a cinética de desorção e sorção de urânio num sedimento arenoso de Hanford, nos EUA. Uma solução livre de

urânio foi usada para estudar a desorção deste contaminante em colunas onde diferentes taxas de infiltração foram aplicadas. A sorção do urânio foi posteriormente estudada usando diferentes concentrações de urânio na solução lixiviante. Os autores afirmam que foram observados fortes efeitos cinéticos tanto na sorção quanto na desorção. Foi aplicado um modelo para descrever os dados de efluente e para permitir comparações entre a taxa de desorção e a taxa de sorção, sendo que os dados mostraram que a desorção é o processo mais lento.

Carroll et al. (2006) discutem os resultados de um trabalho de pesquisa realizado com colunas de solo não perturbado para avaliar a habilidade de diferentes tipos de solo na tarefa de tratar e dispor um efluente tratado primariamente. Para classificar os vários tipos de solo com base nas suas características físicas e químicas e também para identificar mudanças relativas em cada tipo de solo após um extenso período de aplicação do efluente, foi utilizada uma metodologia estatística.

Chen et al. (2006) estudaram o transporte de um hidrocarboneto em colunas de solo artificialmente contaminado, determinando as curvas de concentração ao longo do tempo. Em seguida utilizaram um experimento de batelada auxiliar para determinar os fatores de retardamento e aplicaram um modelo de convecção-dispersão para ajustar as curvas. Por último, fizeram a estimativa dos parâmetros físicos e hidráulicos. Os autores discutiram os resultados comparando as curvas de concentração observadas nos experimentos de coluna e obtidas pelo ajuste do modelo.

Gabaldón, Marzal e Alvarez-Hornos (2006) avaliaram o uso potencial de um solo orgânico como um absorvedor de cádmio de baixo custo. A remoção do cádmio foi estudada através de experimentos em batelada e de experimentos em coluna. Os experimentos em batelada foram executados para avaliar a cinética do processo e o equilíbrio da remoção numa larga faixa de pH. Depois, seis experimentos em coluna foram executados com diferentes fluxos e diferentes concentrações da solução injetada na coluna. As curvas de concentração do traçador no efluente da coluna ao longo do tempo mostraram maior retenção do traçador do que era esperado a partir dos experimentos em batelada. Através de um modelo de convecção-dispersão, os autores puderam modelar com sucesso o fenômeno que ocorreu nas colunas. Por último, os autores reverteram o processo, regenerando as colunas através da eluição do cádmio. Foi concluído que o material poderia ser utilizado como um eficiente absorvedor de baixo custo para tratamento de águas contendo metais pesados.

Landry, Dousset e Andreux (2006) utilizaram lisímetros para avaliar a percolação de dois herbicidas em quatro tipos de solo, sob condições externas, ao longo de um ano. A partir das medidas de concentração de cada herbicida nos efluentes dos lisímetros, os autores puderam determinar qual deles era mais crítico em termos de contaminação potencial da água subterrânea.

Ligero et al. (2006) estudaram a difusão de rádio-226 e potássio-40 em uma bateria de co-

lunas controladas de laboratório, preenchidas com sedimentos, em seguida avaliando seus respectivos coeficientes efetivos de difusão em um meio sedimentar similar. Uma evolução temporal decrescente foi observada pelos autores, associada à fixação progressiva dos radionuclídeos pelos minerais argilosos do sedimento, acompanhada por uma tendência constante. Os autores determinaram a ordem de grandeza temporal da fixação dos radionuclídeos pelo sedimento e os resultados mostraram que a fixação progressiva do potássio-40 pelos minerais argilosos dos sedimentos é mais lenta se comparada à do rádio-226.

Mattson et al. (2006) desenvolveram uma sonda flexível para medida do conteúdo de água em experimentos em coluna com solos não-saturados, a partir de uma sonda disponível comercialmente. Basicamente foi feita uma modificação na sonda comercial, substituindo o eletrodo rígido por outro flexível que pode ser montado no interior da coluna de solo. Dessa forma, foi possível minimizar as dificuldades para compactar o solo, assim como os erros aleatórios potenciais associados aos caminhos preferenciais de água e soluto normalmente proporcionados pela instalação de eletrodos rígidos nos experimentos em coluna. Através de testes de laboratório, os autores demonstraram que a nova sonda tem sensibilidade compatível com aquela das sondas comerciais.

Mon, Flury e Harsh (2006) examinaram a sorção de quatro corantes em um solo arenoso utilizando técnicas de batelada e de coluna. Após os experimentos de batelada, as isotermas de sorção foram analisadas através de um modelo. Em seguida foram realizados experimentos em colunas sob condição de não-saturação hidráulica, utilizando os corantes como traçadores. Os resultados mostraram boa concordância com aqueles dos estudos em batelada, exceto para pequenas concentrações dos corantes, onde os dados das colunas apresentaram a tendência de superestimar a sorção dos corantes.

Yang, Rahardjo e Leong (2006) apresentam resultados de testes de laboratório que consistiram na infiltração vertical em duas colunas de solos compostos por duas camadas, sendo um solo mais fino colocado sobre um solo mais grosso. A coluna estava sujeita à situação de chuva simulada na entrada e pressão constante na saída. Os principais objetivos do trabalho foram avaliar o efeito da intensidade e da duração da chuva, além de obter evidências experimentais da redistribuição da água no solo e da histerese. Nos resultados, os autores mostraram que a intensidade da chuva teve grande influência na infiltração na camada de solo fino, porém teve pouco efeito na camada de solo grosso devido à grande diferença de permeabilidade entre as duas camadas.

2.3 Estimativa de parâmetros

Além dos trabalhos que apresentaram resultados de experimentos em coluna, é interessante apontar algumas referências que apresentam resultados de estimativa de parâmetros, não só através do Método de Levenberg-Marquardt, mas também através de outras metodologias. Vale observar que a literatura dispõe de poucos trabalhos sobre esse assunto e a maioria deles é muito recente, indicando que esta é uma nova área de pesquisa.

Inoue et al. (2000) estimaram parâmetros hidráulicos e de transporte de um determinado solo, utilizando o Método de Levenberg-Marquardt combinado com o código Hydrus-1D. Note-se que na época da realização deste trabalho, o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros ainda não estava implementado no Hydrus-1D. As estimativas foram feitas a partir de medidas de pressão, condutividade elétrica e fluxo no efluente de uma coluna de 30 cm de altura e 5 cm de diâmetro interno, em experimentos de infiltração. Os autores afirmaram que os parâmetros estimados apresentaram boa correspondência com aqueles medidos independentemente. Concluíram que a informação contida na condutividade elétrica aparente (que integra informações sobre tanto o fluxo de água quanto o transporte do soluto) mostrou-se útil para a estimativa simultânea dos parâmetros hidráulicos do solo e dos parâmetros de transporte do soluto.

Abbasi, Feyen e van Genuchten (2004) calibraram e validaram experimentalmente um modelo numérico de fluxo e transporte bidimensional (Hydrus-2D) usando dados de experimentos de irrigação em longas canaletas. O processo de estimativa foi realizado através do Método de Levenberg-Marquardt combinado com o código Hydrus-2D, sendo que os autores utilizaram duas metodologias para estimar os parâmetros hidráulicos e os parâmetros de transporte de soluto. Primeiro foram estimados simultaneamente a condutividade hidráulica de saturação e os parâmetros de transporte de soluto. Depois foi usado um método sequencial em duas etapas para estimar primeiro os parâmetros hidráulicos do solo (conteúdo de água de saturação, o parâmetro n no modelo de retenção de água no solo proposto por van Genuchten (1980) a condutividade hidráulica de saturação) e em seguida estimar os parâmetros de transporte de soluto. Os autores analisam os resultados de vários processos de estimativa distintos utilizando os dois métodos, afirmando por fim que ambos processos de estimativa produziram relativamente pouca concordância entre as concentrações medidas e estimadas.

Massoudieh, Mathew e Ginn (2008) aplicaram um algoritmo genético para a estimativa dos parâmetros de transporte de um soluto reativo em experimentos de coluna e batelada envolvendo um meio poroso saturado. Da mesma maneira que o Método de Levenberg-Marquardt, o algoritmo genético implementado pelos autores tem o objetivo de minimizar a soma de diferenças quadráticas entre dados de concentrações de soluto medidas e estimadas associadas com o efluente da coluna.

Os autores mostram que uma larga faixa de parâmetros do algoritmo genético podem levar à convergência para estimativas apropriadas. Concluem que o uso do algoritmo genético para estimar dados de experimentos em coluna e batelada é promissor.

Catania e Paladino (2009) construíram e testaram um modelo de decisão iterativo para localizar as posições de um número fixo de pontos de amostragem num experimento em coluna de solo, com o objetivo de obter uma estimativa ótima de parâmetros, minimizando a incerteza dos parâmetros e o custo geral da campanha experimental. Partindo da estimativa inicial de pontos escolhidos, um algoritmo genético consegue encontrar os melhores pontos capazes de minimizar uma aproximação de primeira ordem da matriz de covariância dos parâmetros. As estimativas dos parâmetros são atualizadas segundo um esquema Bayesiano, usando tão somente as observações coletadas após uma rodada anterior da minimização. O processo iterativo é interrompido quando o critério de convergência baseado nos valores dos parâmetros é atingido. Os autores discutem e ilustram o modelo de simulação e otimização proposto para o projeto da rede de amostragem e o algoritmo genético usado para resolver o problema. Devido ao alto custo da experimentação, os autores testam a metodologia proposta, avaliando seu desempenho em diferentes condições em uma coluna de solo simulada. Os resultados mostram que, para as condições experimentais testadas, a metodologia proposta demonstra que há uma configuração ótima de pontos de amostragem, resultando num procedimento robusto e estável.

Tang et al. (2009) investigam metodologias para melhorar a concordância entre medidas de concentração do efluente em experimentos de coluna e previsões de modelo, no sentido de reduzir as incertezas dos parâmetros estimados através do modelo de convecção-dispersão, considerando tanto equilíbrio quanto não-equilíbrio químico. Para o modelo de equilíbrio químico, os autores mostram que os erros de medida, a presença de água imóvel e outros mecanismos podem ocasionar a discrepância entre as predições do modelo e as observações experimentais, visto que o modelo é sensível ao conteúdo de água; esta discrepância pode ser superada através da calibração do conteúdo de água efetivo. Para o modelo de não-equilíbrio químico, a estimativa simultânea de múltiplos solutos com um número reduzido de parâmetros (por exemplo assumindo que a dispersividade e a fração de água móvel como sendo idênticas para diferentes solutos) pode reduzir a incerteza na estimativa dos parâmetros e melhor identificar e quantificar os processos de não-equilíbrio. No trabalho, os autores melhoraram a confiabilidade da interpretação dos dados através da quantificação das incertezas associadas ao experimento, considerando processos de transporte alternativos.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos

Antes de apresentar os detalhes do trabalho que foi desenvolvido é interessante compreender melhor o que são experimentos de transporte de soluto e quais as bases teóricas que fundamentam os fenômenos observados neste tipo de experimento. Para isso, a Seção 3.1 descreve as características gerais de experimentos de transporte de soluto. Em seguida a Seção 3.2 apresenta o equacionamento relacionado ao transporte de água em meios porosos e ao transporte de soluto em meios porosos. E finalmente a Seção 3.3 apresenta as bases teóricas referentes à técnica de estimativa de parâmetros através do Método de Levenberg-Marquardt.

3.1 Descrição dos experimentos de transporte de soluto

Experimentos de transporte de soluto são normalmente realizados utilizando-se colunas pequenas, em escala de bancada, que são preenchidas com o material que deseja-se estudar. Para que o transporte de um determinado soluto no material de estudo seja observado, a coluna deve ser inicialmente conectada a um reservatório contendo uma solução com concentração de soluto igual a zero, chamada *solução residente*. Em um determinado momento, a conexão de entrada da coluna deve ser trocada para um segundo reservatório contendo uma solução cuja concentração de soluto conhecida (C_0), chamada de *solução de deslocamento*. Após o momento de troca de soluções, o soluto será injetado na coluna e transportado pelo solo, eventualmente sendo observado no efluente da coluna, que deve ser monitorado durante todo o experimento para a determinação da concentração de soluto no efluente (C_e). A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado deste tipo de experimento (SKAGGS; LEIJ, 2002).

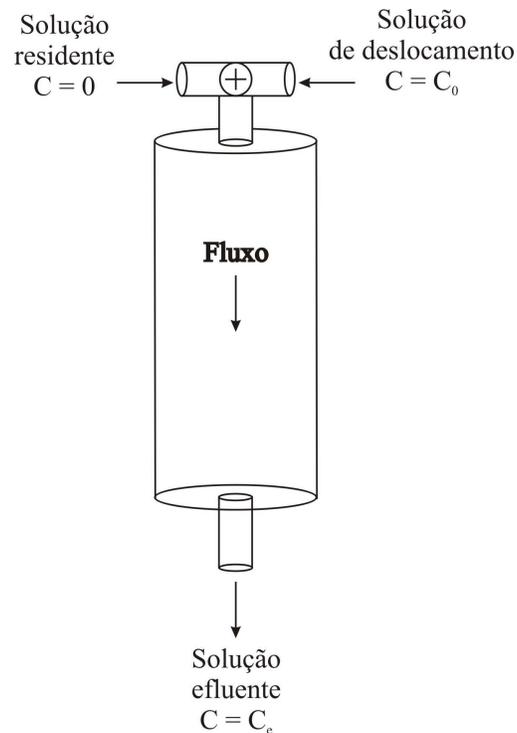


Figura 3.1: Desenho esquemático experimento de transporte de soluto.

Experimentos de transporte de soluto podem ser realizados em (a) colunas saturadas, quando a solução residente ocupa todos os interstícios não preenchidos por solo, ou em (b) colunas não-saturadas, quando existe além da água, ar nos interstícios não preenchidos por solo. As duas condições são observadas em situações de campo, sendo portanto interessante o estudo de ambas. Além disso, os parâmetros obtidos em situações de saturação são considerados uma aproximação inicial bastante aceitável para estudos de contaminação de solos não-saturados. Vale observar que a realização de experimentos não-saturados requer um aparato experimental mais complexo, uma vez que o efluente não sai espontaneamente da coluna, mas é preciso aplicar uma pressão manométrica negativa para que isso ocorra.

Outro aspecto a ser considerado é que experimentos de transporte de soluto podem se classificados em (a) perturbados e (b) não-perturbados. Nos experimentos perturbados o material utilizado é manipulado antes de ser acondicionado uniformemente na coluna. Normalmente a montagem da coluna é feita após a moagem e o peneiramento do material coletado em campo, utilizando-se a densidade aparente ρ_b (*dry bulk density*) também observada no campo. Os experimentos não-perturbados acontecem quando o material é coletado diretamente na coluna que será utilizada no experimento. Vale observar que experimentos perturbados não reproduzem fielmente a situação de

campo, mas são mais simples de serem controlados para efeitos comparativos. Já experimentos não-perturbados permitem que os efeitos das condições reais de campo sejam observados.

3.2 Equacionamento para o experimento de transporte de soluto

Partindo da definição de experimentos de transporte de solutos apresentada na Seção 3.1, pode-se passar agora para a descrição das bases teóricas relacionadas ao experimento descrito, iniciando-se com o equacionamento relativo ao movimento da água em meios porosos e passando-se em seguida para o equacionamento relativo ao transporte de solutos em meios porosos saturados e não-saturados.

3.2.1 Movimento da água em meios porosos

As equações apresentadas a seguir para descrever o movimento da água em meios porosos podem ser encontradas em Libardi (2005). Para facilitar a leitura, apenas as equações principais serão mostradas aqui. Inicialmente, o autor descreve duas equações muito importantes que quantificam o movimento da solução no solo sob condição isotérmica: a equação de Darcy, para meios porosos saturados, e a equação de Darcy-Buckingham, para meios porosos saturados e não-saturados. A equação de Darcy é dada na forma apresentada pela Equação 3.1.

$$Q = K A \frac{h_1 - h_2}{L} \quad (3.1)$$

onde Q é a vazão volumétrica, A é a área da seção transversal da coluna, $(h_1 - h_2)$ é a diferença entre as cargas hidráulicas que atuam nas extremidades da coluna e K é uma constante de proporcionalidade chamada de *condutividade hidráulica*. A condutividade hidráulica K é uma propriedade do meio poroso que traduz a rapidez com que determinado líquido atravessa esse meio.

Uma forma matematicamente mais geral da equação de Darcy é dada pela Equação (3.2).

$$\vec{q}_x = -K \frac{\partial \phi_t}{\partial x} \hat{i} \quad (3.2)$$

onde \vec{q}_x é o vetor densidade de fluxo, com módulo igual a Q/A e ϕ_t é o potencial total da solução. O

gradiente desse potencial representa a força que atua na unidade de massa (ou volume) de solução fazendo-a mover. Na Equação (3.2), o sinal negativo indica que o vetor fluxo e o vetor gradiente do potencial total possuem sentidos opostos.

A equação de Darcy foi desenvolvida para quantificar o movimento de um líquido que em um meio poroso saturado. Entretanto, outra condição muito encontrada em diversos meios porosos é aquela em que os poros são preenchidos não só por líquido, mas também por ar, que é a condição de não-saturação. A equação que quantifica o movimento da solução em meios porosos não-saturados foi inicialmente proposta por Buckingham. Depois, Richards generalizou esta equação, que assumiu a forma apresentada na Equação (3.3).

$$\vec{q} = -K(\theta) \vec{\nabla} \phi_t \quad (3.3)$$

onde $K(\theta)$ é a função condutividade hidráulica que depende do conteúdo volumétrico de água no meio poroso θ . O conteúdo volumétrico de água θ é definido como a fração do volume de uma amostra do meio poroso ocupada pela água, num determinado instante. Ou seja, é a razão entre o volume de água na coluna e o volume da coluna. Se o meio poroso estiver completamente seco, θ é igual a zero. Se o meio poroso estiver saturado hidráulicamente, θ assumirá o valor máximo, chamado de conteúdo de água de saturação θ_s .

A Equação (3.3) é conhecida como equação de Darcy-Buckingham, sendo válida apenas para meios porosos isotrópicos¹ com relação a $K(\theta)$. Com respeito à abrangência da equação de Darcy-Buckingham, é importante observar que esta equação não considera a influência do fluxo de calor nem do fluxo de ar ou qualquer outro fluxo da solução. Ao se utilizar esta equação, está implícito que só o gradiente do potencial total da solução é relevante.

Após apresentar as equações básicas que descrevem o movimento de uma solução em um meio poroso saturado (equação de Darcy) e não-saturado (equação de Darcy-Buckingham) em condições de equilíbrio dinâmico (regime permanente), Libardi (2005) apresenta a dedução formal da equação da continuidade para a solução no meio poroso. Considerando um elemento de volume infinitesimal, esta equação tem a forma apresentada na Equação (3.4).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} \quad (3.4)$$

¹A isotropia é a propriedade que caracteriza as substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas independentemente da direção considerada.

A equação de Darcy-Buckingham [Equação (3.3)] substituída na equação da continuidade [Equação (3.4)], fornece

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot [K(\theta) \vec{\nabla} \phi_t] \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) é conhecida como equação de Richards e é a equação diferencial parcial que rege o movimento da solução em meios porosos isotrópicos com relação a $K(\theta)$.

O modelo de movimento unidimensional uniforme de água em um meio poroso rígido parcialmente saturado pode ser descrito por uma forma modificada da equação de Richards [Equação (3.5)] usando as hipóteses de que a fase gasosa não influi significativamente no processo de escoamento do líquido e que o fluxo de água devido aos gradientes térmicos é desprezível. A equação diferencial parcial simplificada assume a forma dada pela Equação (3.6).

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \cos \beta \right) \right] - S \quad (3.6)$$

onde h é o gradiente de pressão, θ é o conteúdo volumétrico de água, t é a coordenada temporal, x é a coordenada espacial (arbitrada como positiva para cima), S é o termo de sumidouro, β é o ângulo entre a direção do fluxo e o eixo vertical ($\beta = 0^\circ$ para fluxo vertical, $\beta = 90^\circ$ para fluxo horizontal e $0^\circ < \beta < 90^\circ$ para fluxo inclinado) e K é a função condutividade hidráulica de não-saturação dada pela Equação (3.7).

$$K(h) = K_s(x)K_r(h, x) \quad (3.7)$$

onde K_r é a condutividade hidráulica relativa e K_s é a condutividade hidráulica de saturação.

Note-se que as propriedades hidráulicas de não-saturação $\theta(h)$ e $K(h)$ são geralmente funções extremamente não-lineares, dependentes do gradiente de pressão h (ŠIMŮNEK et al., 2008; LIBARDI, 2005; VAN GENUCHTEN, 1980). Existem diversos modelos para obter uma equação preditiva da função condutividade hidráulica em termos dos parâmetros de retenção de água do solo (ŠIMŮNEK et al., 2008). Neste trabalho foi adotado o modelo proposto por van Genuchten (1980), visto que

tanto Šimůnek et al. (2008) quanto Libardi (2005) reportam que este modelo é adequado para modelar experimentos de transporte de soluto em pequenas colunas de laboratório. As equações de van Genuchten (1980) são dadas por

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m}, \quad \text{para } h < 0 \quad (3.8)$$

$$\theta(h) = \theta_s, \quad \text{para } h \geq 0 \quad (3.9)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (3.10)$$

onde

$$m = 1 - 1/n, \quad n > 1 \quad (3.11)$$

As equações (3.8) a (3.10) contém cinco parâmetros independentes: θ_r é o conteúdo residual de água, θ_s é o conteúdo de saturação hidráulica, α é o inverso do valor de entrada de ar ou pressão de borbulhamento, n é um índice de distribuição do tamanho de poros e K_s é a condutividade hidráulica de saturação. O parâmetro conectividade de poro l na função condutividade hidráulica (3.10) foi estimado como sendo em torno de 0,5 em média para muitos solos (ŠIMŮNEK et al., 2008; VAN GENUCHTEN, 1980). Os parâmetros α , n e l são de fato parâmetros empíricos que fazem o ajuste da curva. Na Equação (3.10) o termo S_e é a saturação efetiva dada por

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3.12)$$

3.2.2 Transporte de soluto em meios porosos

A equação de convecção-dispersão para transporte de soluto em meios porosos saturados especifica que a concentração de fluxo dada pela Equação (3.13) (SKAGGS; LEIJ, 2002).

$$R \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (3.13)$$

onde R é o coeficiente de retardamento, D é o coeficiente efetivo de difusão-dispersão (conhecido

simplesmente como coeficiente de dispersão) e v é a velocidade média da solução percolando a coluna. O coeficiente de dispersão é a soma do coeficiente de dispersão mecânica e do coeficiente de difusão do líquido no solo. Já o coeficiente de retardamento é dado pela Equação (3.14) abaixo.

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (3.14)$$

onde ρ_b é a densidade aparente do meio poroso (razão entre a massa do meio poroso e o volume ocupado pelo mesmo), θ é o conteúdo volumétrico de água no meio poroso e K_d é o coeficiente de distribuição. Para um soluto que não seja adsorvido pelo meio poroso, K_d é zero e R é igual a um. Na prática, R é comumente considerado como um fator de retardamento aparente (empírico) no lugar da quantidade definida explicitamente pela Equação (3.14). Nesse caso, R pode assumir valores menores do que um se uma porção da água no solo não está acessível ao soluto (SKAGGS; LEIJ, 2002).

