

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR ALEXANDRE  
PEREIRA DE OLIVEIRA E APROVADA  
Pela COMISSÃO JULGADORA EM 30 / 06 / 2010

  
ORIENTADOR

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

Alexandre Pereira de Oliveira

**Estimativa Simultânea de Parâmetros Hidráulicos e  
de Transporte em Estéreis de Mineração de Urânio**

Campinas, 2010

Alexandre Pereira de Oliveira

# **Estimativa Simultânea de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte em Estéreis de Mineração de Urânio**

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

OL4e Oliveira, Alexandre Pereira de  
Estimativa simultânea de parâmetros hidráulicos e de transporte em estéreis de mineração de urânio / Alexandre Pereira de Oliveira. --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. Minas - Drenagem. 3. Estimativa de parâmetros. 4. Colunas. 5. Experimentos. I. Souza-Santos, Marcio Luiz de. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Simultaneous estimation of hydraulic and transport parameters in waste rock from uranium mining

Palavras-chave em Inglês: Uranium - Mines and mining, Mine - Drainage, Estimated parameters, Columns, Experiments

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Jorge Isaias Llagostera Beltran, Antônio Carlos Luz Lisboa, Otavio Eurico de Aquino Branco, Marco Giulietti

Data da defesa: 30/06/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

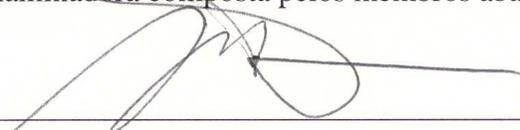
**TESE DE DOUTORADO**

**Estimativa Simultânea de Parâmetros Hidráulicos e  
de Transporte em Estéreis de Mineração de Urânio**

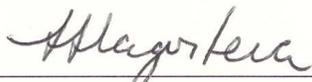
Autor: Alexandre Pereira de Oliveira

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



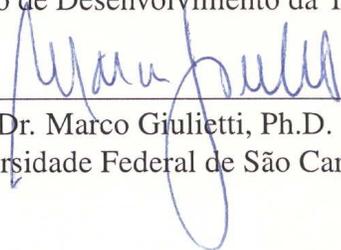
Prof. Dr. Jorge Isaias Llagostera Beltran, D.Sc.  
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa, Ph.D.  
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Otavio Eurico de Aquino Branco, D.Sc.  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CNEN



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

Campinas, 30 de junho de 2010.

*Dedico este trabalho à minha esposa Daniela  
e aos meus dois filhos João Henrique e Arthur Felipe.  
Vocês são a razão da minha vida.*

FOLLOW YOU FOLLOW ME (Genesis)

Stay with me,  
My love I hope you'll always be  
Right here by my side if ever I need you  
Oh my love

In your arms,  
I feel so safe and so secure  
Everyday is such a perfect day to spend  
Alone with you

I will follow you will you follow me  
All the days and nights that we know will be  
I will stay with you will you stay with me  
Just one single tear in each passing year

With the dark,  
Oh I see so very clearly now  
All my fears are drifting by me so slowly now  
Fading away

I can say  
The night is long but you are here  
Close at hand, oh I'm better for the smile you give  
And while I live

I will follow you will you follow me  
All the days and nights that we know will be  
I will stay with you will you stay with me  
Just one single tear in each passing year there will be

I will follow you will you follow me  
All the days and nights that we know will be  
I will stay with you will you stay with me  
Just one single tear in each passing year...

FATHER AND SON (Cat Stevens)

It's not time to make a change  
Just relax, take it easy  
You're still young, that's your fault  
There's so much you have to know  
Find a girl, settle down  
If you want, you can marry  
Look at me, I am old  
But I'm happy

I was once like you are now  
And I know that it's not easy  
To be calm when you've found  
Something going on  
But take your time, think a lot  
I think of everything you've got  
For you will still be here tomorrow  
But your dreams may not

How can I try to explain  
When I do he turns away again  
And it's always been the same  
Same old story  
From the moment I could talk  
I was ordered to listen  
Now there's a way and I know  
That I have to go away  
I know I have to go

It's not time to make a change  
Just sit down and take it slowly  
You're still young that's your fault  
There's so much you have to go through  
Find a girl, settle down  
If you want, you can marry  
Look at me, I am old  
But I'm happy

All the times that I've cried  
Keeping all the things I knew inside  
And it's hard, but it's harder  
To ignore it  
If they were right I'd agree  
But it's them they know, not me  
Now there's a way and I know  
That I have to go away  
I know I have to go

## Agradecimentos

- À minha esposa, amiga, companheira e colega de trabalho Daniela Villa Flor Montes Rey Silva, pela forma que convive comigo, por cuidar de mim e dos nossos filhos com tanto amor e pelas incontáveis discussões científicas nas horas mais improváveis. Sem você este trabalho jamais teria sido terminado.
- Aos meus filhos João Henrique Rey Silva Oliveira e Arthur Felipe Rey Silva Oliveira pelos tantos sorrisos que vocês me dão.
- Aos meus pais, Paulo Cesar Rodrigues de Oliveira e Maria do Socorro Pereira de Oliveira, agradeço de todo o coração pelos sacrifícios que fizeram por mim, por terem me dado todas as condições de estudar e chegar até o doutorado e por estarem por perto todas as vezes que preciso. Espero conseguir fazer pelos meus filhos tudo o que vocês fizeram por mim.
- À minha querida irmã, madrinha de casamento, tia do João e dindinha do Arthur, Verônica Pereira de Oliveira, por ser um exemplo de perseverança.
- Ao meu orientador, Prof. Marcio Luiz de Souza-Santos, pela orientação deste trabalho.
- Ao Coordenador do Laboratório de Poços de Caldas, Antonio Luiz Quinelato, por ter me incentivado a cursar o doutorado, por sugerir que o trabalho fosse fortemente experimental e principalmente por assegurar 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, Heliana de Azevedo, agradeço duplamente. Agradeço à chefe pela paciência ao longo do desenvolvimento do trabalho e à colega pela intensa participação e orientação na execução dos experimentos envolvendo a análise bacteriológica.
- Às Indústrias Nucleares do Brasil S.A., por colaborarem com a realização do trabalho e permitirem a coleta das amostras necessárias.

- Ao Dr. Martinus Th. van Genuchten pelas idéias e discussões no início deste trabalho de doutorado.
- Ao Dr. Moacir Cipriani (*in memoriam*) pelas ricas discussões durante os primeiros experimentos deste trabalho.
- Ao amigo e companheiro de trabalho Nivaldo Carlos da Silva, pelo incentivo, apoio, paciência e pelas discussões sempre muito produtivas sobre o trabalho e sobre a vida.
- Ao amigo e companheiro de trabalho José Flávio Macacini, por ser um modelo a ser seguido em termos de trabalho experimental e pela ajuda sempre disponível.
- 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 ex-bolsista Luciano da Silva Veronesi, pela grande