A Equação (3.13) é o modelo de convecção-dispersão normalmente associado a experimentos de transporte de solutos em colunas de solo em laboratório. Soluções desta equação podem ser obtidas após a especificação das condições de contorno e da condição inicial

Skaggs e Leij (2002) fazem uma breve discussão sobre as possíveis condições de contorno que podem ser utilizadas na entrada da coluna. Basicamente, pode-se especificar a concentração residente (primeiro tipo) ou o fluxo do soluto (terceiro tipo) para as duas extremidades da coluna, tanto em $x = 0$ quanto em $x = L$, supondo-se que a coluna tenha comprimento L . Neste trabalho a condição de contorno na entrada da coluna ($x = 0$) foi especificada como sendo de primeiro tipo, quando a concentração é definida e conhecida, dada por

$$C(0, t) = C_0(t) \quad (3.15)$$

A condição de contorno na saída da coluna ($x = L$) é escrita considerando-se que o fluxo de soluto é contínuo através desse contorno. Assumindo também que a concentração é contínua na fronteira, obtém-se

$$\frac{\partial C(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (3.16)$$

A Equação (3.16) garante que não existe gradiente de concentração no solo bem próximo à saída, para qualquer tempo. De acordo com Skaggs e Leij (2002), a ausência de gradiente de concentração significa que o fluxo de soluto através da fronteira de saída é puramente convectivo, sem dispersão ou difusão acontecendo através da fronteira.

3.3 Estimativa de parâmetros pelo método de Levenberg-Marquardt

Nesta Seção é apresentada a teoria referente ao processo de estimativa utilizado para a obtenção dos parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em solos. Neste ponto é importante ressaltar que na Seção 1.1 foram apresentados os parâmetros de interesse para a estimativa em problemas de transporte de soluto, que são os parâmetros que aparecem na Equação (3.6), utilizando o modelo para as funções hidráulicas dado pelas Equações (3.8) à (3.10) e na Equação (3.13). No entanto, para os casos onde a situação de saturação hidráulica é assumida, pode ser atribuído o valor zero para os parâmetros hidráulicos θ_r e α que aparecem na Equação (3.8), de modo que esta seja sempre idêntica à Equação (3.9), referente à situação de saturação. Esse procedimento simplifica o processo de estimativa, pois neste caso apenas quatro parâmetros são estimados. Esses parâmetros estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de interesse para estudos de migração de contaminantes em solos.

Parâmetros Hidráulicos do Solo	
θ_s	conteúdo de saturação hidráulica
K_s	condutividade hidráulica de saturação
Parâmetros de Transporte de Solute	
D	coeficiente de dispersão
K_d	coeficiente de distribuição

Pode-se passar agora para o detalhamento da solução do Problema Inverso de estimativa de parâmetros. Um problema é considerado direto quando as condições de contorno para a superfície exterior do domínio e as propriedades do meio são prescritas. A grandeza envolvida no problema

pode ser então calculada para as condições fornecidas em qualquer lugar do meio e para qualquer tempo, considerando-se o que problema em questão esteja em regime transiente. Em um *Problema Inverso* informações sobre uma ou mais condições de contorno ou uma ou mais propriedades do meio são desconhecidas. Assim, um problema inverso requer o conhecimento da grandeza em um determinado ponto interior do domínio, para um determinado tempo, para a obtenção da condição de contorno ou da propriedade desejada.

Neste trabalho o problema inverso trata da estimativa simultânea dos parâmetros θ_s , K_s , D e K_d . Para a solução do problema inverso supõe-se que todas as demais propriedades ou parâmetros que aparecem na formulação do problema direto são conhecidas exatamente e que medidas de concentração tomadas nos tempos t_i , $i = 1, \dots, I$, durante o intervalo de tempo $0 \leq t \leq t_f$, em M posições de medida x_m , $m = 1, \dots, M$ estão disponíveis para a análise inversa. As medidas de concentração podem conter erros aleatórios, que são assumidos como sendo aditivos, não-correlacionados, com distribuição normal, com média zero e desvio-padrão constante e conhecido.

Neste trabalho, só foi utilizada uma posição para medir a concentração do soluto na solução. A posição escolhida foi a saída da coluna, já que a medida foi feita através de coleta do efluente. No entanto, a aplicação do método de Levenberg-Marquardt descrito a seguir contempla a possibilidade de utilizar-se medidas obtidas em diversas posições.

3.3.1 Método de solução

O vetor de parâmetros desconhecidos $\mathbf{P} = [\theta_s, K_s, D, K_d]$ é estimado neste trabalho através do *Método de Levenberg-Marquardt* para a minimização da norma dos mínimos quadrados, conforme apresentado a seguir.

A estimativa do vetor $\mathbf{P} = [\theta_s, K_s, D, K_d]$ através do *Método de Levenberg-Marquardt* envolve a minimização de uma função objetivo. De acordo com as hipóteses definidas para os erros experimentais, a função objetivo que resulta em estimativas com variância mínima é a norma dos mínimos quadrados, que pode ser escrita como (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

$$S_{MQ}(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P})]^T [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P})] \quad (3.17)$$

onde S_{MQ} é a norma dos mínimos quadrados; \mathbf{P} é o vetor de parâmetros desconhecidos; $\mathbf{C}(\mathbf{P})$ é o vetor de concentrações calculadas com os parâmetros estimados; \mathbf{Y} é o vetor de concentrações medidas; e o sobrescrito T indica o vetor transposto.

O vetor contendo a diferença entre as concentrações medidas e calculadas com os parâmetros

estimados pode ser escrito na forma:

$$[\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P})]^T = [\vec{Y}_1 - \vec{C}_1(\mathbf{P}), \vec{Y}_2 - \vec{C}_2(\mathbf{P}), \dots, \vec{Y}_I - \vec{C}_I(\mathbf{P})] \quad (3.18)$$

Cada elemento $[\vec{Y}_i - \vec{C}_i(\mathbf{P})]$ é um vetor linha de dimensão igual ao número de posições de medida M nos tempos $t_i, i = 1, \dots, I$. Isto é,

$$(\vec{Y}_i - \vec{C}_i(\mathbf{P})) = [Y_{i1} - C_{i1}, Y_{i2} - C_{i2}, \dots, Y_{iM} - C_{iM}] \quad (3.19)$$

Para a minimização da norma de mínimos quadrados é necessário fazer com que as derivadas de $S_{MQ}(\mathbf{P})$ em relação a cada um dos parâmetros desconhecidos sejam iguais a zero. Ou seja,

$$\frac{\partial S_{MQ}(\mathbf{P})}{\partial \theta_s} = \frac{\partial S_{MQ}(\mathbf{P})}{\partial K_s} = \frac{\partial S_{MQ}(\mathbf{P})}{\partial D} = \frac{\partial S_{MQ}(\mathbf{P})}{\partial K_d} = 0 \quad (3.20)$$

As derivadas acima podem ser reescritas na forma matricial fazendo o gradiente $S_{MQ}(\mathbf{P})$ com respeito ao vetor de parâmetros \mathbf{P} igual a zero. Assim,

$$\nabla S_{MQ}(\mathbf{P}) = 2 \left[-\frac{\partial \mathbf{C}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right] [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P})] = 0 \quad (3.21a)$$

onde,

$$\frac{\partial \mathbf{C}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ \frac{\partial}{\partial K_s} \\ \frac{\partial}{\partial D} \\ \frac{\partial}{\partial K_d} \end{bmatrix} \left[\vec{C}_1 \quad \vec{C}_2 \quad \dots \quad \vec{C}_I \right] \quad (3.21b)$$

e

$$\vec{C}_i = [C_{i1}, C_{i2}, \dots, C_{iM}] \quad \text{para } i = 1, \dots, I \quad (3.21c)$$

A chamada *Matriz de Sensibilidade* é definida como (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

$$\mathbf{J}(\mathbf{P}^k) = \left[\frac{\partial \mathbf{C}^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right]^T = \begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{C}_1^T}{\partial \theta_s} & \frac{\partial \vec{C}_1^T}{\partial K_s} & \frac{\partial \vec{C}_1^T}{\partial D} & \frac{\partial \vec{C}_1^T}{\partial K_d} \\ \frac{\partial \vec{C}_2^T}{\partial \theta_s} & \frac{\partial \vec{C}_2^T}{\partial K_s} & \frac{\partial \vec{C}_2^T}{\partial D} & \frac{\partial \vec{C}_2^T}{\partial K_d} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ \frac{\partial \vec{C}_I^T}{\partial \theta_s} & \frac{\partial \vec{C}_I^T}{\partial K_s} & \frac{\partial \vec{C}_I^T}{\partial D} & \frac{\partial \vec{C}_I^T}{\partial K_d} \end{bmatrix} \quad (3.22a)$$

onde,

$$\frac{\partial \vec{C}_i^T}{\partial P_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_{i1}}{\partial P_j} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_{iM}}{\partial P_j} \end{bmatrix} \quad \text{para } i = 1, \dots, I \text{ e } j = 1, 2, 3 \quad (3.22b)$$

Os elementos da matriz de sensibilidade são chamados de *Coefficientes de Sensibilidade*, sendo definidos como a primeira derivada da concentração estimada na posição de medida X_m no tempo t_i com respeito ao parâmetro desconhecido P_j . Dessa forma, tais coeficientes são escritos como:

$$J_{vj} = \frac{\partial C_v}{\partial P_j} \quad \text{para } j = 1, 2, 3 \quad (3.23)$$

Na equação (3.23) o índice v se refere à linha da matriz de sensibilidade e está relacionado ao número de posições de medida e ao número de medidas no tempo por posição de medida através da expressão:

$$v = (m - 1)I + i \quad \text{para } m = 1, \dots, M \text{ e } i = 1, \dots, I \quad (3.24)$$

A substituição da definição para a matriz de sensibilidade, dada pela equação (3.22) na equação (3.21) resulta em:

$$-2 \mathbf{J}^T(\mathbf{P}) [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P})] = 0 \quad (3.25)$$

Problemas inversos *lineares* são definidos como sendo aqueles em que a matriz de sensibilidade não é função dos parâmetros desconhecidos. Por outro lado, nos problemas inversos *não-lineares* a matriz de sensibilidade \mathbf{J} possui alguma dependência funcional com o vetor de parâmetros desconhecidos \mathbf{P} . De acordo com (ÖZISIK; ORLANDE, 2000) a solução da equação (3.25) para problemas lineares é dada na forma:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{Y} \quad (3.26)$$

onde o termo $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ é conhecido como *Matriz de Informação*.

Já a solução para problemas não-lineares requer um processo iterativo, que é obtido através da linearização do vetor de concentrações estimadas, $\mathbf{C}(\mathbf{P})$, com uma expansão em série de Taylor em torno da solução atual \mathbf{P}^k na iteração k . A linearização utilizada é dada por (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

$$\mathbf{C}(\mathbf{P}) = \mathbf{C}(\mathbf{P}^k) + \mathbf{J}^k (\mathbf{P} - \mathbf{P}^k) \quad (3.27)$$

onde $\mathbf{C}(\mathbf{P}^k)$ e \mathbf{J}^k são o vetor de concentrações calculado com os parâmetros estimados e a matriz de sensibilidade, respectivamente, avaliados na iteração k . A equação (3.27) é substituída na equação (3.25) e o resultado pode ser rearranjado de modo a formar o seguinte procedimento iterativo para a obtenção do vetor de parâmetros \mathbf{P} :

$$\mathbf{P}^{k+1} = \mathbf{P}^k + (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P}^k)] \quad (3.28)$$

O procedimento iterativo obtido através da equação (3.25) para problemas não-lineares é uma aproximação para o *Método de Newton* (ou *Newton-Raphson*) e é chamado de *Método de Gauss* (ÖZISIK; ORLANDE, 2000).

Um fato importante que pode ser observado na equação (3.26) e na implementação do pro-

cedimento iterativo dado pela equação (3.28), é que a matriz $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ deve ser não-singular. Para que uma matriz seja não-singular, seu determinante deve ser diferente de zero. Assim,

$$|\mathbf{J}^T \mathbf{J}| \equiv \det(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \neq 0 \quad (3.29)$$

A equação (3.29) dá a condição de identificação dos parâmetros, isto é, se o determinante de $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ é zero, ou mesmo muito pequeno, os parâmetros P_j , para $j = 1, 2, 3$, não podem ser determinados usando-se o procedimento iterativo (3.28).

Problemas inversos tal como o estudado neste trabalho geralmente possuem $\det(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \approx 0$, especialmente próximo da estimativa inicial usada para os parâmetros desconhecidos. Problemas desse tipo são denominados *mal-condicionados* e apresentam dificuldades na aplicação das equações (3.26) e (3.28). Para a solução desse tipo de problemas existem métodos que reduzem os efeitos decorrentes dos baixos valores do $\det(\mathbf{J}^T \mathbf{J})$.

O Método de Levenberg-Marquardt ameniza as dificuldades na solução aplicando o seguinte processo iterativo:

$$\mathbf{P}^{k+1} = \mathbf{P}^k + (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu^k \mathbf{W}^k)^{-1} \mathbf{J}^T [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P}^k)] \quad (3.30)$$

onde μ^k é um escalar positivo chamado de parâmetro de relaxação e \mathbf{W}^k é uma matriz diagonal.

O termo matricial $\mu^k \mathbf{W}^k$ que aparece na equação (3.30) tem como objetivo diminuir as oscilações e instabilidades que acontecem em problemas mal-condicionados. Esse termo tende a ser grande no início do processo iterativo, já que o problema costuma apresentar instabilidades na região ao redor da estimativa inicial usada para o procedimento iterativo. Dessa forma a matriz $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ não precisa ser necessariamente inversível e o método tende para o *Método Steepest Descent*. O parâmetro μ^k é então reduzido gradualmente com o avanço das iterações para a solução do problema inverso, ou seja, com o decorrer das iterações, o Método de Levenberg-Marquardt tende para o Método de Gauss (ÖZISIK; ORLANDE, 2000).

A convergência do Método de Levenberg-Marquardt é atingida quando pelo menos um dos três critérios de parada a seguir é satisfeito:

$$(i) \quad S_{MQ}(\mathbf{P}^{k+1}) < \varepsilon_1 \quad (3.31a)$$

$$(ii) \quad \left\| (\mathbf{J}^k)^T [\mathbf{Y} - \mathbf{C}(\mathbf{P}^k)] \right\| < \varepsilon_2 \quad (3.31b)$$

$$(iii) \quad \left\| \mathbf{P}^{k+1} - \mathbf{P}^k \right\| < \varepsilon_3 \quad (3.31c)$$

onde ε_1 , ε_2 e ε_3 são tolerâncias prescritas e $\|\cdot\|$ é a norma euclidiana do vetor, isto é, $\|\mathbf{x}\| = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{1/2}$.

O critério de convergência definido pela equação (3.31a) tem como objetivo testar se a norma dos mínimos-quadrados é suficientemente pequena, o que deve acontecer na vizinhança da solução do problema. A equação (3.31b) testa se a norma do gradiente de $S_{MQ}(\mathbf{P})$ é pequena o suficiente, já que essa se anula no ponto onde $S_{MQ}(\mathbf{P})$ é mínimo. Nesse ponto vale observar que, embora a condição de gradiente nulo seja também válida para pontos de máximo e pontos de sela, o método de Levenberg-Marquardt dificilmente converge para esses pontos. Por último, o critério dado pela equação (3.31c) resulta do fato de que a mudança no vetor de parâmetros é muito pequena quando o método está convergido.

Várias versões para o método de Levenberg-Marquardt estão disponíveis na literatura, apresentando diferenças na escolha da matriz diagonal \mathbf{W}^k e na forma de escolha da variação do parâmetro de relaxação μ^k . Para efeito de exemplificação, uma das versões para esse método (ÖZISIK; ORLANDE, 2000) utiliza o algoritmo computacional apresentado a seguir, com a matriz \mathbf{W}^k dada por:

$$\mathbf{W}^k = \text{diag} \left[(\mathbf{J}^k)^T \mathbf{J}^k \right] \quad (3.32)$$

Supondo-se que as medidas de concentração $\mathbf{Y} = (\vec{Y}_1, \vec{Y}_2, \dots, \vec{Y}_I)$ são dadas para os tempos t_i , onde $i = 1, \dots, I$ e que a estimativa inicial \mathbf{P}^0 para o vetor de parâmetros desconhecidos \mathbf{P} está disponível, escolhe-se um valor para μ^0 , como por exemplo $\mu^0 = 0,001$, e faz-se $k = 0$. Assim, o algoritmo computacional para a obtenção do vetor \mathbf{P} pode ser resumido da seguinte forma:

Passo 1. Resolver o problema direto de movimento de água e transporte de soluto.

Passo 2. Calcular $S_{MQ}(\mathbf{P}^k)$ através da equação (3.17).

Passo 3. Calcular a matriz de sensibilidade $\mathbf{J}(\mathbf{P}^k)$ definida pela equação (3.22) e então calcular \mathbf{W}^k dada pela equação (3.32).

Passo 4. Calcular a nova estimativa para \mathbf{P}^{k+1} pela equação (3.30).

Passo 5. Resolver o problema direto com os novos valores estimados para \mathbf{P}^{k+1} , encontrando $\mathbf{C}(\mathbf{P}^{k+1})$. Calcular $S_{MQ}(\mathbf{P}^{k+1})$, como definida pela equação (3.17).

Passo 6. Se $S_{MQ}(\mathbf{P}^{k+1}) \geq S_{MQ}(\mathbf{P}^k)$, substituir μ^k por $10\mu^k$ e retornar para o **Passo 4**.

Passo 7. Se $S_{MQ}(\mathbf{P}^{k+1}) < S_{MQ}(\mathbf{P}^k)$, aceitar a nova estimativa \mathbf{P}^{k+1} e substituir μ^k por $0,1\mu^k$.

Passo 8. Testar os critérios de parada, dados pelas equações (3.31). Se nenhum deles for satisfeito, substituir k por $k + 1$ e retornar ao **Passo 1**.

3.3.2 Análise estatística

A análise estatística dos resultados torna possível a obtenção de uma estimativa para o grau de acurácia dos valores estimados para os parâmetros desconhecidos. Como foram usadas as hipóteses de que as medidas contém erros aditivos e não-correlacionados, com distribuição normal, média zero e desvio-padrão constante. Utilizando-se a minimização da norma dos mínimos quadrados para a solução do problema de estimativa de parâmetros, a *matriz de covariância* $\mathbf{cov}(\mathbf{P})$ dos parâmetros estimados é dada por (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

$$\mathbf{cov}(\mathbf{P}) \equiv \begin{bmatrix} \text{cov}(\theta_s, \theta_s) & \text{cov}(\theta_s, K_s) & \text{cov}(\theta_s, D) & \text{cov}(\theta_s, K_d) \\ \text{cov}(K_s, \theta_s) & \text{cov}(K_s, K_s) & \text{cov}(K_s, D) & \text{cov}(K_s, K_d) \\ \text{cov}(D, \theta_s) & \text{cov}(D, K_s) & \text{cov}(D, D) & \text{cov}(D, K_d) \\ \text{cov}(K_d, \theta_s) & \text{cov}(K_d, K_s) & \text{cov}(K_d, D) & \text{cov}(K_d, K_d) \end{bmatrix} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \sigma^2 \quad (3.33)$$

onde σ é o desvio-padrão dos erros de medida, suposto constante.

Vale lembrar que a matriz de sensibilidade \mathbf{J} é dada pela equação (3.22). Os desvios-padrão para os parâmetros estimados são então obtidos a partir dos elementos da diagonal da matriz $\mathbf{cov}(\mathbf{P})$, ou seja:

$$\sigma_{\hat{P}_j} \equiv \sqrt{\text{cov}(\hat{P}_j, \hat{P}_j)} \quad \text{para } j = 1, 2, 3 \quad (3.34)$$

onde \hat{P}_j é o parâmetro estimado.

Para se obter os intervalos de confiança, por exemplo com 99% de nível de confiança para os parâmetros estimados, faz-se (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

$$\hat{P}_j - 2,576 \sigma_{\hat{P}_j} \leq P_j \leq \hat{P}_j + 2,576 \sigma_{\hat{P}_j} \quad \text{para } j = 1, 2, 3 \quad (3.35)$$

A análise dos intervalos de confiança para esse tipo de problema não fornece uma boa aproximação para a região de confiança, pois os intervalos são calculados para cada parâmetro, sem levar em consideração a estimativa realizada para os outros parâmetros. Dessa forma, a região de confiança calculada apenas a partir dos intervalos de confiança pode conter regiões que não pertençam à região de confiança real e ao mesmo tempo pode deixar de conter regiões que pertençam à região de confiança real. Özisik e Orlande (2000) apresentam uma equação para encontrar a região de confiança real, supondo um grau de 99 % de confiança, sendo que a região de confiança real calculada é o interior de uma elipse no caso da estimativa simultânea de dois parâmetros e o interior de um elipsóide no caso da estimativa simultânea de três parâmetros.

3.3.3 Projeto ótimo do experimento

A matriz de sensibilidade dada pela equação (3.22) possui uma importante função em problemas de estimativa de parâmetros. Como exemplo, a análise dos coeficientes de sensibilidade permite fazer a escolha da quantidade de posições para medida da concentração, além da melhor localização para tomar essas medidas, assim como do tempo adequado para a duração do experimento.

O coeficiente de sensibilidade J_{vj} , definido pela Equação (3.23) é uma medida da sensibilidade da concentração estimada C_v com relação às variações no parâmetro P_j . Isto é, magnitudes pequenas para o coeficiente de sensibilidade J_{vj} indicam que grandes mudanças no valor do parâmetro P_j produzem pequenas alterações em C_v . Coeficientes de sensibilidade cujas magnitudes são pequenas caracterizam dificuldades para a estimativa dos parâmetros, o que pode ser explicado

pelo fato de que o mesmo valor de concentração pode ser obtido com uma ampla faixa de valores para o vetor de parâmetros \mathbf{P} .

Outro fator importante é que quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos, tem-se que $\det(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \approx 0$, ou seja, o problema é mal-condicionado. Além disso, caso alguma coluna da matriz de sensibilidade \mathbf{J} seja expressa como uma combinação linear de outras colunas – colunas linearmente dependentes – tem-se que $\det(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) = 0$. Portanto, é desejável que se tenha coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e com grandes magnitudes, de forma que o problema inverso não se torne muito sensível aos erros de medida, fornecendo estimativas precisas e acuradas para os parâmetros. Por esse motivo, é recomendável realizar a chamada *otimização do experimento* (ou projeto *D-ótimo*). Experimentos ótimos são usualmente projetados através da minimização do volume da região de confiança dos parâmetros estimados, a fim de assegurar a mínima variância para as estimativas. A minimização da região de confiança pode ser obtida pela maximização do determinante de $[\mathbf{cov}(\mathbf{P})]^{-1}$ (ÖZISIK; ORLANDE, 2000).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Para alcançar o objetivo deste trabalho, definido na Seção 1.1, que é a implantação de um método que seja aplicável para a determinação de parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em solos, a estratégia adotada foi a escolha de um experimento de transporte de soluto típico, associado a um código de simulação computacional que utiliza método inverso para determinação dos parâmetros em questão. Experimentos de transporte de soluto, técnicas de estimativa de parâmetros e a associação de ambos são de amplo conhecimento no meio científico, existindo um grande número de trabalhos sobre esse assunto disponível na leitura, que foram discutidos na revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2. Neste capítulo são detalhados aspectos referentes à descrição do experimento de transporte de soluto utilizado, além da discussão sobre as técnicas aplicadas para realização da estimativa dos parâmetros.

Note que todos os experimentos realizados neste trabalho foram executados em situação de saturação e perturbação. Isso deveu-se ao fato de que os experimentos em situação de saturação são mais simples de serem executados, assim como os experimentos perturbados. Vale observar que experimentos saturados são um passo inicial em trabalhos com experimentos em colunas, tendo como evolução natural os trabalhos em situação de não-saturação. Da mesma forma, experimentos perturbados são uma primeira aproximação para trabalhos com experimentos em colunas, evoluindo-se futuramente para experimentos não-perturbados

4.1 Experimento de transporte de soluto

Nesta seção são apresentados os detalhes referentes ao aparato experimental utilizado, incluindo os equipamentos e os materiais testados.

4.1.1 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa *Soil Measurement Systems* e é chamado de Equipamento de Lixiviação em Coluna ou “*Column Leaching Equipment*”. Esse aparato é baseado naquele descrito por Skaggs et al. (2002) e que é adequado à experimentos de transporte de soluto. O aparato experimental em questão é composto por alguns itens que estão descritos a seguir. Um desenho esquemático é apresentado da Figura 4.1 para melhor entendimento do experimento. A Figura 4.2 mostra uma fotografia de uma coluna desmontada e a Figura 4.3 mostra uma fotografia do experimento montado.

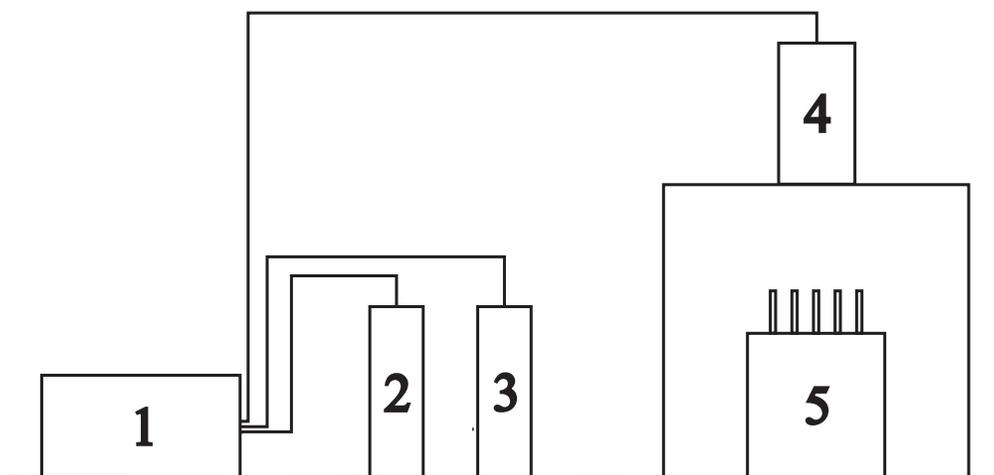


Figura 4.1: Desenho esquemático do equipamento de lixiviação em coluna.

- 1. Bomba Seringa:** Realiza a injeção da solução na coluna a um fluxo determinado.
- 2. Reservatório da Solução Residente:** Armazena a solução com a qual a coluna foi saturada e que será utilizada para injeção no início do experimento.
- 3. Reservatório da Solução de Deslocamento:** Armazena a solução que serve para a medição da variação da concentração na saída da coluna.

4. Coluna: Coluna feita em acrílico na qual o material de estudo é acondicionado de acordo com condições pré-determinadas.

5. Coletor de Frações: Equipamento para realizar a coleta do efluente da coluna.

A bomba seringa consiste de um motor elétrico que movimenta um pistão que por sua vez aciona através de um suporte os êmbolos das seringas. Na outra extremidade de cada seringa é conectada uma válvula 2 vias, de tal forma que quando o êmbolo é puxado para trás pela bomba seringa, a solução é succionada do reservatório por uma nele tubulação conectada; quando o êmbolo é empurrado para frente, a solução é injetada na coluna por uma tubulação nela conectada. A bomba seringa tem capacidade para no máximo 10 seringas simultaneamente. Para variar o volume injetado, podem ser alterados o diâmetro do corpo da seringa e o curso do pistão, lembrando que o curso do pistão é sempre o mesmo para todas as seringas. Neste trabalho foram utilizadas sempre duas seringas idênticas: uma para injetar a solução residente e outra para injetar a solução de deslocamento. A bomba seringa realiza a injeção em ciclos de mesma duração, porém com intervalo de tempo entre os ciclos selecionável através de um painel. É possível também programar a bomba para injetar continuamente (com intervalo de tempo zero entre os ciclos) e essa foi a maneira utilizada neste trabalho. Dessa forma, foi possível fazer a comparação entre os casos estudados mantendo sempre o mesmo fluxo de entrada.

A coluna de acrílico consiste em um anel cilíndrico com espessura de parede de aproximadamente 1 cm. Foram utilizadas quatro colunas com diâmetros internos de 6,35 cm e 10,16 cm, e com duas alturas de 7,62 cm e 15,24 cm. Cada coluna possui uma montagem de terminação em cada uma das duas extremidades, sendo que cada montagem de terminação é composta por:

- um disco de acrílico de 1 cm de espessura e com diâmetro aproximadamente 10 cm maior que o diâmetro externo da coluna. Possui um furo central rosqueado de medida idêntica à do conector da tubulação, uma cavidade circular concêntrica usinada com 1 mm de profundidade e diâmetro igual ao diâmetro externo da coluna, além de seis furos para fixação com parafusos;
- uma placa metálica distribuidora de 1 mm de espessura e diâmetro igual ao diâmetro externo da coluna, com diversos furos de 1 mm de diâmetro;
- uma membrana de náilon com diâmetro ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna;
- uma junta de vedação de borracha, na forma de um anel cilíndrico, com diâmetro interno ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna;

O coletor de frações¹ consiste de um motor elétrico acoplado a um suporte giratório onde encaixam-se tubos de ensaio. O coletor é programável através de um painel digital e efetua a troca de tubos a cada intervalo de tempo especificado.

A tubulação utilizada para transportar as soluções residente e de deslocamento dos reservatórios para a coluna deve ser maleável, feita de silicone, com diâmetro interno de aproximadamente 3 mm. Para facilitar a troca das soluções, que idealmente deve ser instantânea, são utilizados conectores de engate rápido. Cada conector de engate é composto por duas partes que se conectam e desconectam apenas com o aperto de um botão: uma das partes é rosqueável e a outra deve ser conectada por pressão à tubulação, sendo que as partes separadas não permitem o fluxo. O fluxo só é liberado quando as duas partes estão conectadas uma à outra. Para alimentar a coluna, é rosqueada uma das partes do conector no furo que existe na entrada da coluna, enquanto a outra parte do conector fica conectada à tubulação de silicone. Conectadas, as duas partes permitem o fluxo de solução para dentro da coluna. Dessa forma, no momento da troca das soluções, basta desconectar o engate rápido, trocando a tubulação de um reservatório pela outra. Esse procedimento impede vazamentos e contaminações indesejados.

Na saída da coluna, foi utilizado apenas um conector comum rosqueado no furo do disco da coluna para permitir que a solução goteje através dele, caindo diretamente no tubo de ensaio que está fazendo a coleta do efluente.

Por último, é interessante observar que os reservatórios de solução, a tubulação de silicone e a coluna de acrílico juntamente com os demais materiais que entram em sua montagem são não-reativos para que os resultados não sejam afetados.

A Figura 4.3 apresenta uma fotografia do aparato experimental montado para um ensaio. Nessa fotografia, a coluna apresentada é a de 6,35 cm de diâmetro por 15,24 cm de altura.

¹Conforme sugestão da *Soil Measurement Systems*, foi utilizado um coletor de frações marca Teledyne ISCO, modelo Retriever 500, montado com um suporte giratório com capacidade para 68 tubos de ensaio de 10 a 16 mm de diâmetro externo, capaz de efetuar a troca de tubos num intervalo de tempo de 350 ms.



Figura 4.3: Fotografia do experimento de lixiviação em coluna.

4.1.2 Materiais de estudo

Uma vez que neste trabalho o objetivo foi a determinação de propriedades hidráulicas de solos, é interessante fazer uma breve explicação a respeito dos solos de uma forma geral. As definições apresentadas a seguir têm como base o trabalho de Pinto (2006).

A definição do que é solo depende em muitos casos de quem o utiliza. Na língua portuguesa, solo significa a superfície do chão, original da palavra herdada do latim “solum”. Na agricultura solo é a camada de terra tratável, que suporta as raízes das plantas. Na geologia, o solo é somente a capa superficial sobrejacente a rocha. Para o engenheiro civil, os solos são um aglomerado de partículas provenientes de decomposição da rocha, que podem ser escavados com facilidade, sem o emprego de explosivos, e que são utilizados como material de construção ou de suporte de estruturas. Sob o ponto de vista da engenharia geotécnica o solo poderá ser utilizado tanto em suas

condições naturais quanto como material de construção. Em sua condição natural será usado como elemento de suporte de uma estrutura ou como a própria estrutura, nem sempre sendo possível melhorar suas propriedades de uma forma econômica. Como material de construção poderá ser usado, principalmente, na construção de aterros para finalidades as mais diversas, como sub-bases e bases de pavimentos.

Numa massa de solo podem ocorrer três fases: a fase sólida, a fase gasosa e a fase líquida. A fase sólida é formada pelas partículas minerais do solo, a fase líquida por água e a fase gasosa compreendem todo o ar existente nos espaços entre as partículas. Portanto, o solo é um sistema trifásico onde a fase sólida é um conjunto discreto de partículas minerais dispostas a formarem uma estrutura porosa que conterá os elementos constituintes das fases líquida e gasosa. As partículas sólidas do solo são pequenos grãos de diferentes minerais, cujos vazios podem ser preenchidos por água, ar, ou parcialmente por ambos (ar e água). Define-se mineral como uma substância inorgânica e natural, com uma estrutura interna definida (átomos e íons) e com composição química e propriedades físicas fixas ou variam dentro de limites definidos. As partículas sólidas dos solos grossos são constituídas por silicatos (feldspatos, micas, olivinas, etc.), óxidos (quartzo), carbonatos (calcita, dolomita), sulfatos (limonita, magnetita). Já os solos finos são constituídos por silicatos de alumínio hidratado (argilo-minerais).

Os índices físicos (teor de umidade, índice de vazios, porosidade, grau de saturação e pesos específicos), a granulometria e os limites de consistência formam as propriedades índices que são aplicadas na classificação e identificação dos solos, uma vez que elas podem ser correlacionadas, ainda que grosseiramente, com características mais complexas do solo como por exemplo a compressibilidade e resistência.

Todos os solos, em sua fase sólida, contem partículas de diferentes tamanhos em proporções variadas. A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência permitem obter a função distribuição de partículas do solo e que é denominada distribuição granulométrica. As partículas de um solo não são esféricas, mas usa-se sempre a expressão diâmetro equivalente da partícula ou apenas diâmetro equivalente quando se faz referência ao seu tamanho. Os solos recebem designações segundo as dimensões das partículas compreendidas entre determinados limites convencionais. No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR-7181, 1984) utiliza a definição apresentada abaixo.

Bloco de rocha: Fragmentos de rocha transportados ou não, com diâmetro superior a 1,0 m.

Matacão Fragmento de rocha transportado ou não, comumente arredondado por intemperismo ou abrasão, com uma dimensão compreendida entre 200 mm e 1,0 m.

Pedregulho: Solos formados por minerais ou partículas de rocha, com diâmetro compreendido entre 2,0 e 60,0 mm. Quando arredondados ou semi-arredondados, são denominados cascalhos ou seixos. Divide-se quanto ao diâmetro em: pedregulho fino (2 a 6 mm), pedregulho médio (6 a 20 mm) e pedregulho grosso (20 a 60 mm).

Areia: Solo não coesivo e não plástico formado por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm. As areias de acordo com o diâmetro classificam-se em: areia fina (0,06 mm a 0,2 mm), areia média (0,2 mm a 0,6 mm) e areia grossa (0,6 mm a 2,0 mm).

Silte: Solo que apresenta baixo ou nenhuma plasticidade, baixa resistência quando seco ao ar. Suas propriedades dominantes são devidas à parte constituída pela fração silte. É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.

Argila: Solo de graduação fina constituído por partículas com dimensões menores que 0,002 mm. Apresentam características marcantes de plasticidade; quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas e quando seco apresenta coesão suficiente para construir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos.

Neste trabalho foram utilizados dois materiais para realização dos experimentos de transporte de soluto e para as simulações computacionais. O primeiro material utilizado foi um solo arenoso não reativo, que permitiu que toda a técnica fosse implantada e testada. O segundo material foi o solo da INB Caldas com amostras coletadas seguindo os interesses determinados no objetivo deste trabalho descrito na Seção 1.1. As Seções 4.1.2.1 e 4.1.2.2 a seguir apresentam os detalhes de cada um dos materiais utilizados.

4.1.2.1 Solo arenoso

O solo arenoso utilizado neste trabalho foi obtido da Mineração Jundú² sendo basicamente composto de sílica (dióxido de silício, SiO_2). A escolha desse material deveu-se ao fato de que o quartzo oferece pouca ou nenhuma reação com o soluto utilizado, permitindo assim que o experimento escolhido pudesse ser testado sem grandes complicações no que diz respeito à reatividade. Um fato importante que deve ser considerado é que o solo arenoso utilizado não foi coletado durante a realização deste trabalho. De fato, esse material estava armazenado no LAPOC em virtude de outras pesquisas que haviam sido realizadas e que necessitavam de algum material que possuísse a característica de não-reatividade. Por esse motivo, não houve opção a não ser realizar experimentos do tipo perturbado. Esse material foi peneirado e lavado antes de sua utilização nos experimentos em questão. Cada uma dessas atividades está detalhada a seguir.

O material foi separado em duas faixas de granulometria através de um procedimento de peneiramento. As faixas utilizadas estão na Tabela 4.1. A escolha dessas faixas de granulometria baseou-se na disponibilidade de peneiras para executar o trabalho de peneiramento, além do fato de que com essas duas situações pode-se realizar uma análise comparativa dos resultados no que diz respeito à influência da granulometria no comportamento de transporte de água e soluto no meio poroso em questão. Note que a areia na granulometria da Faixa 1 pode ser classificada como areia fina média e a areia na granulometria da Faixa 2 pode ser classificada como areia grossa, de acordo com a Norma NBR-7181 (1984).

Tabela 4.1: Faixas de granulometria para o solo arenoso.

Granulometria	Maior que [mm]	Menor que [mm]
Faixa 1	0,075	0,600
Faixa 2	0,850	2,000

Como o solo arenoso disponível apresentava uma grande quantidade de poeira devido ao armazenamento, decidiu-se realizar a lavagem do mesmo. Sendo assim o solo arenoso foi inicialmente lavado em água corrente e posteriormente lavado em água destilada, utilizando-se para isso um sistema com pressão manométrica negativa e filtros de acordo com esquema representado

²<http://www.mjundu.com.br>

na Figura 4.4. Após a lavagem o solo arenoso foi seco em estufa a temperatura de 110 ± 5 °C e acondicionado em sacos plásticos limpos, ficando pronto para ser utilizado nos experimentos.

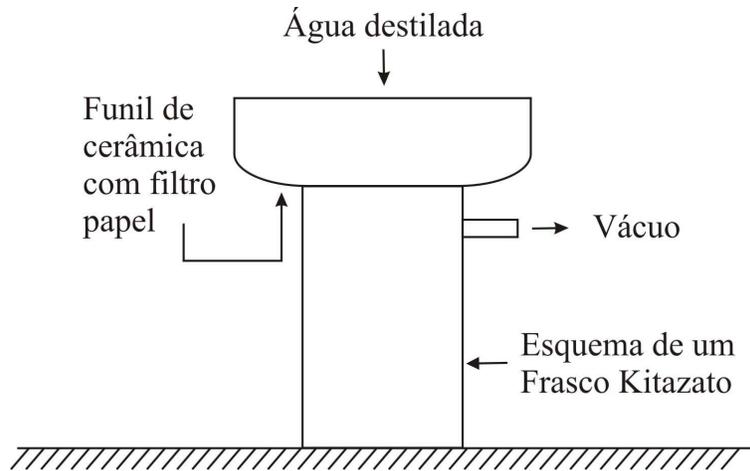


Figura 4.4: Desenho esquemático do sistema de lavagem do solo arenoso.

4.1.2.2 Solo da INB Caldas

O segundo material utilizado foi o solo da área da INB Caldas com amostras coletadas superficialmente em alguns pontos que serão detalhados mais adiante. A escolha deste material seguiu o interesse determinado nos objetivos deste trabalho descritos na Seção 1.1.

O procedimento adotado para coleta de amostras do solo da INB Caldas restringiu-se à escolha dos locais que deveriam ser estudados e ao simples recolhimento superficial de um volume de material que julgou-se adequado, além do registro das coordenadas através de um receptor GPS³. A Figura 4.5 mostra a localização no mapa da INB Caldas dos pontos onde foram coletadas as amostras de solo. As áreas dentro dos círculos vermelhos indicam área que podem estar sob a influência da PE4 (onde encontram-se os pontos de coleta A e B), da PE8 (onde encontram-se os pontos de coleta C e E) e da Bacia de Rejeitos (onde encontra-se o ponto de coleta C).

³GPS é a sigla de "Global Positioning System". É um sistema desenvolvido para a obtenção de coordenadas de posicionamento por meio de satélites.

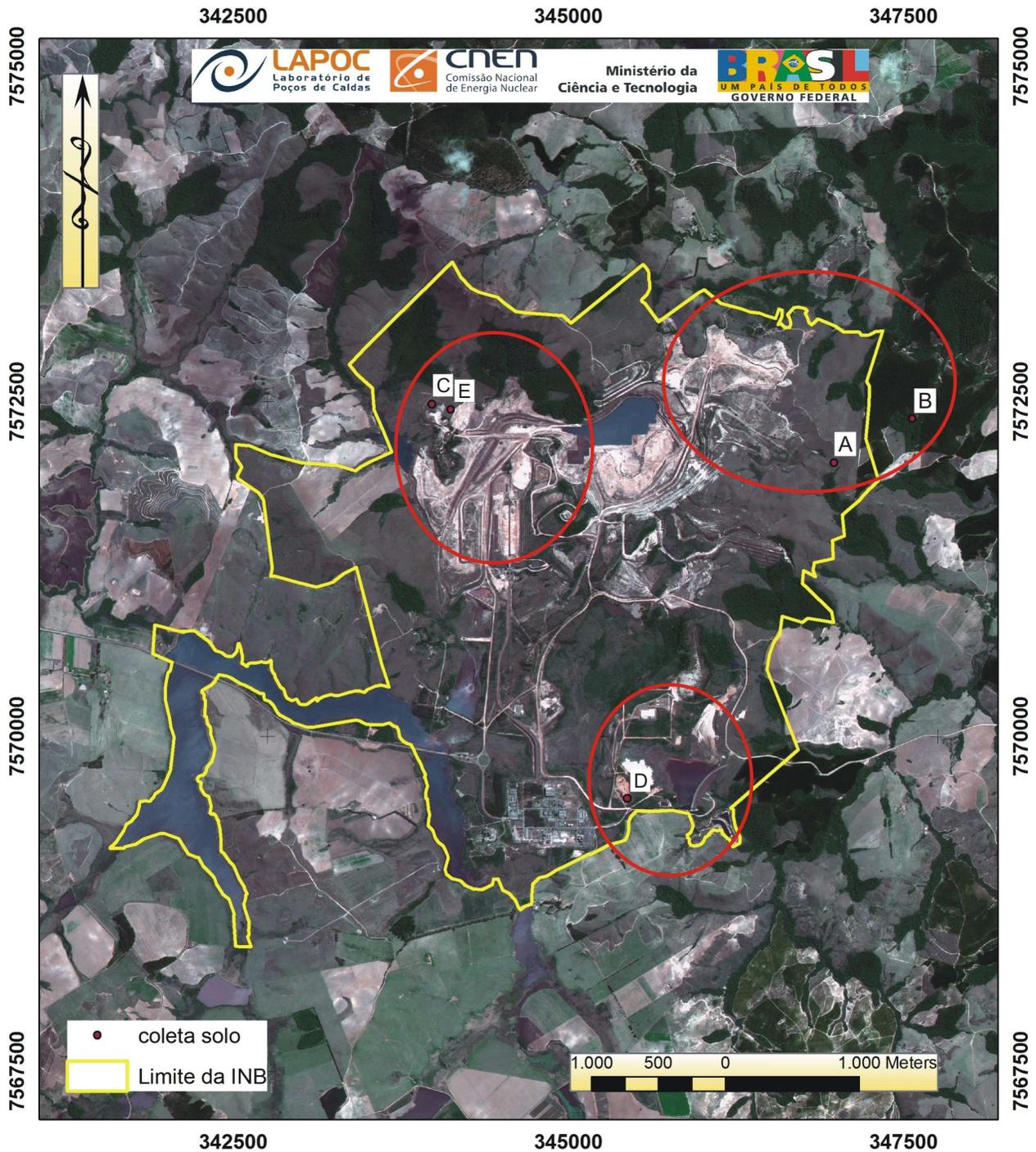


Figura 4.5: Fotografia de satélite da INB Caldas com a localização dos pontos de coleta de solo. (Fonte: GoogleMaps. Modificado pela autora.)

A definição dos pontos de coleta foi baseada na proximidade de locais onde pode ser interessante o estudo de uma possível contaminação do solo, ou onde o solo possa eventualmente ser utilizado como cobertura para fontes de contaminação. O Ponto A está localizado fora da área da INB Caldas em um local de mata nativa, ficando às margens de um dos afluentes do Córrego do Consulta. O solo do Ponto B foi coletado próximo ao Ponto A, porém dentro da área da INB Caldas. Os Pontos A e B estão localizados na área de influência da PE4. O Ponto C está próximo à represa do Córrego do Cercado e o Ponto E foi coletado de um talude de onde foi retirado material para uma tentativa de cobertura do PE4 (FRANKLIN, 2007). Os Pontos C e E estão localizados na área de influência da PE8. O Ponto D está localizado próximo à bacia de rejeitos com solo muito semelhante ao que foi utilizado para a construção do núcleo da barragem da mesma bacia. A Tabela 4.2 apresenta as coordenadas geodésicas e UTM⁴ dos pontos selecionados.

Tabela 4.2: Coordenadas geodésicas e UTM dos pontos de coleta.

COORDENADAS GEODÉSICAS					
	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E
Latitude (S)	21°56'46.40"	21°56'58.40"	21°56'41.60"	21°58'18.59"	21°56'44.41"
Longitude (W)	46°28'42.33"	46°29'03.66"	46°30'48.82"	46°29'58.50"	46°30'43.94"
COORDENADAS UTM					
	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E
N	7572389.188	7572014.233	7572501.385	7573223.214	7572416.349
E	347325.959	346717.571	343695.459	345132.254	343836.323

Para que o solo pudesse ser acondicionado nas colunas reproduzindo a densidade aparente (ρ_b) do campo realizou-se um ensaio para determinação desta densidade em cada um dos pontos de coleta selecionados. A técnica utilizada para este propósito foi baseada na Técnica do Anel Volumétrico (EMBRAPA, 1997), onde um anel metálico com volume conhecido é fincado no solo que deseja-se determinar a densidade aparente e retirado de forma que a amostra de solo preencha

⁴Em se tratando de posicionamento é fundamental o conceito de coordenada. Bastante familiar são as coordenadas geográficas cujos pontos de referência são a latitude e a longitude e altitude. Os pontos de um sistema de coordenadas geodésicas são definidos pelas seguintes coordenadas: latitude geodésica; longitude geodésica e a altitude elipsoidal ou seja são referentes a um elipsóide. As coordenadas UTM (Universal Transversa de Mercator) são baseados na projeção cilíndrica transversa do globo terrestre.

completamente o seu volume. A Figura 4.6 apresenta uma fotografia do coletor utilizado e outra registrando um momento da coleta das amostras para determinação de ρ_b .



(a) Coletor

(b) Procedimento de coleta

Figura 4.6: Fotografia da coleta de solo para determinação da densidade aparente.

O material retirado do solo é então acondicionado em embalagens plásticas e levado ao laboratório, onde é seco em estufa à temperatura de 110 ± 5 °C por 24 horas. Após a secagem a massa do material coletado é medida para que a densidade aparente ρ_b seja determinada através da Equação (4.1).

$$\rho_b = \frac{m_s}{V} \quad (4.1)$$

onde m_s é a massa de solo seca e V o volume do anel volumétrico utilizado. Os valores obtidos para cada um dos pontos de coleta estão apresentados na Tabela 4.3 a seguir. Observe-se que para o cálculo de ρ_b o volume utilizado foi de $V = 353,26 \text{ cm}^3$.

Tabela 4.3: Massa de solo seca e densidade aparente para o solo nos pontos de coleta.

	m_s [g]	ρ_b [g/cm ³]
Ponto A	447,16	1,266
Ponto B	411,96	1,166
Ponto C	365,24	1,034
Ponto D	495,76	1,403
Ponto E	488,48	1,383

Com o objetivo de caracterizar as amostras de solo coletadas foi realizada a análise granulométrica dessas amostras segundo o procedimento descrito pela Norma NBR-7181 (1984). Os resultados dessa análise granulométrica são apresentados na Tabela 4.4, onde podem ser observadas as porcentagens de partículas que definem o tipo de solo testado..

Tabela 4.4: Resultado da análise granulométrica (sem defloculante) das amostras de solo da INB Caldas.

Amostra	Porcentagem de Grãos		
	Argila [%]	Silte [%]	Areia [%]
Ponto A	31,0	52,1	16,9
Ponto B	25,0	38,5	36,4
Ponto C	7,1	76,7	16,3
Ponto D	20,5	57,7	21,9
Ponto E	7,1	47,1	45,8

A classificação dos solos quanto à textura é feita tendo-se como base a curva granulométrica do solo e uma escala de classificação proposta por uma associação, neste caso a escala da (NBR-7181, 1984) . A curva granulométrica obtida define a distribuição do tamanho das partículas do solo, enquanto a escala define a posição dos quatro grupos: pedregulhos, areias, siltes e argilas. Nesta classificação utiliza-se a seguinte regra para nomenclatura do solo: a fração predominante (com maior percentual) é o primeiro nome que aparece, seguido do nome da fração com o segundo

maior valor de percentual. Caso a fração com maior percentual tenha uma sub-divisão na classificação, esta deve ser mencionada na nomenclatura. Sendo assim, de acordo com a Tabela 4.4 as amostras de solo utilizadas podem receber a nomenclatura da seguinte forma: Ponto A – silte-argiloso, Ponto B – silte-arenoso, Ponto C – silte-arenoso, Ponto D – silte-arenoso e Ponto E – areia fina-siltosa.

Outro conjunto de informações importantes para que o solo utilizado seja determinado é a análise mineralógica e a análise química realizadas em amostras dos solos coletados. Os resultados da análise mineralógica realizada através de difração de raios-X estão apresentados na Tabela 4.5. Note que a composição dos minerais identificados são: Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), Hematita (Fe_2O_3), Microclina (KAlSi_3O_8), Moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e Ortoclásio (KAlSi_3O_8). Os resultados da análise química realizada por espectrometria por raios-X fluorescente estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Resultado da análise mineralógica das amostras de solo da INB Caldas.

Amostra	Predominante	Maior	Menor	Minoritária
Ponto A	Gibbsita (> 55%)	Goethita (< 25%)	Caolinita, Moscovita (< 10%)	Hematita (< 3%)
Ponto B	Gibbsita (> 65%)	Goethita (< 15%)	Caolinita, Hematita Moscovita (< 10%)	
Ponto C	Caolinita (> 30%)	Moscovita (< 30%)	Ortoclásio, Gibbsita (< 15%)	Goethita (< 10%)
Ponto D	Gibbsita (> 30%)	Goethita (< 30%)	Caolinita (< 15%)	Hematita (< 10%)
Ponto E	Microclina (> 70%)	Moscovita (< 15%)	Caolinita (< 10%)	Hematita (< 5%)

Tabela 4.6: Resultado da análise química das amostras de solo da INB Caldas.

Determinações	Amostras				
	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E
Al ₂ O ₃ (%)	52	54	39	46	30
Fe ₂ O ₃ (%)	13	18	4,1	11	2,9
K ₂ O (%)	3,0	2,4	5,6	5,4	13
MgO (%)	0,18	0,099	< 0,01	< 0,01	< 0,01
MnO (%)	0,18	0,69	< 0,01	0,16	< 0,01
Nb ₂ O ₅ (%)	0,097	0,090	0,066	0,011	0,036
P ₂ O ₅ (%)	0,23	< 0,01	0,11	< 0,01	0,13
SiO ₂ (%)	29	23	50	35	52
SiO (%)	0,069	0,035	0,045	< 0,01	0,15
TiO ₂ (%)	1,8	1,1	1,2	2,1	0,69
Y ₂ O ₃ (%)	0,022	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
ZnO (%)	0,027	< 0,01	< 0,01	0,31	< 0,01
ZnO ₂ (%)	0,41	0,34	0,22	0,35	< 0,01

4.1.3 Realização do experimento

Uma vez que o aparato experimental e os materiais de estudo foram bem definidos, a etapa seguinte é a descrição dos métodos utilizados para a realização do experimento. Neste ponto é importante relembrar que todos os experimentos foram realizados em condição de saturação e perturbação, onde o solo é compactado uniformemente na coluna, procurando-se utilizar a densidade observada no campo com seus poros totalmente preenchidos pela solução residente.

Antes de executar o experimento proposto foi preciso cumprir algumas etapas. Essas etapas envolvem os seguintes itens: montagem e enchimento da coluna, saturação da coluna, preparação da solução de deslocamento e preparação do material de suporte para a execução do experimento.

Para a montagem da coluna é preciso inicialmente realizar a montagem da terminação da mesma. Considere a extremidade inferior de uma coluna que esteja posicionada na vertical. A montagem da terminação deve ser feita da seguinte maneira: toma-se o disco de acrílico com a cavidade usinada voltada para cima, posiciona-se a placa metálica na cavidade, depois a membrana de nylon e por último a junta de vedação de borracha. Com cuidado para garantir o alinhamento dos

seis furos no disco e no anel, posiciona-se o anel cilíndrico (já com o anel de vedação de borracha colocado) sobre o disco e colocam-se os três parafusos de fixação, apertando firmemente.

Após a montagem de cada uma das duas terminações separadamente, coloca-se a coluna em uma das terminações para realizar o seu enchimento com o material de estudo e por último fecha-se a coluna com a outra terminação, prendendo todo o conjunto com os três parafusos longos.

É interessante observar que, para efeitos dos experimentos realizados neste trabalho, a membrana de nylon nas terminações da coluna tem a função de filtrar a solução para impedir o entupimento dos conectores e da tubulação com grãos que porventura se desprendam do material de estudo. Apesar de parecer que a princípio essa membrana só funcionaria com essa finalidade na terminação inferior da coluna, o mesmo é válido para a terminação superior. Isso ocorre porque se na terminação inferior a membrana filtra a solução que acabou de passar pela coluna (de cima para baixo) eventualmente arrastando algum grão, quando é feita a saturação da coluna (de baixo para cima, via vasos comunicantes) com a solução residente ocorre o inverso, ou seja, a membrana da terminação superior também filtra a solução que acabou de passar pela coluna.

O enchimento da coluna foi feito utilizando-se procedimentos a úmido recomendado por Biggar e Nielsen (1962), descrito pelos passos a seguir. A Figura 4.7 apresenta uma fotografia do momento do enchimento de uma das colunas utilizadas.

Passo 1 Colocou-se o solo em um recipiente e adicionou-se água suficiente para que o solo ficasse ligeiramente coeso. Um conteúdo gravimétrico de água θ_g em torno de 5% para areias e de 8 a 10% para solos com texturas mais finas é geralmente recomendado. Vale aqui observar que o conteúdo gravimétrico de água pode ser determinado através de um procedimento específico. Uma pequena amostra do material já umedecido de acordo com a orientação do *Passo 1* é acondicionada em um béquer, pesada (m_{wet}) e levada à estufa a uma temperatura de 100 °C por pelo menos 24 horas. Após o período de secagem o béquer deve ser retirado da estufa e sua massa medida novamente (m_{dry}). O conteúdo gravimétrico de água é então determinado através da Equação (4.2).

$$\theta_g = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \quad (4.2)$$

Passo 2 Para o caso de o solo não estar uniformemente úmido, cubriu-se ou sele o reservatório para minimizar as perdas evaporativas e permitiu-se que a água se redistribuisse e se equilibre por dois ou três dias, misturando o material periodicamente.



Figura 4.7: Fotografia do enchimento da coluna.

Passo 3 Após o equilíbrio definido no Passo 2, amostrou-se o solo e determine seu conteúdo gravimétrico de água θ_g através do método apresentado no Passo 1. Calculou-se a massa de solo úmido M_{wet} necessária para encher uma coluna de volume V_c à densidade aparente do solo (dry bulk density) ρ_b desejada. Essa massa é dada pela Equação (4.3).

$$M_{wet} = \rho_b(1 + \theta_g)V_c \quad (4.3)$$

Passo 4 Pesou-se a massa de solo calculada e acondicionando-a na coluna uniformemente com um pistão ou acessório similar. A Figura 4.7 mostra uma fotografia do processo de enchimento da coluna.

Para a saturação das colunas foi feito o seguinte procedimento. Conectou-se-se a saída da coluna a um reservatório de solução residente e lentamente ergueu-se o reservatório, de modo que a solução infiltrasse pra cima no solo e empurrasse o ar contido nos poros para o topo. Para evitar o aprisionamento de ar, o reservatório deve ser elevado muito lentamente, ao longo de 24 horas ou mais, dependendo das características do solo. Uma alternativa útil para acelerar o processo é aplicar uma pressão manométrica negativa baixa na entrada da coluna. Note-se que, mesmo que um experimento não-saturado esteja sendo planejado, é recomendado que a coluna seja inicialmente saturada. As Figuras 4.8 e 4.9 mostra um esquema da montagem de saturação do experimento e uma fotografia tirada durante o procedimento de saturação de uma das colunas. Foi observado durante a montagem dos ensaios realizados que, para o solo arenoso o processo de saturação transcorreu em poucas horas, permitindo que a saturação e a execução do ensaio pudessem ser realizadas no mesmo dia. Já as amostras de solo da INB Caldas tiveram comportamento diferente no processo de saturação. Aquelas cujo o solo possui característica de muita permeabilidade saturaram em pouco mais de 24 horas, as outras cuja característica apresentada é de pouca permeabilidade levaram vários dias para que toda a coluna estivesse preenchida com a solução residente.

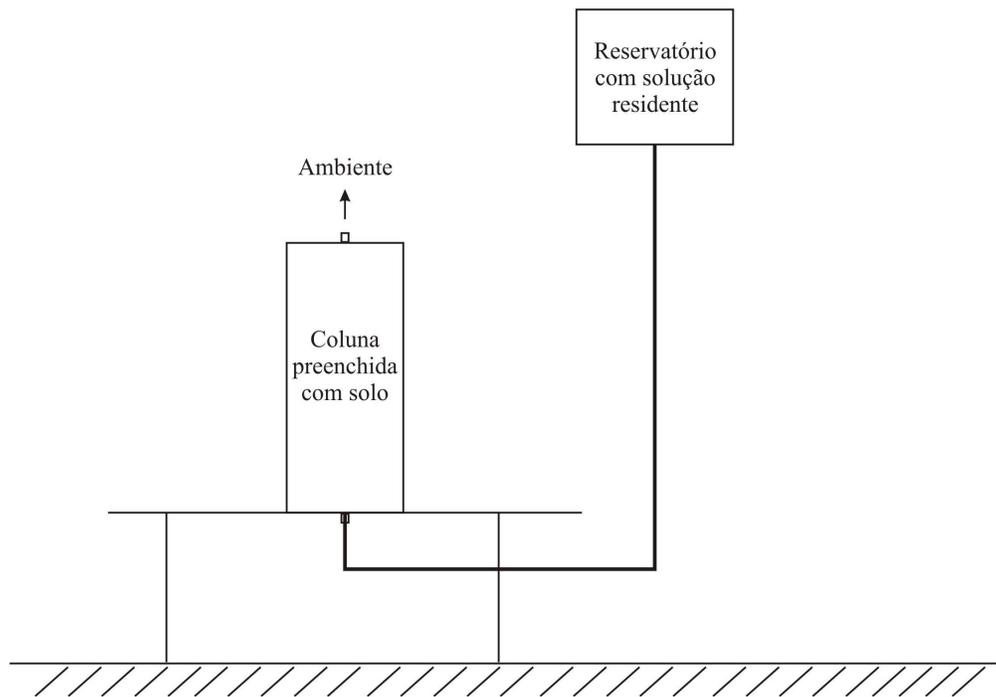


Figura 4.8: Desenho esquemático do procedimento de saturação da coluna.



Figura 4.9: Fotografia do procedimento de saturação da coluna.

O passo seguinte é a preparação da solução de deslocamento. Para acompanhar a concentração do soluto no efluente, pode-se coletar amostras e enviá-las para análise química. Entretanto, esse procedimento é lento e custoso, visto que as amostras passariam por um processo normal de análise. Além disso, o período de injeção do soluto deve ser pré-determinado uma vez que não se dispõe de nenhuma informação sobre a concentração do soluto no efluente durante a execução. Por facilidade optou-se por utilizar cloreto de potássio (KCl) dissolvido em água destilada, numa certa concentração, como solução de deslocamento de forma que a concentração do soluto KCl foi acompanhada no efluente através de medidas de condutividade elétrica. Foi adotada uma solução de KCl em água com concentração de $0,01\text{ M}$ (mol por dm^3). Em cada ensaio, foi feita uma reta de ajuste entre a concentração de cloreto de potássio na solução de deslocamento e a condutividade elétrica medida. A solução foi sempre preparada no dia de execução do experimento, da seguinte maneira: lembrando que a massa molecular do cloreto de potássio é de $74,6\text{ g}$, mede-se $7,46\text{ g}$ de

cloreto de potássio em pó e dilui-se esta massa em água destilada utilizando-se um balão volumétrico com capacidade de 1 dm^3 . Em seguida a solução é transferida para o reservatório da solução de deslocamento. Para medir a condutividade elétrica da solução de deslocamento e do efluente da coluna foi utilizado o condutivímetro de bancada.

Após o trabalho de preparação do aparato experimental, o passo seguinte foi a execução do experimento. Os detalhes da realização do experimento estão apresentados a seguir.

O experimento realizado neste trabalho consistiu em estabelecer uma condição de fluxo permanente utilizando na entrada da coluna de solo a solução residente e então introduzir a solução de deslocamento, mantendo a mesma condição de fluxo. Amostras do efluente foram coletadas e analisadas para determinar o conteúdo do soluto, de modo que seja possível a construção de curvas de concentração de soluto variando com o tempo.

Antes de iniciar-se o experimento, todo o sistema foi montado de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.1, na página 41. Para isso todos os itens descritos como necessários para a execução do experimento devem estar disponíveis, a saber: bomba seringa, reservatórios com as soluções residente e de deslocamento, a coluna de solo montada e saturada, o coletor de frações com os tubos de ensaio identificados e um condutivímetro.

Uma vez que todos os itens necessários estavam disponíveis, conectou-se o reservatório contendo a solução residente à entrada da coluna, estabelecendo um fluxo constante através do ajuste da bomba-seringa. Deve-se evitar que uma razão de fluxo muito elevada seja estabelecida porque a pressão elevada pode causar a compactação do solo e, para caso de solos com característica de pouca permeabilidade, pode ocorrer uma falha na conexão pelo aumento da pressão na tubulação. A saída da coluna deve ser deixada aberta para a atmosfera. Deve se verificar se os fluxos de entrada e saída atingiram o regime permanente através da medição do fluxo de entrada e saída realizada repetidas vezes, antes do início do experimento. Essa medida pode ser realizada de forma simples através da coleta do efluente em um tempo determinado. O volume de efluente deve ser medido para que o fluxo dado pela razão entre o volume medido e o tempo cronometrado possa ser determinado.

O início do experimento aconteceu trocando-se a conexão da entrada da coluna do reservatório contendo a solução residente para o reservatório contendo a solução de deslocamento. Note-se que o momento em que esse procedimento foi executado foi registrado como tempo zero. No momento em que esta a for realizada, o coletor de frações deve ser avançado para um novo tubo de ensaio marcado como o primeiro a receber o efluente após o início do experimento. É importante observar que a solução de entrada deve ser trocada rapidamente para que a interrupção do fluxo e a mistura da solução fora do solo sejam minimizadas.

A solução de deslocamento foi aplicada até que a concentração de soluto na saída da coluna (C_e) atingiu um valor próximo da concentração aplicada na entrada (C_0) da coluna, ou seja $C_e/C_0 \approx 1$. A solução residente foi então aplicada até que a concentração de soluto no efluente fosse igual à concentração da solução residente. Dependendo do soluto usado, a coluna pode ser regenerada à condição inicial e os experimentos de deslocamento subsequentes podem ser realizados.

Durante todo o tempo em que o experimento foi realizado, o efluente da coluna que está sendo captado nos tubos de ensaio teve sua condutividade elétrica medida com a ajuda de um condutivímetro. Assim foi possível determinar o momento em que o valor da concentração na saída da coluna se aproximou do valor da concentração aplicada na entrada da mesma. Da mesma forma, depois que a solução residente volta a ser aplicada à entrada da coluna, observou-se o momento em que a concentração do soluto retornou ao valor inicial.

Como resultado desse procedimento obteve-se uma tabela com valores de condutividade elétrica relacionados ao tempo. Os valores de condutividade elétrica puderam então ser correlacionados aos valores de concentração do soluto através de uma reta de calibração na qual os dois pontos de ajuste são: (0 Molar, condutividade elétrica da água destilada) e (C_0 Molar; condutividade elétrica da solução de deslocamento). Sendo assim, como resultado final obteve-se uma curva relacionando a concentração do efluente com o tempo, ou seja, $C_e(t)$.

4.2 Estimativa de parâmetros

A determinação dos parâmetros hidráulicos que foi proposta no objetivo deste trabalho envolve, além da execução de experimentos de bancada que foi detalhado na Seção 4.1, a utilização dos resultados desses experimentos como dados de entrada para um código de simulação computacional que permita a estimativa dos parâmetros em questão. Para a estimativa dos parâmetros foi selecionado o código de simulação computacional Hydrus-1D que utiliza o Método de Levenberg-Marquardt para a solução do Problema Inverso. A seguir são apresentados alguns detalhes do código Hydrus-1D na Seção 4.2.1, além dos detalhes relativos às estimativas realizadas neste trabalho na Seção 4.2.2.

4.2.1 Características do Hydrus-1D

Os detalhamentos apresentados nesta seção foram baseados no manual de referência do Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008). O Hydrus-1D é um pacote para simulação unidimensional (*a*) do fluxo de água para situações de saturação variável; (*b*) da circulação de calor; e (*c*) do transporte de solutos. O programa Hydrus-1D resolve numericamente a equação de Richards 3.6 para fluxo de água saturados e não-saturados, além de equações de advecção-dispersão de calor e de transporte de solutos. Na solução para o problema de fluxo de água pode-se considerar o fluxo do tipo dupla-porosidade, em que uma fração do conteúdo de água é móvel e outra fração imóvel, ou duplo fluxo tipo permeabilidade envolvendo duas regiões móveis. As equações de transporte de soluto incorporam os efeitos da produção de primeira ordem para degradação independente de outros solutos e a reação de decaimento que asseguram a ligação necessária entre os solutos envolvidos na cadeia de decaimento de primeira ordem seqüencial. O Hydrus-1D pode considerar até cinco solutos, que podem ser acoplados em uma corrente unidirecional ou podem mover-se independentemente uns dos outros.

O código do Hydrus-1D pode ser usado para analisar a água e o movimento de solutos em meios porosos não-saturados, parcialmente saturados, ou totalmente saturados. A região de fluxo em si pode ser composta por solos não uniformes. Fluxo e transporte podem ocorrer na vertical, horizontal, ou em uma direção levemente inclinada. Primeira e terceira condições de contorno podem ser implementadas para o transporte de soluto e de transporte de calor. Além disso, o Hydrus-1D implementa a técnica Levenberg-Marquardt para a estimativa inversa dos parâmetros hidráulicos do solo e/ou parâmetros de transporte de soluto. O Hydrus-1D possui ainda um recurso que faz uma predição via redes neurais (ŠIMŮNEK et al., 2008) dos valores dos parâmetros hidráulicos com base em um banco de dados com valores obtidos para solos típicos. Para obter a predição através

desse recurso é preciso fornecer alguns conjuntos de informações sobre o material poroso. Um dos conjuntos possíveis é a composição do material em porcentagens de areia, argila e silte, mais a densidade aparente. Note-se que os valores obtidos para os parâmetros podem ser utilizados como valores iniciais para o procedimento de estimativa.

Métodos inversos são tipicamente baseados na minimização de uma função objetivo adequada, que expressa a discrepância entre os valores observados e a resposta prevista do sistema. As propriedades hidráulicas do solo para este propósito devem ser descritas por um modelo analítico com parâmetros conhecidos. A resposta do sistema é representada por uma solução numérica da equação de fluxo, enriquecida com as funções hidráulicas parametrizadas, com parâmetros de transporte selecionados e com condições de contorno e inicial adequadas. Estimativas iniciais do sistema de parâmetros otimizado são então melhoradas iterativamente durante o processo de minimização, até que um determinado grau de precisão seja obtido. Infelizmente, apesar de possuir implementado o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros, o Hydrus-1D não permite a otimização do experimento conforme explicado na Seção 3.3.3.

No Hydrus-1D as equações de fluxo e transporte são resolvidas numericamente usando um esquema de elementos finitos linear padrão do tipo Garlenkin, ou modificações do mesmo. O programa é uma versão unidimensional do Hydrus-2D e Hydrus(2D/3D), códigos que simulam o movimento de água, calor e de solutos em duas ou três dimensões, em meios variavelmente saturados. O código-fonte do Hydrus-1D foi desenvolvido e testado em um PC Pentium 4 utilizando o Microsoft Fortran compilador PowerStation. Diversas extensões do MS Fortran além do padrão ANSI foram utilizados para permitir a comunicação com o usuário com uma interface gráfica amigável.

4.2.2 Estimativas propostas

Antes de iniciar a discussão sobre as estratégias utilizadas para o processo de estimativa dos parâmetros é interessante que alguns aspectos sejam observados. Para o solo arenoso utilizou-se a suposição de que o soluto e o solo não apresentavam reação entre si, uma vez que o material utilizado apresentava características de não-reatividade. Dessa forma, o parâmetro K_d foi assumido como sendo igual a zero e não foi incluído na lista de parâmetros estimados, que resumiu-se aos parâmetros θ_s , K_s e D . Já para as amostras de solo da INB Caldas as estimativas incluíram o parâmetro K_d , pois observou-se que nesse caso o soluto reagiu com o meio poroso, ficando retido no mesmo. A Tabela 4.7 mostra um resumo dos parâmetros estimados para cada material testado.

Tabela 4.7: Parâmetros estimados para o solo arenoso e para o solo da INB Caldas.

Parâmetros Estimados para o Solo Arenoso	
θ_s	conteúdo de saturação hidráulica
K_s	condutividade hidráulica saturada [m/s]
D	coeficiente de dispersão
Parâmetros Estimados para o Solo da INB Caldas	
θ_s	conteúdo de saturação hidráulica
K_s	condutividade hidráulica de saturação
D	coeficiente de dispersão
K_d	coeficiente de distribuição

Sendo assim, para se obter as estimativas dos parâmetros de interesse com pequeno desvio-padrão para os valores estimados foi preciso verificar algumas táticas de estimativa. O código de simulação computacional Hydrus-1D permite que diversas combinações relativas aos parâmetros estimados sejam realizadas. Os resultados obtidos com o solo arenoso foram testados utilizando-se quatro estratégias de estimativa que estão descritas a seguir e que estão resumidas na Tabela 4.8.

A primeira estratégia de estimativa realizada neste trabalho para o solo arenoso, chamada Estratégia 1, foi feita de forma que todos os parâmetros envolvidos no problema fossem estimados simultaneamente. No entanto, vale observar aqui que estimativas simultâneas envolvendo muitos parâmetros tendem a ser complexas e podem resultar em parâmetros estimados que não apresentam boa confiabilidade.

Note-se que neste trabalho todos os experimentos foram realizados em condição de saturação de água. Além disso, o termo em comum entre os problemas de escoamento de água e transporte de soluto é o parâmetro de conteúdo de água (θ) e esse parâmetro é constante em situações de saturação. A partir dessas informações, uma segunda estratégia de estimativa foi realizada para o solo arenoso, chamada Estratégia 2. Esta considerou o desacoplamento entre as equações, ou seja, a solução para o fluxo de água foi resolvida separadamente da solução para o transporte de soluto. A Estratégia 2 foi dividida em duas etapas. Na Estratégia 2A os parâmetros θ_s e K_s foram obtidos utilizando-se o recurso de predição neural do Hydrus-1D descrito na Seção 4.2.1 e considerados constantes. Para a obtenção dos parâmetros θ_s e K_s através da rede neural foram utilizados os valores 100% de areia, 0% de silte e 0% de argila, de forma que os parâmetros gerados seriam compatíveis à um solo totalmente composto por areia. Além disso foram fornecidos ao código os

valores calculados para a densidade aparente ρ_b para cada ensaio realizado. Foi então realizada a estimativa do parâmetro D . Em seguida na Estratégia 2B o valor para o parâmetro D que havia sido estimado na Estratégia 1A foi utilizado como valor constante e foi realizada a estimativa dos parâmetros θ_s e K_s .

Utilizando-se ainda o conceito apresentado para a Estratégia 2, foi realizada uma terceira estratégia, chamada Estratégia 3, também dividida em duas etapas. Na primeira etapa (Estratégia 3A) os parâmetros θ_s e K_s foram obtidos com a predição neural do Hydrus-1D e considerados constantes. Foi realizada então a estimativa do parâmetro de D . Posteriormente foi realizada a segunda etapa (Estratégia 3B) onde a estimativa simultânea de todos os parâmetros foi realizada, utilizando-se como valores iniciais para θ_s e K_s os valores obtidos com a predição neural e para D o valor obtido na Estratégia 3A. Essa estratégia teve como objetivo verificar se havia uma melhora na reprodução do comportamento experimental caso os parâmetros fossem estimados simultaneamente, porém tendo como valor inicial para os parâmetros de transporte estimados. Finalmente, uma quarta estratégia foi realizada, chamada Estratégia 4, onde os valores dos parâmetros estimados na Estratégia 1 foram utilizados como valores iniciais e foi feita a estimativa simultânea de todos os parâmetros.

A escolha da melhor estratégia deve ser feita com base nos resultados de estimativa obtidos, levando-se em consideração dois fatores: (a) a reprodução do comportamento experimental observado quando os parâmetros estimados são utilizados na solução das equações e (b) os valores obtidos para os desvios-padrão quando comparados aos valores obtidos para o parâmetro. Essa discussão é apresentada no Capítulo 5, onde os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

Vale ressaltar que o estudo da melhor estratégia de estimativa foi apresentado neste trabalho para o solo arenoso, pois esse foi o material escolhido com o material de ensaio para a implantação do método selecionado para a obtenção dos parâmetros de interesse. Em trabalhos futuros não é necessário que toda essa discussão seja revisitada. Porém este estudo deve ser realizado para que a melhor estratégia seja utilizada e para que os resultados obtidos sejam otimizados.

Nas estimativas realizadas com os resultados experimentais obtidos para o solo da INB Caldas foram estimados todos os parâmetros apresentados na Tabela 3.1. Como observado anteriormente, também para estes resultados foram testadas as diversas estratégias descritas para o solo arenoso. No entanto, por motivos de simplicidade de leitura apenas os resultados da estratégia selecionada são apresentados no Capítulo 5. Nesse caso a estratégia que apresentou melhores resultados foi a Estratégia 2. Na primeira etapa (Estratégia 2A) os parâmetros θ_s e K_s foram obtidos com a predição neural do Hydrus-1D e considerados constantes. Para a geração dos parâmetros pela rede neural foram fornecidos ao código os valores de percentual de areia, argila e silte obtidos

na análise granulométrica das amostras, que estão apresentados na Tabela 4.4. Além disso, foram fornecidos também os valores de ρ_b utilizados para o enchimento da colunas que estão apresentados na Tabela 4.3. Foi realizada então a estimativa dos parâmetros de D e K_d . Posteriormente foi feita a segunda etapa (Estratégia 2B) onde a estimativa simultânea de todos os parâmetros foi realizada, utilizando-se como valores iniciais para θ_s e K_s os valores obtidos com a predição neural e para D e K_d os valores obtidos na Estratégia 2A. Esta informação também está resumida na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Estratégias de estimativas de parâmetros utilizando o Hydrus-1D.

Solo Arenoso			
	Valores Iniciais para os Parâmetros		Parâmetros Estimados
	θ_s e K_s	D	
Estratégia 1	Predição neural	0,1	θ_s, K_s e D
Estratégia 2A	Predição neural	0,1	D
Estratégia 2B	Predição neural	Resultado da Estratégia 2A	θ_s e K_s
Estratégia 3A	Predição neural	0,1	D
Estratégia 3B	Predição neural	Resultado da Estratégia 3A	θ_s, K_s e D
Estratégia 4	Resultado da Estratégia 1	Resultado da Estratégia 1	θ_s, K_s e D
Solo da INB Caldas			
	Valores Iniciais para os Parâmetros		Parâmetros Estimados
	θ_s e K_s	D e K_d	
Estratégia 2A	Predição neural	0,1	D e K_d
Estratégia 2B	Predição neural	Resultado da Estratégia 2A	θ_s, K_s

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Após a seleção do aparato experimental, dos materiais de ensaio e do código de simulação computacional adequados para execução deste trabalho, cujas características foram detalhadas no Capítulo 4, foram realizados os ensaios experimentais e as estimativas dos parâmetros. Note-se que essas estimativas foram realizadas de acordo com as estratégias resumidas na Tabela 4.8. A Seção 5.1 apresenta os resultados obtidos com os experimentos de transporte de soluto e os resultados das estimativas para os ensaios realizados com o solo arenoso. A Seção 5.2 apresenta os resultados obtidos com os experimentos de transporte de soluto e com as estimativas para os ensaios realizados com as amostras de solo da INB Caldas.

5.1 Resultados experimentais e de estimativa para solo arenoso

Foram realizados um total de 8 ensaios do experimento de transporte de soluto utilizando como material o solo arenoso e como soluto cloreto de potássio (KCl) à concentração de 0,01 Moles dm^{-3} . Um resumo das condições experimentais encontra-se na Tabela 5.1, onde cada um dos ensaios é identificado com um número e são dados detalhes como (*a*) as dimensões da coluna, (*b*) a faixa de granulometria do solo arenoso de acordo com a Tabela 4.1, (*c*) a densidade aparente ρ_b , (*d*) o fluxo de saída da coluna e (*e*) o número de medidas experimentais obtidas. Os parâmetros estimados nesta etapa do trabalho são aqueles que estão listados na Tabela 4.7 para solo arenoso.

Os dados obtidos com os experimentos de transporte de soluto foram utilizados como informações de entrada para a realização da estimativa de parâmetros discutida na Seção 4.2 para todas as estratégias listadas na Tabela 4.8 e para as características apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Dados dos ensaios experimentais e de estimativa realizados com solo arenoso.

	Dimensões da Coluna		Granu. Faixa	ρ_b [g/cm ³]	Fluxo de saída [cm ³ /(cm ² min)]	Nº Medidas Experimentais
	Diâmetro [cm]	Altura [cm]				
Ensaio 1	6,35	7,62	1	1,82	0,292	29
Ensaio 2	6,35	15,24	1	1,74	0,112	33
Ensaio 3	10,16	7,62	1	1,82	0,306	86
Ensaio 4	10,16	15,24	1	1,71	0,112	63
Ensaio 5	6,35	7,62	2	1,62	0,287	25
Ensaio 6	6,35	15,24	2	1,61	0,111	31
Ensaio 7	10,16	7,62	2	1,78	0,286	49
Ensaio 8	10,16	15,24	2	1,82	0,110	97

Todos os gráficos apresentados na Seção 5.1 mostram as curvas de concentração de soluto em função do tempo $[C(t)]$ que foram obtidas experimentalmente ou através da simulação computacional. Vale observar que nos gráficos em questão a linha pontilhada representa a concentração de soluto imposta à entrada da coluna, os pontos representam as concentrações medidas experimentalmente na saída da coluna e a linha contínua representa a curva de concentração calculada através da simulação computacional utilizando-se os valores dos parâmetros estimados para a solução dos modelos.

A Figura 5.1 apresenta as curvas de concentração experimentais de $C(t)$ obtidas para os Ensaios 1, 2, 3 e 4, que são os ensaios que foram realizados com o solo arenoso na granulometria da Faixa 1 e com quatro colunas com dimensões de diâmetro e comprimento diferentes. Além disso, são mostradas em conjunto as curvas calculadas com do Hydrus-1D utilizando-se os parâmetros estimados através da Estratégia 1.

Como esperado, comparando-se as Figuras 5.1.a e 5.1.b e as Figuras 5.1.c e 5.1.d pode-se observar o efeito do aumento do comprimento das colunas nos resultados experimentais. Fica evidente que quando há um aumento no comprimento da coluna o tempo necessário para que a concentração do soluto na saída da coluna comece a ser percebida aumenta também, fato que está de acordo com a expectativa à respeito, uma vez que o soluto levará mais tempo para percorrer uma coluna de maior comprimento.

A comparação entre as Figuras 5.1.a e 5.1.c e entre as Figuras 5.1.b e 5.1.d mostra o efeito que pode ser observado quando o diâmetro das colunas é aumentado. Nesse caso pode-se ver que o aumento do diâmetro também representa um aumento no tempo necessário para que o soluto percorra a coluna e seja observado na saída da mesma. Obviamente, nesse caso pode-se dizer

que esse comportamento não está de acordo com o previsto no modelo utilizado, uma vez que o modelo assume a condição unidimensional com relação ao comprimento, deixando claro que variações no diâmetro da coluna deveriam resultar em variações desprezíveis no comportamento do deslocamento do soluto dentro da coluna.

Com relação aos resultados da estimativa dos parâmetros, pode-se observar que as curvas de concentração calculadas com os parâmetros a partir dos com os resultados experimentais obtidos com as colunas de menor comprimento (Ensaio 1 e 3) são as que reproduzem melhor o comportamento experimental, como pode ser visto nas Figuras 5.1.a e 5.1.c. Quando os resultados das colunas de maior comprimento foram utilizados (Ensaio 2 e 4), Figuras 5.1.b e 5.1.d, os parâmetros estimados aplicados à solução do problema resultaram em valores de concentração que não reproduzem perfeitamente o comportamento experimental observado.

A Figura 5.2 também apresenta os resultados experimentais para os Ensaio 1, 2, 3 e 4, porém com as concentrações calculadas obtidas utilizando-se os parâmetros estimados através da Estratégia 2. Pode-se observar que neste caso o comportamento das concentrações calculadas com os valores dos parâmetros estimados para os Ensaio 2 e 4 (Figuras 5.2.b e 5.2 não reproduziu com perfeição o comportamento experimental. Para o caso apresentado na Figura 5.2 as curvas de concentração calculadas com os parâmetros estimados não chegaram nem mesmo ao valor máximo obtido experimentalmente. Os Ensaio 1 e 3 (Figuras 5.2.a e 5.2.c) apresentaram resultados para concentrações calculadas muito parecidos com os obtidos na Estratégia 1.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram os resultados experimentais para os Ensaio 1, 2, 3 e 4 com os valores de concentrações calculadas com os parâmetros estimados através das Estratégias 3 e 4, respectivamente. Vale observar que nenhuma mudança no comportamento das concentrações calculadas com relação aos resultados da Estratégia 2 foram observados.

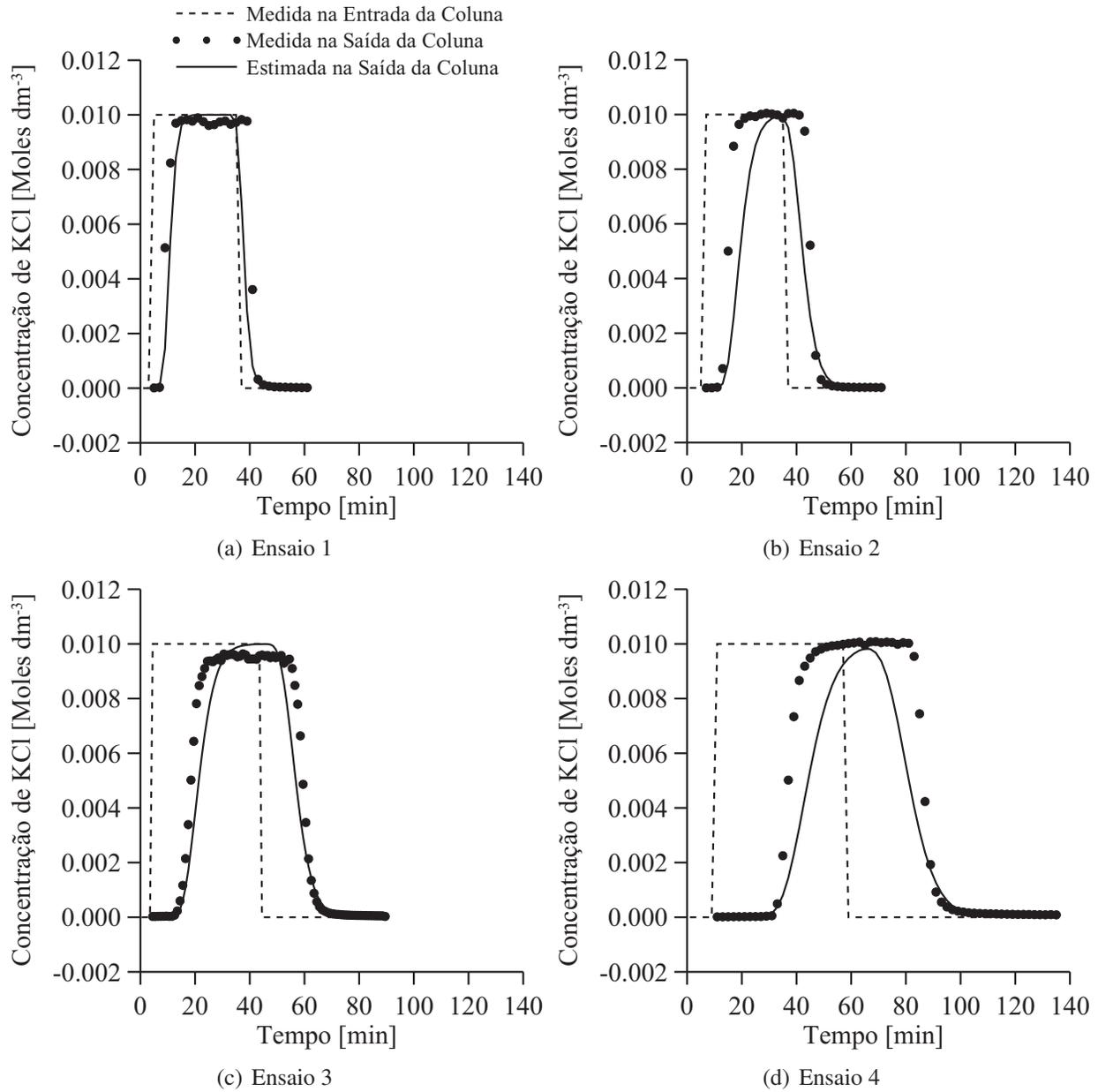


Figura 5.1: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 1.

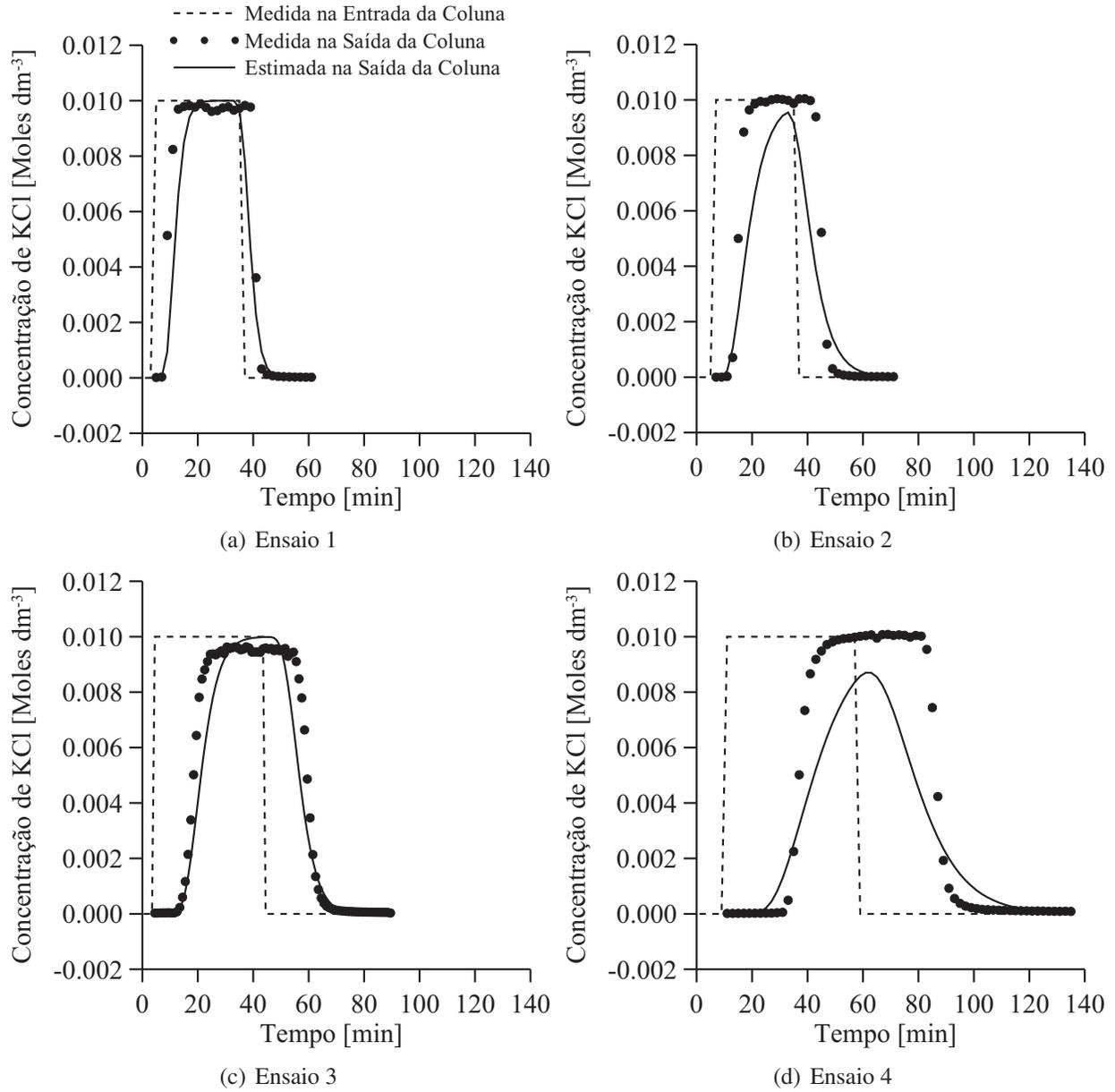


Figura 5.2: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 2.

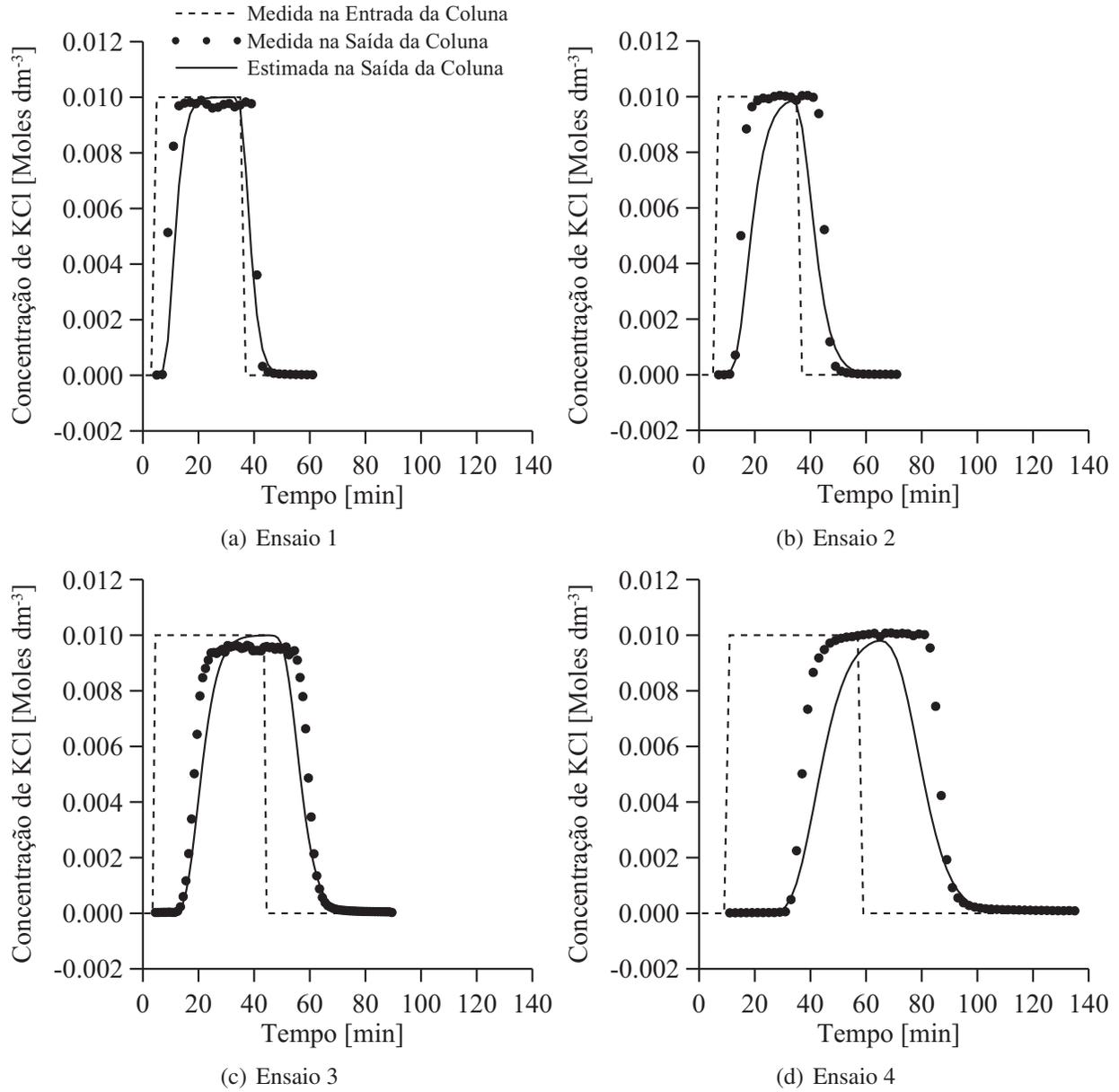


Figura 5.3: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 3.

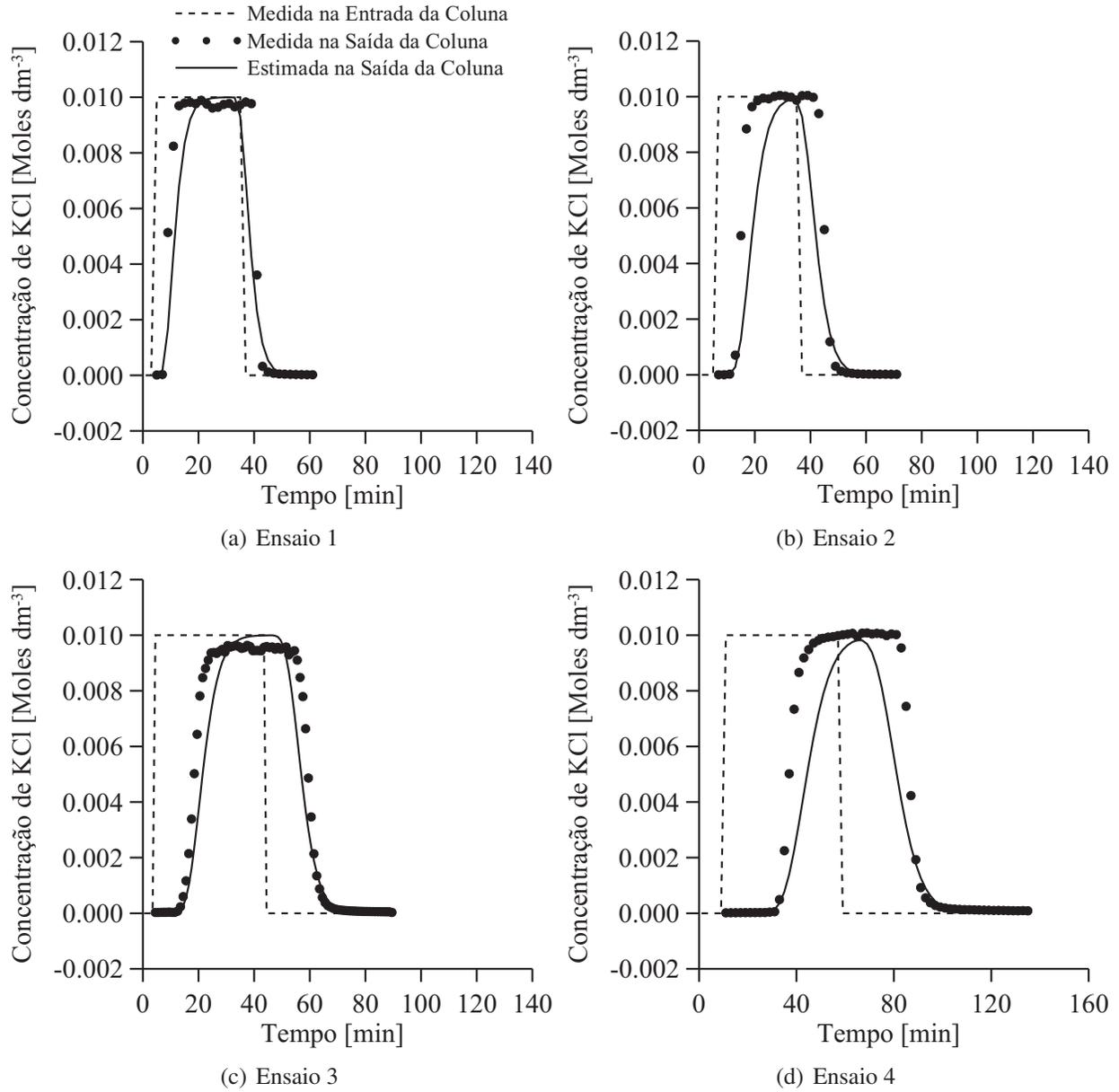


Figura 5.4: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 4.

As Tabelas 5.2– 5.5 apresentam (a) os valores iniciais utilizados nas estimativas dos parâmetros, (b) os valores dos parâmetros estimados para os Ensaios 1, 2, 3 e 4 utilizando-se as Estratégias 1, 2, 3 e 4, respectivamente, com solo arenoso e granulometria na Faixa 1 e (c) os valores de desvios-padrão obtidos nas estimativas. Uma análise comparativa entre os valores estimados e os desvios-padrão apresentados nas quatro tabelas citadas revela que não é possível identificar claramente qual das estratégias testadas apresenta os melhores resultados. Deve-se lembrar que valores pequenos para o desvio-padrão quando comparados aos valores estimados para os parâmetros indicam boa estimativa. De fato, todas mostram boas estimativas, com pequenas variações entre si. Para o caso de ser necessária a escolha de uma das estimativas, a Estratégia 3 parece ser uma melhor alternativa, por apresentar em média os menores desvios-padrão.

Tomando-se então a Tabela 5.4 (referente à Estratégia 3) é possível então fazer uma análise entre os parâmetros estimados para os ensaios realizados. Pode-se notar que há pouca variação nos valores obtidos para o parâmetro θ_s , o que indica que mesmo quando há a variação nas dimensões da coluna o parâmetro referente ao conteúdo de água de saturação não varia. Por outro lado, a variação nas dimensões da coluna influi nos valores estimados de K_s e D , como pode ser visto nos resultados apresentados. De fato, o valor de K_s aumenta quando há um aumento no comprimento da coluna (comparação entre os Ensaios 1 e 2 e os Ensaios 3 e 4) e quando há um aumento no diâmetro da coluna (comparação entre os Ensaios 1 e 3 e os Ensaios 2 e 4). O aumento no valor de K_s com o aumento do comprimento está de acordo com a previsão da teoria, uma vez que K_s e o comprimento são parâmetros diretamente proporcionais. Já o aumento do valor de K_s vinculado ao aumento do diâmetro não pode ser explicado tendo como base à teoria, uma vez que os parâmetros K_s e diâmetro são inversamente proporcionais. Neste caso deve-se levar em conta nesta avaliação que não houve o cuidado de se reproduzir exatamente as condições experimentais em todos os testes e as diferenças nas condições podem ter influenciado nas variações dos parâmetros estimados. O mesmo comportamento pode ser observado para o parâmetro D . Isso também está de acordo com o esperado, uma vez que é esperado que o parâmetro D aumente com a área.

Outra observação que pode ser feita com relação aos resultados apresentados na Tabela 5.4 é que melhores resultados de estimativa são obtidos para os Ensaios 1 e 3 (colunas de menor comprimento) do que para os Ensaios 2 e 4 (colunas de maior comprimento), pois os valores de desvios-padrão para esses casos são ligeiramente menores. Esse comportamento está de acordo com o que foi observado nos gráficos apresentados anteriormente.

Tabela 5.2: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 1.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 1	θ_s	0,30	0,32	0,09
	K_s	0,59	0,34	0,09
	D	0,10	0,2	0,1
Ensaio 2	θ_s	0,31	0,28	0,02
	K_s	0,69	0,56	0,09
	D	0,10	0,6	0,4
Ensaio 3	θ_s	0,29	0,29	0,01
	K_s	0,57	0,8	0,2
	D	0,10	0,27	0,06
Ensaio 4	θ_s	0,32	0,27	0,01
	K_s	0,74	1,1	0,4
	D	0,10	0,4	0,1

Tabela 5.3: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 2.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 1	θ_s	0,30	0,38	0,03
	K_s	0,59	0,39	0,09
	D	0,10	0,4	0,2
Ensaio 2	θ_s	0,31	0,30	0,03
	K_s	0,69	2,4	0,5
	D	0,10	1,53	0,08
Ensaio 3	θ_s	0,29	0,29	0,01
	K_s	0,57	0,55	0,07
	D	0,10	0,31	0,04
Ensaio 4	θ_s	0,32	0,28	0,02
	K_s	0,737	0,4	0,2
	D	0,100	1,16	0,08

Tabela 5.4: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 3.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 1	θ_s	0,30	0,37	0,03
	K_s	0,59	0,33	0,02
	D	0,10	0,4	0,1
Ensaio 2	θ_s	0,31	0,28	0,03
	K_s	0,69	0,5	0,1
	D	0,10	0,9	0,5
Ensaio 3	θ_s	0,29	0,29	0,01
	K_s	0,57	0,64	0,08
	D	0,10	0,28	0,08
Ensaio 4	θ_s	0,32	0,27	0,01
	K_s	0,74	0,99	0,09
	D	0,10	0,4	0,2

Tabela 5.5: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 1 utilizando a Estratégia 4.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 1	θ_s	0,32	0,38	0,04
	K_s	0,39	0,36	0,08
	D	0,24	0,5	0,1
Ensaio 2	θ_s	0,28	0,28	0,02
	K_s	0,56	0,3	0,1
	D	0,61	0,7	0,4
Ensaio 3	θ_s	0,29	0,29	0,05
	K_s	0,80	0,51	0,08
	D	0,27	0,3	0,2
Ensaio 4	θ_s	0,27	0,27	0,01
	K_s	1,14	0,6	0,2
	D	0,37	0,4	0,1

A Figura 5.5 apresenta as curvas experimentais de concentração $[C(t)]$ obtidas para os Ensaios 5, 6, 7 e 8, juntamente com as curvas calculadas com do Hydrus-1D utilizando-se os parâmetros estimados através da Estratégia 1. Vale lembrar que todos os ensaios relacionados aos gráficos dessa figura foram realizados utilizando-se solo arenoso com a granulometria na Faixa 2.

De forma similar ao que foi observado para os resultados obtidos com a granulometria na Faixa 1, apresentados na Figura 5.1, o que pode ser notado é que obviamente aumentos no comprimento das colunas levam ao aumento no tempo para que o soluto as percorra, ou seja, para observar variações na concentração de soluto no efluente. Tal comportamento esperado pode ser observado comparando-se as Figuras 5.5.a e 5.5.b, bem como as Figuras 5.5.c e 5.5.d. Quando há um aumento do diâmetro da coluna (comparação entre as Figuras 5.5.a e 5.5.c e entre Figuras 5.5.b e 5.5.d) pode-se observar que o tempo necessário para que a concentração de soluto na saída da coluna aumente também é maior para as colunas com maior diâmetro. Uma comparação entre as Figuras 5.1 e 5.5 mostra que há um ligeiro aumento no tempo que o soluto leva para percorrer a coluna para o ensaio realizado com a granulometria na Faixa 2.

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam as curvas de concentração calculadas com os parâmetros estimados utilizando-se as Estratégias 2, 3 e 4, respectivamente, para os Ensaios 5, 6, 7 e 8.

Uma comparação entre as Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostra que as quatro estratégias de estimativa utilizadas resultaram em comportamentos muito parecidos para as concentrações calculadas com os parâmetros estimados. Isso demonstra que variações na forma de realizar a estimativa não proporcionaram mudanças nas concentrações calculadas com os parâmetros estimados. Fato ainda mais evidente quando os resultados experimentais das colunas de menor comprimento foram utilizados para as estimativas, pois em todas as estratégias os resultados calculados com essas colunas reproduziram de forma bastante satisfatória o comportamento observado experimentalmente. Para os resultados experimentais das colunas de maior comprimento o que se observa é que de forma geral o comportamento experimental não foi recuperado com os parâmetros estimados.

Outro fato relevante que pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.5–5.8 é que melhores resultados de estimativa devem ser obtidos para os Ensaios 5 e 7, quando colunas de pequeno comprimento são utilizadas. Isso se deve ao fato de que o comportamento experimental para a concentração foi melhor reproduzido para estes ensaios em todas as estratégias de estimativa, o que não foi observado para os Ensaios 6 e 8. Vale ressaltar que dentre todos os ensaios realizados o Ensaio 7 apresentou a melhor situação de reprodução do comportamento experimental por parte da concentração calculada com os parâmetros estimados. Isso pode ser observado nas Figuras 5.5.c–5.8.c.

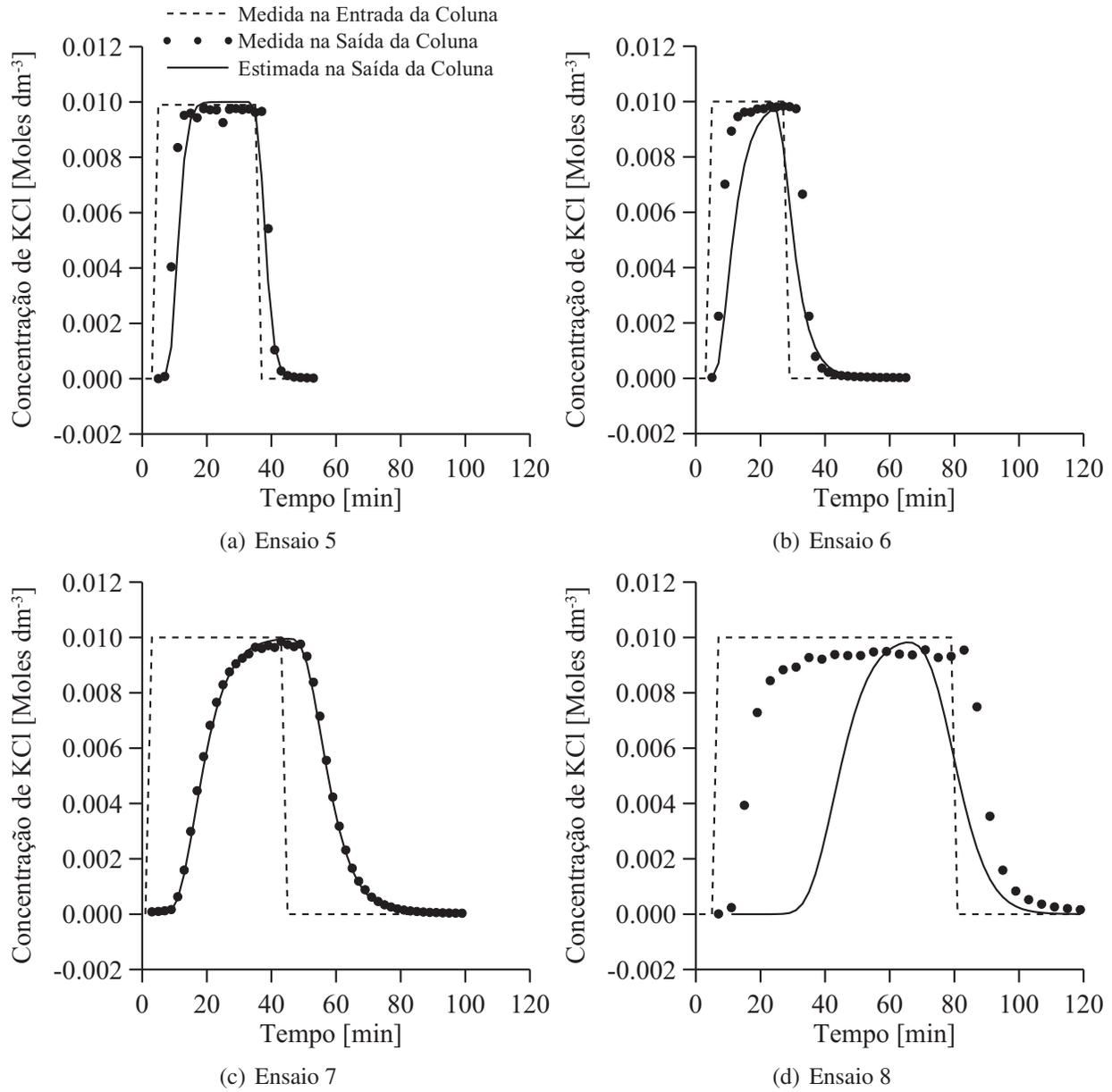


Figura 5.5: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 1.

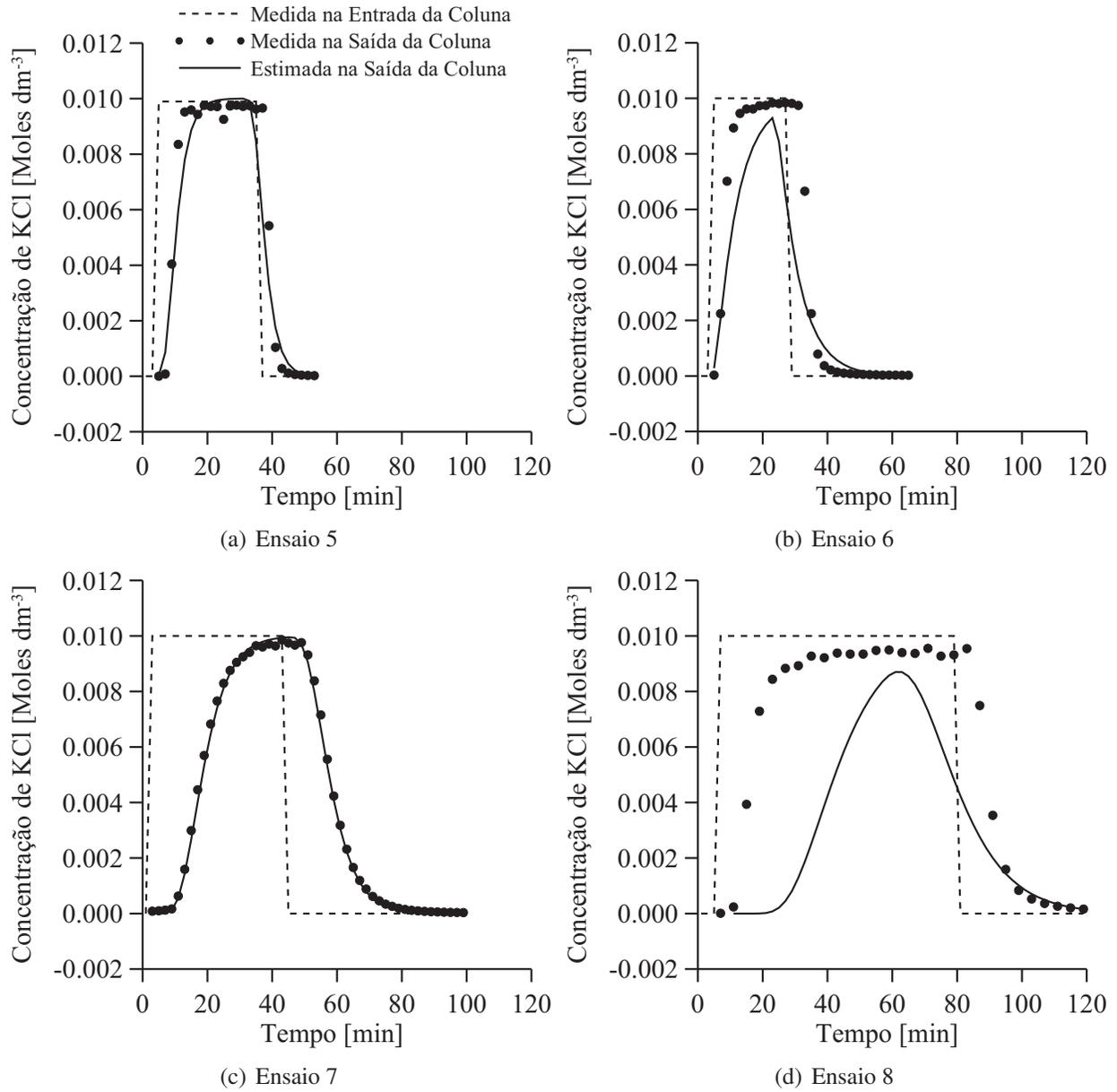


Figura 5.6: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 2.

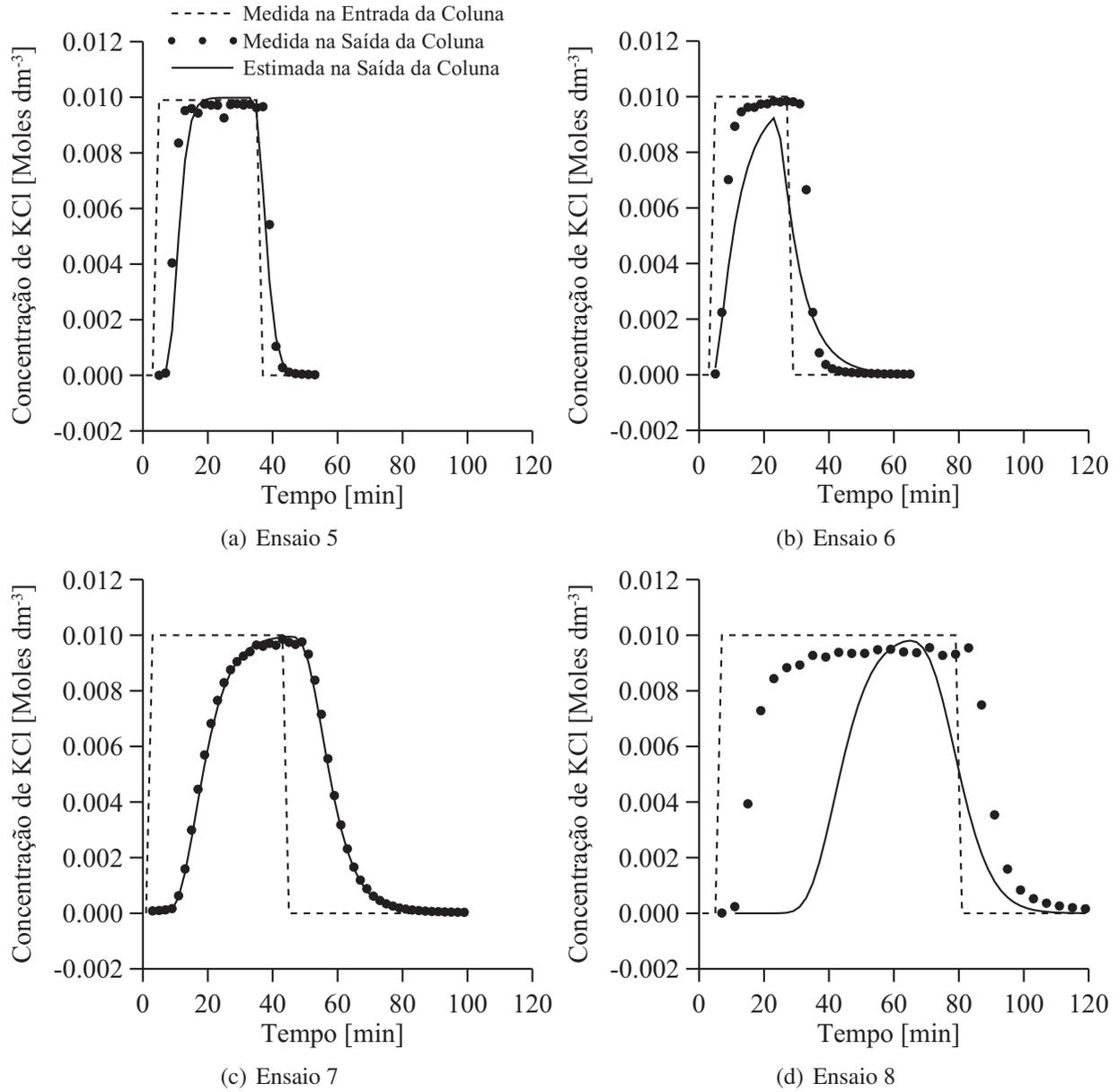


Figura 5.7: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 3.

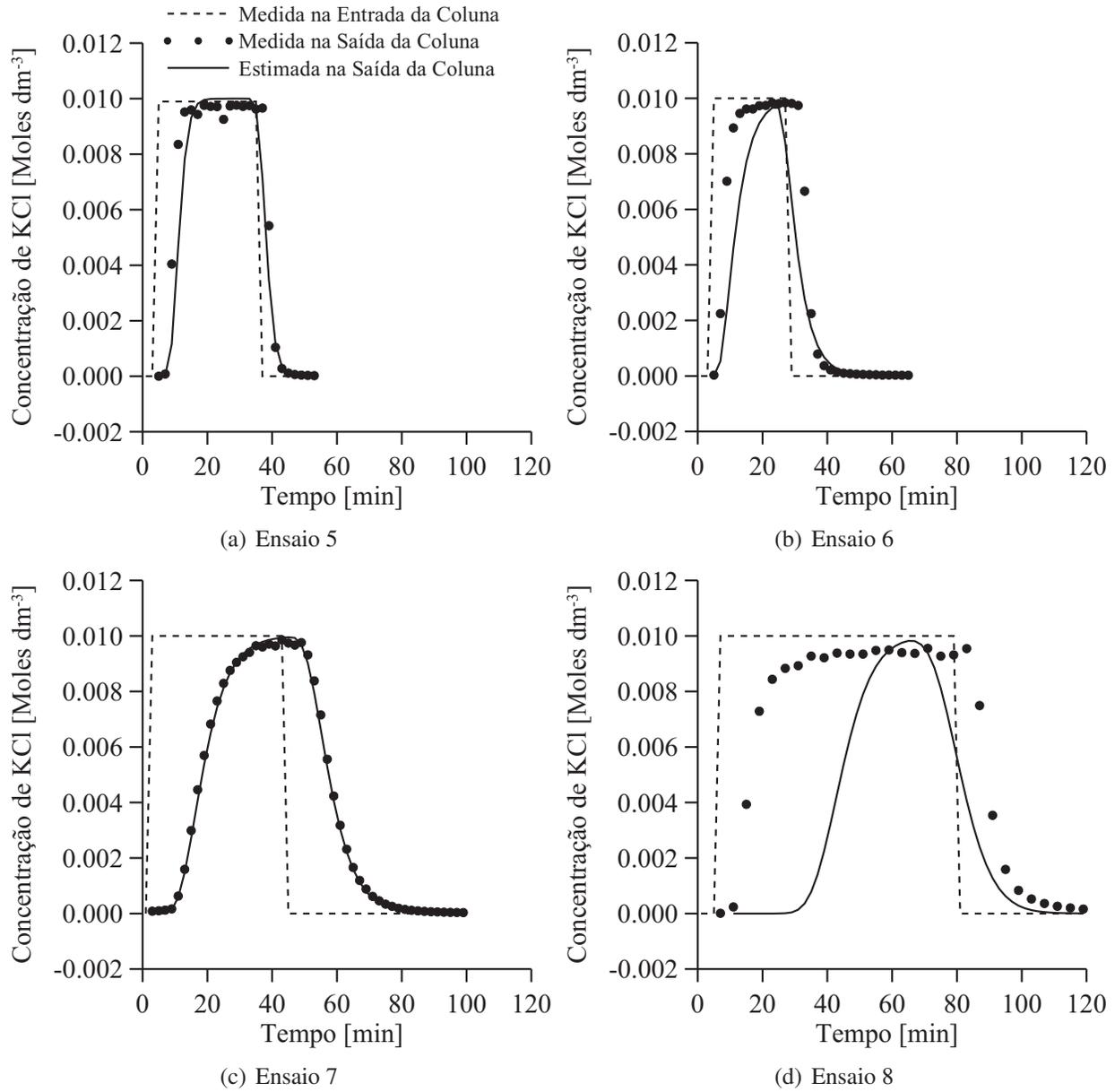


Figura 5.8: Resultados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 4.

As Tabelas 5.6– 5.9 apresentam (a) os valores iniciais utilizados nas estimativas dos parâmetros, (b) os valores dos parâmetros estimados para os Ensaios 1, 2, 3 e 4 utilizando-se as Estratégias 5, 6, 7 e 8, respectivamente, com solo arenoso e granulometria na Faixa 2 e (c) os valores de desvios-padrão obtidos nas estimativas. A análise comparativa dos valores obtidos para as estratégias apresentadas mostra que, novamente, não é possível uma conclusão decisiva de qual das estratégias apresenta melhores estimativas. Para esse caso, na necessidade de escolha entre as estratégias, a Estratégia 2 apresenta em média menores desvios-padrão, sendo uma boa alternativa.

Tomando-se então a Tabela 5.7 (referente à Estratégia 2) é possível fazer uma análise entre os parâmetros estimados para os ensaios realizados. Pode-se notar que há pouca variação nos valores obtidos para o parâmetro θ_s para todos os ensaios. Com relação aos parâmetros K_s e D os comportamentos observados não seguiram um padrão, não sendo possível nenhuma conclusão a respeito da relação dos valores estimados com as dimensões da coluna.

Finalmente, outra observação que pode ser feita com relação aos resultados apresentados na Tabela 5.8 é que melhores resultados de estimativa são obtidos para os Ensaios 5 e 7 (colunas de menor comprimento), principalmente para o Ensaio 7.

Como finalização das análises dos resultados apresentados para o solo arenoso, algumas conclusões podem ser apontadas.

(a) Em primeiro lugar observou-se que um aumento do diâmetro das colunas resultou em uma variação nas curvas de concentração do soluto na saída da coluna. Isso revela que o modelo unidimensional utilizado pelo Hydrus-1D talvez não seja uma boa aproximação para o problema em questão.

(b) Outra observação que pode-se fazer é que as concentrações calculadas utilizando-se os parâmetros estimados reproduzem melhor as concentrações medidas quando são utilizados resultados experimentais obtidos em colunas de menor comprimento.

(c) Uma terceira observação é que não houve uma variação relevante nos resultados obtidos para as táticas de estimativa propostas quando o material utilizado é o solo arenoso. Sendo que as estratégias onde o parâmetro de transporte D é estimado separadamente apresentaram estimativas pouco melhores.

(d) Com relação à estimativa dos parâmetros, o parâmetro θ_s parece ser bem estimado em qualquer situação experimental, uma vez que os valores obtidos para cada ensaio foram reproduzidos entre os ensaios e nas diversas estratégias utilizadas. Esse fato que não se repete para os parâmetros K_s e D , indicando que a estimativa desses parâmetros pode ser menos confiável.

Tabela 5.6: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 1.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 5	θ_s	0,34	0,31	0,02
	K_s	0,83	1,84	0,02
	D	0,10	0,3	0,1
Ensaio 6	θ_s	0,35	0,20	0,03
	K_s	0,93	0,4	0,1
	D	0,10	2,2	1,5
Ensaio 7	θ_s	0,30	0,303	0,002
	K_s	0,62	1,607	0,001
	D	0,10	0,53	0,02
Ensaio 8	θ_s	0,29	0,14	0,08
	K_s	0,57	0,56	0,08
	D	0,10	2,4	0,6

Tabela 5.7: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 2.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 5	θ_s	0,34	0,32	0,08
	K_s	0,83	1,55	0,09
	D	0,10	0,72	0,06
Ensaio 6	θ_s	0,35	0,34	0,05
	K_s	0,93	0,89	0,09
	D	0,10	1,1	0,8
Ensaio 7	θ_s	0,30	0,303	0,003
	K_s	0,62	1,606	0,007
	D	0,10	0,53	0,01
Ensaio 8	θ_s	0,29	0,30	0,01
	K_s	0,57	0,6	0,4
	D	0,10	2,39	0,02

Tabela 5.8: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 3.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 5	θ_s	0,34	0,31	0,02
	K_s	0,83	1,97	0,09
	D	0,10	0,72	0,06
Ensaio 6	θ_s	0,35	0,4	0,1
	K_s	0,93	0,9	0,3
	D	0,10	1,0	0,5
Ensaio 7	θ_s	0,30	0,304	0,002
	K_s	0,62	1,049	0,006
	D	0,10	0,54	0,02
Ensaio 8	θ_s	0,29	0,14	0,01
	K_s	0,57	1,3	1,4
	D	0,10	2,6	0,6

Tabela 5.9: Parâmetros estimados para o solo arenoso com gran. Faixa 2 utilizando a Estratégia 4.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 5	θ_s	0,31	0,31	0,02
	K_s	1,84	1,85	0,05
	D	0,25	0,27	0,01
Ensaio 6	θ_s	0,20	0,20	0,03
	K_s	0,45	0,46	0,07
	D	2,17	2,2	0,5
Ensaio 7	θ_s	0,303	0,303	0,002
	K_s	1,607	1,607	0,001
	D	0,53	0,54	0,02
Ensaio 8	θ_s	0,14	0,14	0,01
	K_s	0,56	0,56	0,07
	D	2,44	2,4	0,6

5.2 Resultados experimentais e de estimativa para o solo da INB Caldas

Utilizando-se as amostras de solo coletadas na INB Caldas e que foram identificadas na Tabela 4.2 na página 51 foram realizados um total de 10 ensaios do experimento de transporte de soluto, utilizando como soluto cloreto de potássio (KCl) à concentração de $0,01 \text{ Moles dm}^{-3}$. Um resumo dos ensaios realizados encontra-se na Tabela 5.10, onde cada um deles é identificado com um número e são dados detalhes como (a) as dimensões da coluna, (b) os pontos de coleta da amostra, (c) a densidade aparente ρ_b , (d) o fluxo de saída da coluna e (e) o número de medidas experimentais. Os parâmetros estimados nesta etapa do trabalho são aqueles que estão listados na Tabela 4.7 para solo da INB Caldas.

Em seguida, os dados obtidos com os experimentos de transporte de soluto foram utilizados como informações de entrada para a realização da estimativa de parâmetros discutida na Seção 4.2. Vale notar aqui que para as estimativas realizadas com os resultados experimentais obtidos com amostras de solo da INB Caldas foram testadas as estratégias apresentadas na Tabela 4.8 e aquela que apresentou melhores resultados foi a Estratégia 2. Sendo assim, serão apresentados neste trabalho apenas os resultados de estimativa utilizando essa estratégia.

Tabela 5.10: Dados dos ensaios realizados com solo da INB Caldas.

Ensaio	Dimensões da Coluna		Material	ρ_b [g/cm ³]	Fluxo de saída [cm ³ /(cm ² min)]	Nº Medidas Experimentais
	Diâmetro [cm]	Altura [cm]				
1	6,35	7,62	Ponto A	1,266	0,077	50
2	6,35	15,24	Ponto A	1,266	0,081	93
3	6,35	7,62	Ponto B	1,166	0,204	60
4	6,35	15,24	Ponto B	1,166	0,024	89
5	6,35	7,62	Ponto C	1,034	0,046	54
6	6,35	15,24	Ponto C	1,034	0,011	89
7	6,35	7,62	Ponto D	1,403	0,017	101
8	6,35	15,24	Ponto D	1,403	–	–
9	6,35	7,62	Ponto E	1,383	0,240	41
10	6,35	15,24	Ponto E	1,383	0,055	61

A Figura 5.9 apresenta as curvas experimentais $C(t)$ para os Ensaio 1 e 2, onde o material utilizado foi o solo da INB Caldas coletado no Ponto A. O que pode-se observar é que, como esse é um solo com característica siltosa que lhe confere pouca permeabilidade, o tempo necessário para a execução do experimento foi elevado, principalmente para o Ensaio 2, realizado utilizando-se a coluna de maior comprimento. Pode-se observar ainda que em ambos ensaios as concentrações calculadas através dos parâmetros estimados reproduziram perfeitamente a comportamento das concentrações medidas experimentalmente.

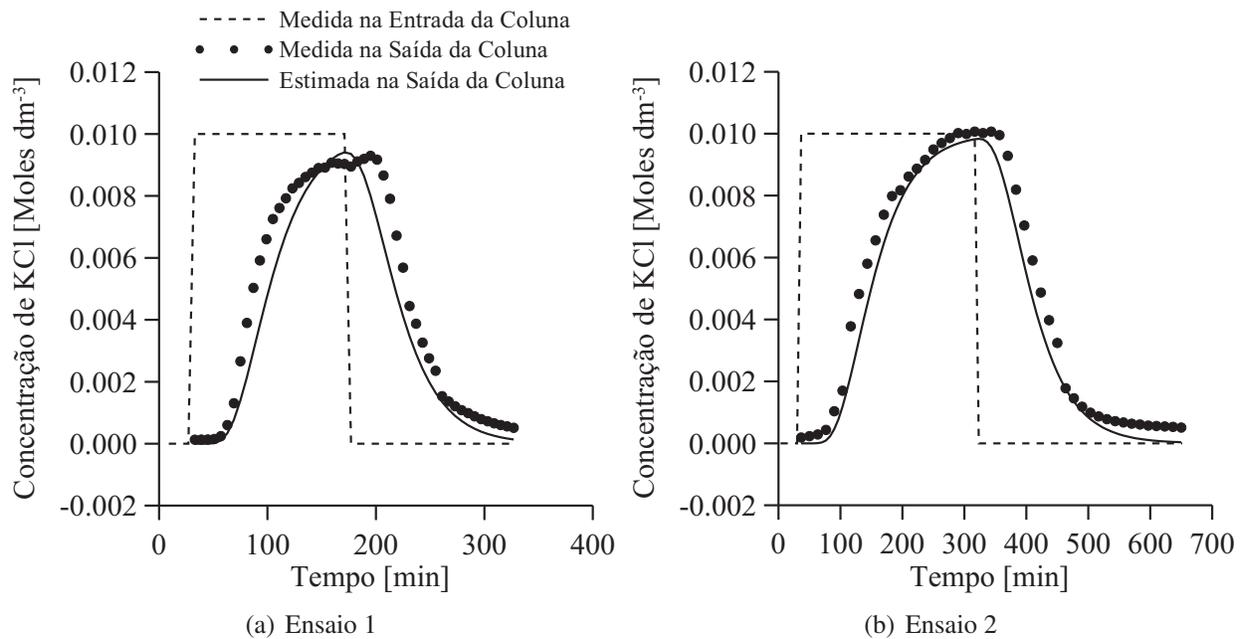


Figura 5.9: Resultados para o solo do Ponto A da INB Caldas.

Na Figura 5.10 são observadas as curvas experimentais $C(t)$ para os Ensaio 3 e 4, onde o material utilizado foi o solo da INB Caldas coletado no Ponto B. O que pode ser notado é que há uma variação muito grande no tempo necessário para a realização do experimento entre os Ensaio 3 e Ensaio 4. Isso pode ser explicado pela combinação de fatores relacionados à característica do solo, de maior permeabilidade, com a compactação que foi utilizada. Para os Ensaio 3 e 4 apresentados a reprodução do comportamento experimental pela concentração calculada utilizando-se os parâmetros estimados foi muito boa, porém sem a perfeição observada nos Ensaio 1 e 2.

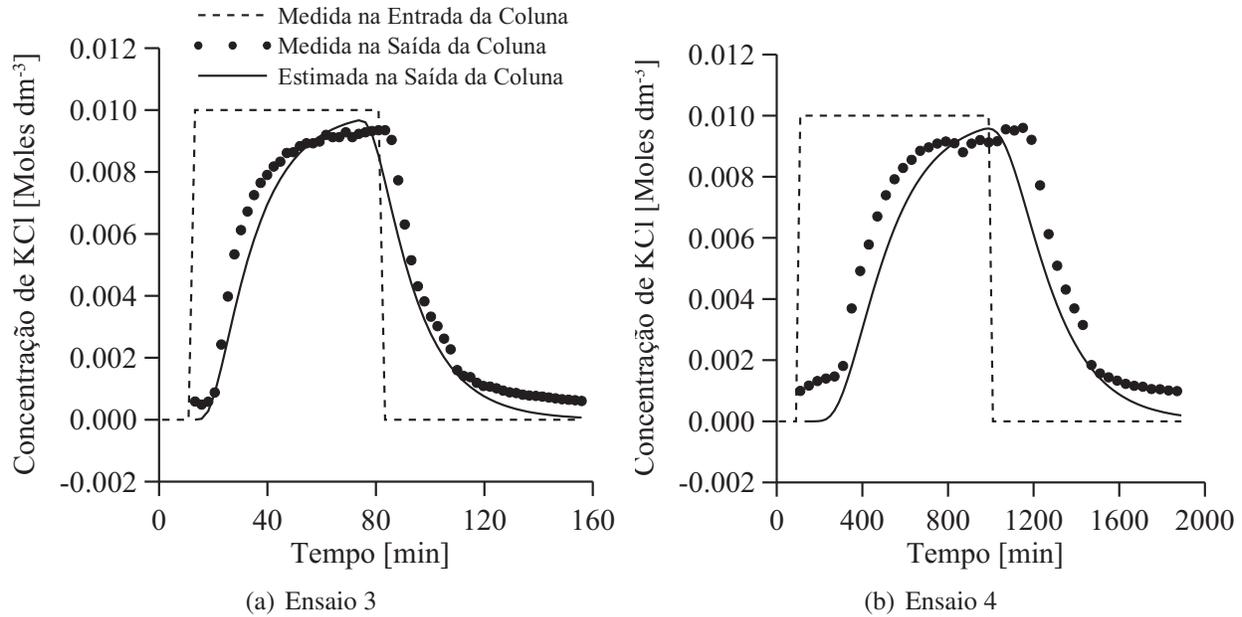


Figura 5.10: Resultados para o solo do Ponto B da INB Caldas.

A Figura 5.11 mostra as curvas experimentais $C(t)$ para os Ensaios 5 e 6. Nesse caso o material utilizado foi o solo da INB Caldas coletado no Ponto C, que apresenta característica de pouca permeabilidade, o que fica evidente no tempo necessário para a execução do experimento. Nota-se que há uma ótima reprodução do comportamento experimental por parte da concentração calculada com os parâmetros estimados para o Ensaio 5. O mesmo não pode ser observado para o Ensaio 6.

Na Figura 5.12 são apresentados os resultados experimentais e de estimativa para o Ensaio 7, realizado com solo da INB Caldas coletado no Ponto D. Observa-se que o tempo necessário para a execução do experimento com a coluna de menor comprimento foi extremamente elevado, devido à característica siltosa do solo em questão. Por esse motivo não foi possível a finalização do Ensaio 8, com a coluna de maior comprimento.

A Figura 5.13 mostra os resultados para as concentrações experimentais e calculadas para os Ensaios 9 e 10, nos quais o material utilizado foram amostras de solo da INB Caldas coletadas no Ponto E. Pode-se observar que para este material o tempo de experimento não foi muito grande, refletindo a característica de maior permeabilidade do solo em questão. Observando-se ainda a Figura 5.13 pode-se concluir que nos Ensaios 9 e 10 as concentrações calculadas não reproduziram perfeitamente o comportamento das concentrações medidas experimentalmente.

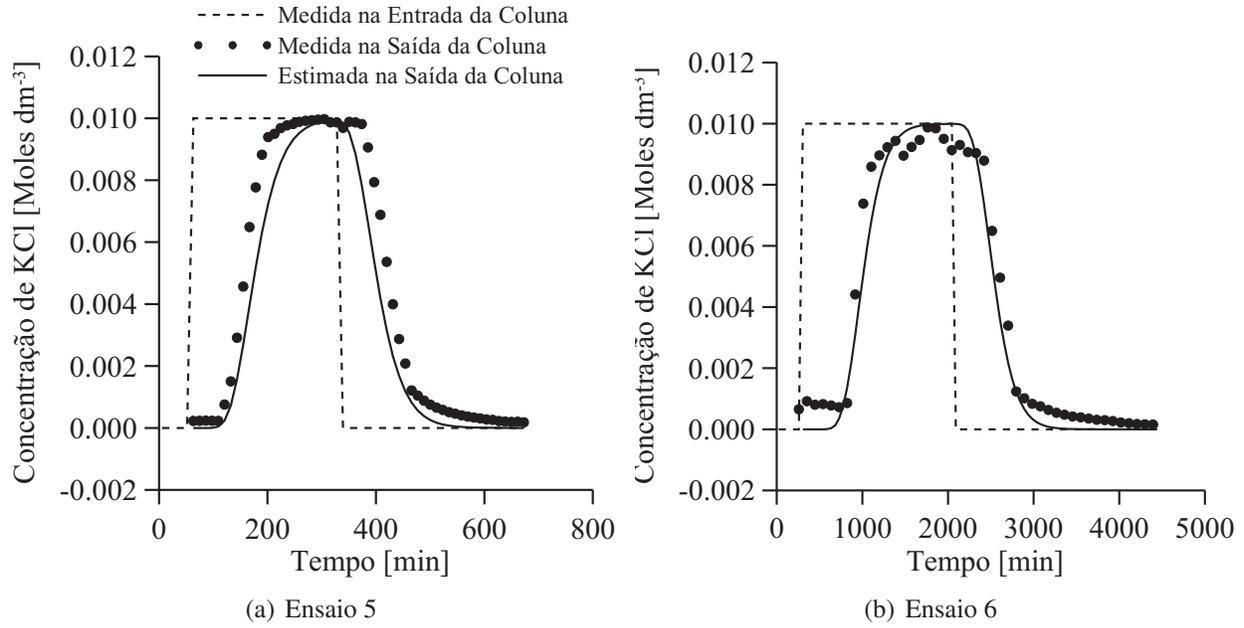


Figura 5.11: Resultados para o solo do Ponto C da INB Caldas.

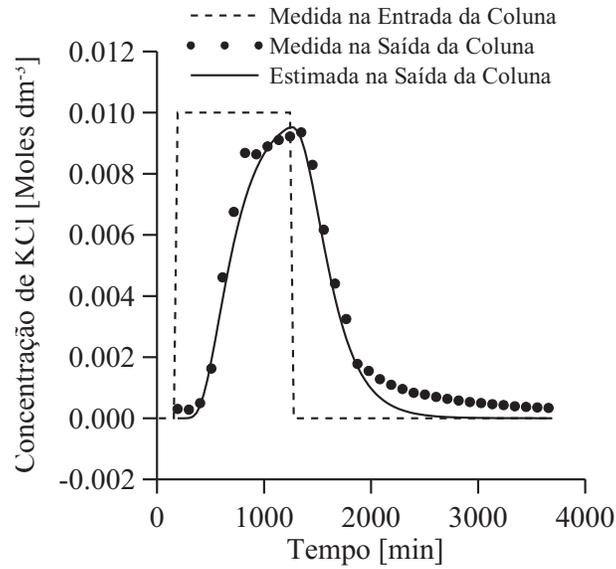


Figura 5.12: Resultados para o solo do Ponto D da INB Caldas.

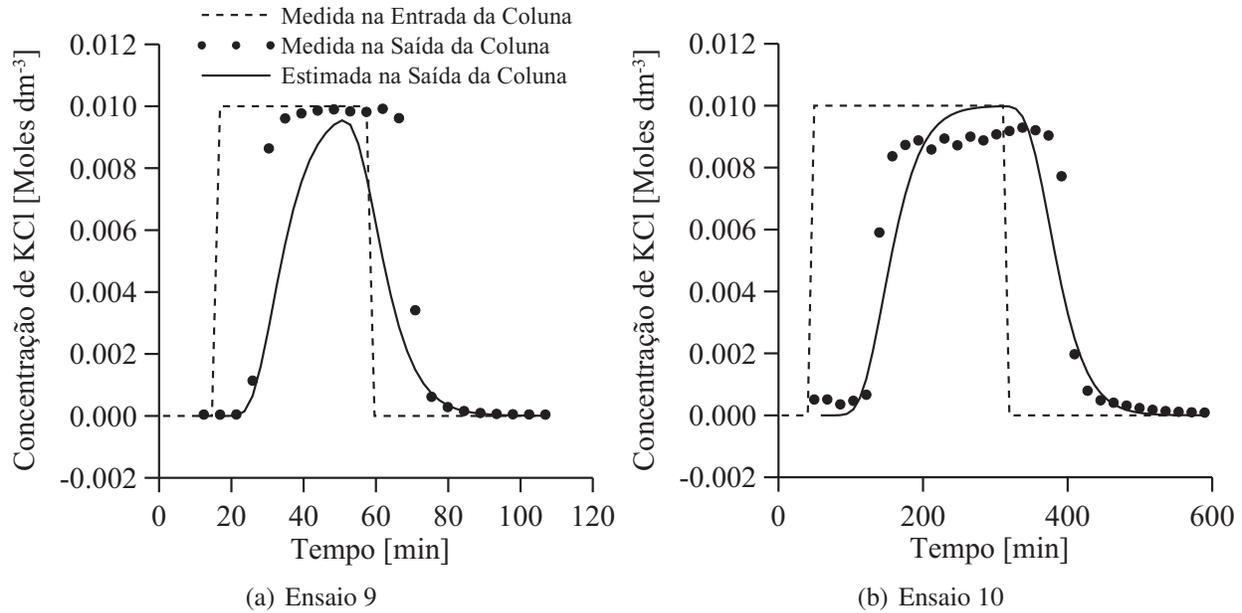


Figura 5.13: Resultados para o solo do Ponto E da INB Caldas.

As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam os valores obtidos para os parâmetros estimados utilizando-se os resultados experimentais dos ensaios realizados com as amostras de solo da INB Caldas e que estão definidos na Tabela 5.10. Pode-se observar que todas as estimativas apresentaram valores de desvios-padrão inferiores aos valores dos parâmetros estimados, o que caracteriza uma boa estimativa do parâmetro. Ao contrário do que as análises dos gráficos apresentados nas Figuras 5.9 a 5.13 indicavam, não houve uma variação na qualidade dos parâmetros estimados com resultados experimentais das colunas de menor e maior comprimento. Por outro lado, a observação de que o parâmetro θ_s parece ser melhor estimado que os demais, feita com os resultados de estimativa obtidos para o solo arenoso e que foram apresentados nas Tabelas 5.2 a 5.9, foi confirmada para o solo da INB Caldas.

Outra conclusão interessante que pode ser feita através da análise das Figuras 5.9 – 5.13 e dos resultados das Tabelas 5.11 e 5.12 é que melhores estimativas, no que diz respeito à reprodução do comportamento experimental por parte das concentrações calculadas com os parâmetros estimados e aos valores dos parâmetros, parecem ser obtidas em experimentos mais lentos, ou seja, que possuem tempo de execução elevado.

Tabela 5.11: Parâmetros estimados para as amostras de solo da INB Caldas.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 1	θ_s	0,404	0,40	0,03
	K_s	0,031	0,03	0,02
	D	0,100	0,7	0,1
	K_d	0,100	0,40	0,03
Ensaio 2	θ_s	0,404	0,41	0,01
	K_s	0,031	0,15	0,09
	D	0,100	1,5	0,2
	K_d	0,100	0,29	0,01
Ensaio 3	θ_s	0,453	0,45	0,03
	K_s	0,075	0,07	0,02
	D	0,100	2,1	0,5
	K_d	0,100	0,41	0,07
Ensaio 4	θ_s	0,453	0,45	0,03
	K_s	0,075	0,07	0,03
	D	0,100	2,2	0,4
	K_d	0,100	0,28	0,03

Tabela 5.12: Parâmetros estimados para as amostras de solo da INB Caldas.

Ensaio	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Desvio-padrão
Ensaio 5	θ_s	0,447	0,45	0,03
	K_s	0,107	0,10	0,05
	D	0,100	0,37	0,09
	K_d	0,100	0,37	0,03
Ensaio 6	θ_s	0,447	0,448	0,009
	K_s	0,107	0,11	0,05
	D	0,100	0,53	0,08
	K_d	0,100	0,129	0,009
Ensaio 7	θ_s	0,362	0,36	0,02
	K_s	0,027	0,4	0,2
	D	0,100	0,87	0,09
	K_d	0,100	0,77	0,02
Ensaio 9	θ_s	0,362	0,37	0,05
	K_s	0,063	0,07	0,04
	D	0,100	0,5	0,3
	K_d	0,100	0,24	0,03
Ensaio 10	θ_s	0,362	0,37	0,01
	K_s	0,063	0,1	0,1
	D	0,100	0,7	0,2
	K_d	0,100	0,06	0,01

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1 Conclusões

Neste trabalho foi implementada uma técnica para determinação de parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em solos através da associação de um experimento de transporte de soluto ao código de simulação computacional Hydrus-1D, que possui implementado o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros. A técnica foi implementada e testada utilizando-se um solo arenoso não-reativo.

Foram realizados ensaios com amostras de solo coletadas na mineração de urânio desativada localizada no Planalto de Poços de Caldas conhecida como INB Caldas. Esta mineração apresenta diversos locais com problemas relativos à contaminação de águas decorrentes da deposição de resíduos da mineração. Nestes pontos podem ocorrer infiltrações da água contaminada com substâncias químicas e/ou radioativas no solo e esta água poderá eventualmente atingir reservatórios de água subterrâneas.

Os parâmetros estimados para o solo da INB Caldas contribuem na avaliação de impactos ambientais causados pela deposição dos resíduos de mineração. Essa contribuição está no fato de que os parâmetros em questão são particulares de cada solo e seu conhecimento é de importância fundamental quando deseja-se utilizar simulação computacional para a avaliação de impactos ambientais.

Foram simultaneamente estimados o conteúdo de água de saturação θ_s , a condutividade hidráulica de saturação K_s e o coeficiente de dispersão D para amostras de solo arenoso e para amostras de solo da INB Caldas. Para este último material foi estimado ainda o coeficiente de distribuição K_d . Nas estimativas realizadas foi utilizado o sal cloreto de potássio como traçador.

A análise dos resultados experimentais obtidos para o solo arenoso revelou que um aumento

no comprimento da coluna, fixando o diâmetro, refletiu-se em um aumento do tempo necessário para o soluto percorrer a coluna utilizada. Observe-se que este comportamento está de acordo com o esperado.

Por outro lado, através da comparação dos resultados obtidos para colunas de mesmo comprimento, foi observado que um aumento do diâmetro da coluna também resultou em variação do tempo necessário para o soluto percorrer a coluna. Nesse caso o comportamento observado está em desacordo com o modelo unidimensional utilizado para a estimativa dos parâmetros.

Outro fator que ficou evidente através da análise dos resultados de estimativa para os ensaios realizados com diferentes dimensões de colunas é que colunas de menor comprimento geraram parâmetros estimados com menor desvio-padrão. Esses parâmetros resultaram em concentrações estimadas que reproduziram melhor o comportamento experimental. Em virtude das observações anteriores, conclui-se que devem ser realizados ensaios nas colunas de menor comprimento.

Foram testadas quatro estratégias de estimativa com os resultados experimentais obtidos com o solo arenoso de acordo com a Tabela 4.8. Os resultados obtidos e discutidos no Capítulo 5 revelam que não foi possível identificar nenhuma das estratégias testadas como sendo definitivamente melhor que as demais. Porém foi observado que para o solo arenoso na granulometria da Faixa 1 e na granulometria da Faixa 2 as Estratégias 3 e 2 foram, respectivamente, um pouco melhores que as demais. A estratégia adotada para a estimativa realizada com os resultados obtidos para as amostras de solo da INB Caldas foi a Estratégia 2.

Pode-se concluir dessas observações que em todos os casos testados a estratégia onde a estimativa dos parâmetros de transporte é feita inicialmente, seguida da estimativa dos parâmetros hidráulicos, apresentou melhores resultados. Recomenda-se realizar um estudo para avaliar a estratégia que leve aos menores valores de desvios-padrão.

Uma avaliação geral dos resultados de estimativa obtidos revelou que o parâmetro θ_s é bem estimado em qualquer situação. Isso se deve ao fato de que os resultados obtidos para todos os ensaios realizados com o solo arenoso e com as amostras de solo da INB Caldas apresentaram pequenas variações nos valores estimados e pequenos desvios-padrão das estimativas.

Por outro lado, os parâmetros K_s , D e K_d apresentaram grandes variações nos valores estimados, mesmo quando comparando-se os resultados para um mesmo material. As estimativas destes parâmetros também não podem ser consideradas boas em todos os ensaios realizados, pois em alguns casos os valores de desvios-padrão obtidos são grandes em relação aos valores estimados para seus parâmetros.

Quando avaliados os resultados experimentais obtidos para o solo da INB Caldas pode-se observar que os solos com comportamento siltoso apresentaram tempo de execução de experimento

muito elevado. Isso refletiu-se em uma dificuldade operacional, sendo necessário até mesmo interromper um dos ensaios realizados antes do seu fim.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros estão listadas a seguir.

Realizar ensaios com o mesmo material e com as mesmas características repetidas vezes para verificar a variação dos resultados.

Testar a solução do problema no código computacional Hydrus-2D para verificar o efeito bidimensional observado nos resultados obtidos neste trabalho.

Implementar a técnica de estimativa de parâmetros em um código computacional próprio para que estudos relativos à otimização do experimento possam ser realizados. De fato, o Hydrus-1D não oferece este recurso ao usuário. Na otimização do experimento poderiam ser verificados aspectos relativos ao tempo ótimo de injeção da solução de deslocamento, ao tempo ótimo de duração do experimento e à necessidade de medidas tomadas em pontos no interior da coluna.

Caso a otimização do experimento indique a necessidade de medidas tomadas no interior da coluna, realizar uma adaptação da mesma com eletrodos de medição da condutividade elétrica instalados ao longo da coluna.

Verificar a ocorrência e a influência da reação do soluto utilizado (KCl) com o solo testado. Utilizar outros solutos na execução de experimentos com solo da INB Caldas. Estes solutos devem conter espécies químicas que são encontradas nos locais onde há o interesse do estudo de contaminação do solo.

Realizar análise química e análise mineralógica das amostras de solo que forem utilizadas.

Realizar uma análise comparativa dos resultados obtidos com o método apresentado nesse trabalho com resultados apresentados em bibliografia.

Executar experimentos em situações de não-saturação e não-perturbação.

Referências Bibliográficas

ABBASI, F.; FEYEN, J.; VAN GENUCHTEN, M. Two-dimensional simulation of water flow and solute transport below furrows: model calibration and validation. *Journal of Hydrology*, v. 290, p. 63–79, 2004.

ANDERSON, P. et al. Column leaching and sorption experiments to assess the mobility of potentially toxic elements in industrially contaminated land. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 2, p. 234–239, 2000.

BARNETT, M. O. et al. Adsorption and transport of Uranium(VI) in subsurface media. *Soil Science Society of America Journal*, v. 64, p. 908–917, 2000.

BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. Miscible displacement: II. behavior of tracers. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 26, p. 125–128, 1962.

BONETTO, J. P. et al. Uranium leaching during short term application of pit-water on a carbonate containing soil in the Mendoza province of Argentina. *Landbauforschung Völkenrode*, v. 55, n. 1, p. 11–19, 2005.

BONOTTO, D. M. Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, n. 4, p. 389–405, 1998.

BONOTTO, D. M. The U-isotopes modeling in aquifers from Poços de Caldas plateau, Brazil. *Environmental Geology*, v. 48, p. 507–523, 2005.

CARROLL, S. et al. Assessment via discriminant analysis of soil suitability for effluent renovation using undisturbed soil columns. *Geoderma*, v. 131, p. 201–217, 2006.

CATANIA, F.; PALADINO, O. Optimal sampling for the estimation of dispersion parameters in soil columns using an Iterative Genetic Algorithm. *Environmental Modelling & Software*, v. 24, p. 115–123, 2009.

CHEN, J. et al. Modeling surfactant LAS influenced PAHs migration in soil column. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 176, p. 217–232, 2006.

CHOO, L.-P.; YANFUL, E. K. Water flow through cover soils using modeling and experimental methods. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, v. 126, n. 4, p. 324–334, April 2000.

CIPRIANI, M. *Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio*. Tese (Doutorado) — Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas — Unicamp, Campinas, SP, Nov 2002.

EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Rio de Janeiro, 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 80 p.

ERIKSSON, N.; GUPTA, A.; DESTOUNI, G. Comparative analysis of laboratory and field tracer tests for investigating preferential flow and transport in mining waste rock. *Journal of Hydrology*, v. 194, p. 143–163, 1997.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Poços de Caldas — Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 54, p. 5–25, 2001.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; VEIGA, L. H. Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study case of the uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. *Waste Management*, v. 18, p. 169–181, 1998.

FERNANDES, H. M. et al. Management of uranium mill tailing: Geochemical processes and radiological risk assessment. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 30, n. 1, p. 69–95, 1996.

FERNANDES, H. M. et al. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 161–173, 1995.

FERNANDES, H. R. S. M. *Subsídios ao Descomissionamento da Primeira Indústria de Mineração e Beneficiamento de Urânio no Brasil — O Caso do Complexo Mínero Industrial de Poços de Caldas – MG*. Tese (Doutorado) — Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Nov 1997.

FRANKLIN, M. et al. Application of water flow and geochemical models to support the remediation of acid rock drainage from the uranium mining site of Poços de Caldas, Brazil. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management – ICEM2007*. Bruges, Belgium: [s.n.], 2007. Paper No. 07-7346.

FRANKLIN, M. R. *Modelagem numérica do escoamento hidrológico e dos processos geoquímicos aplicados à previsão da drenagem ácida em uma pilha de estéreis da mina de urânio de Poços de Caldas – MG*. Tese (Doutorado) — Programa de Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Agosto 2007.

GABALDÓN, C.; MARZAL, P.; ALVAREZ-HORNOS, F. J. Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, p. 1107–1112, 2006.

HÖHENER, P.; SURBECK, H. Radon-222 as a tracer for nonaqueous phase liquid in the vadose zone: Experiments and analytical model. *Vadose Zone Journal*, v. 3, p. 1276–1285, 2004.

INOUE, M. et al. Simultaneous estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient infiltration experiments. *Advances in Water Resources*, v. 23, n. 7, p. 677–688, 2000.

KAMRA, S. K. et al. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 48, p. 189–212, 2001.

LANDRY, D.; DOUSSET, S.; ANDREUX, F. Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions. *Chemosphere*, v. 62, p. 1736–1747, 2006.

LEONI, G. L. M.; ALMEIDA, M. de S. S.; FERNANDES, H. M. Computational modelling of final covers for uranium mill tailings impoundments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 110, p. 139–149, 2004.

LIBARDI, P. L. *Dinâmica da água no solo*. Segunda. [S.l.]: Editora da Universidade de São Paulo – Edusp, 2005.

LIGERO, R. A. et al. Diffusion of Ra-226 and K-40 radionuclides reproduced in underwater sedimentary columns in laboratory. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 87, p. 325–334, 2006.

MASSOUDIEH, A.; MATHEW, A.; GINN, T. R. Column and batch reactive transport experiment parameter estimation using a genetic algorithm. *Computers & Geosciences*, v. 34, p. 24–34, 2008.

MATTSON, E. D. et al. A flexible water content probe for unsaturated soil column experiments. *Vadose Zone Journal*, v. 5, p. 805–808, 2006.

MON, J.; FLURY, M.; HARSH, J. B. Sorption of four triarylmethane dyes in a sandy soil determined by batch and column experiments. *Geoderma*, v. 133, p. 217–224, 2006.

NORMA NBR-7181/84, Solo – Análise Granulométrica. 1984.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. *Inverse heat transfer – fundamentals and applications*. New York, USA: Taylor & Francis, 2000.

PINTO, C. S. *Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 aulas*. 3ª edição. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

QAFOKU, N. P. et al. Kinetic desorption and sorption of U(VI) during reactive transport in a contaminated Hanford sediment. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 9, p. 3157–3165, 2005.

REYNOLDS, W. D. et al. Saturated and field-saturated water flow parameters. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Third. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002. cap. 3.4, p. 797–878.

ŠIMŮNEK, J. et al. *The Hydrus-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*. Riverside, California, USA, April 2008. Version 4.0.

ŠIMŮNEK, J.; VALOCCHI, A. J. Geochemical transport. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Third. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002. cap. 6.9, p. 1511–1536.

SKAGGS, T. H. et al. Solute transport: Data analysis and parameter estimation. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Third. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002. cap. 6.5, p. 1403–1434.

SKAGGS, T. H.; LEIJ, F. J. Solute transport: Theoretical background. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Third. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002. cap. 6.3, p. 1353–1380.

SKAGGS, T. H. et al. Solute transport: Experimental methods. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*. Third. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002. cap. 6.4, p. 1381–1402.

TANG, G. et al. Improving parameter estimation for column experiments by multi-model evaluation and comparison. *Journal of Hydrology*, v. 376, p. 567–578, 2009.

VAN GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 44, n. 5, p. 892–898, September-October 1980.

VAN GENUCHTEN, M. T.; PARKER, J. C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Science Society of America Journal*, v. 48, p. 703–708, 1984.

VAN GENUCHTEN, M. T.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*. Second. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1986. cap. 44, p. 1025–1054.

VEIGA, L. H. S.; AMARAL, E. C. S.; FERNANDES, H. M. Human health risk screening of radioactive and nonradioactive contaminants due to uranium industry operation. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 39, n. 1, p. 69–85, 1998.

WEHRER, M.; TOTSCHKE, K. U. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 166, p. 475–483, 2003.

WIERENGA, P. J.; VAN GENUCHTEN, M. T. Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Ground Water*, v. 27, n. 1, p. 35–42, Jan-Feb 1989.

YANG, H.; RAHARDJO, H.; LEONG, E.-C. Behavior of unsaturated layered soil columns during infiltration. *Journal of Hydrologic Engineering*, v. 11, n. 4, p. 329–337, Jul 2006.

YANG, H. et al. A soil column apparatus for laboratory infiltration study. *Geotechnical Testing Journal*, v. 27, n. 4, p. 347–355, 2004.

Apêndice A

Definição dos Parâmetros Hidráulicos e de Transporte

Para que o leitor possa melhor compreender a importância e a aplicação dos parâmetros de interesse deste trabalho são apresentadas a seguir definições para cada um deles com base nas referências van Genuchten e Wierenga (1986), Reynolds et al. (2002), Skaggs e Leij (2002), Skaggs et al. (2002), Skaggs et al. (2002) e Šimůnek e Valocchi (2002).

Conteúdo residual de água (θ_r) e conteúdo de saturação hidráulica (θ_s) – Para melhor compreender os parâmetros em questão a Figura A.1 apresenta uma representação esquemática de uma típica curva de retenção de água por solos. Por definição o conteúdo volumétrico de água (θ) é igual ao conteúdo de saturação hidráulica (θ_s) quando a pressão hidráulica mátrica (h_m) é igual a zero. O valor de h_m no qual o solo começa a diminuir seu conteúdo de água é definido como o valor de pressão hidráulica de entrada de ar ($h_{m,a}$). Enquanto h_m diminui, θ normalmente também diminui, de acordo com a curva em forma de S com um ponto de inflexão. O valor de θ diminui assintoticamente para um valor mínimo, específico do solo, conhecido como conteúdo residual de água (θ_r). A maioria dos modelos de retenção resultam em curvas de retenção com o conteúdo de água variando na faixa entre $\theta_r \leq \theta \leq \theta_s$.

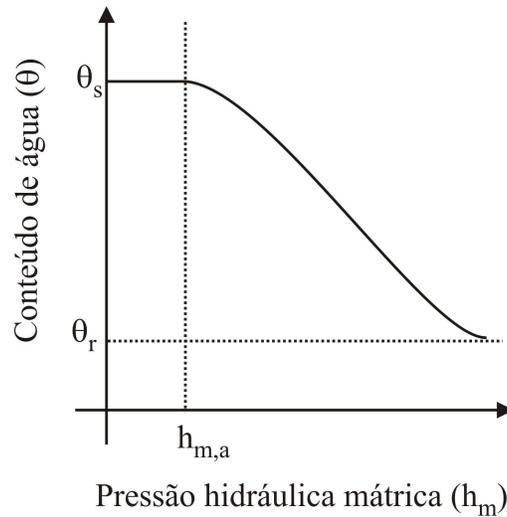


Figura A.1: Esquema de uma típica curva de retenção de água.

Pressão de borbulhamento (α) – Esse parâmetro é a pressão hidráulica de entrada de ar, ou seja, é a diferença de pressão requerida para forçar um gas através de um corpo molhado.

Índice de distribuição do tamanho dos poros (n) – Esse parâmetro aproxima a distribuição de poros do meio considerado em um distribuição uniforme, tendo um limite inferior próximo a zero para solos com tamanhos de poros muito diversos.

Condutividade hidráulica de saturação (K_s) – Quando o meio poroso está saturado a condutividade hidráulica que aparece na equação de Darcy varia com o conteúdo de água (θ) e com a pressão hidráulica (h) torna-se constante e é chamada de condutividade hidráulica de saturação.

Conectividade de poro (l) – O parâmetro conectividade de poro é geralmente caracterizado por um valor que representa o número de caminhos independentes através dos quais os poros estão conectados uns aos outros.

Coefficiente de dispersão (D) – Esse parâmetro envolve o coeficiente de dispersão mecânica (D_m) que depende da estrutura dos poros do soluto, da velocidade da solução e do conteúdo de água. Envolve também o coeficiente de difusão sólido-líquido (D_d).

Coefficiente de distribuição (K_d) – Esse parâmetro é uma constante de proporcionalidade que aparece no coeficiente de retardo (R). Para um soluto que não seja adsorvido pelo solo K_d é igual a zero.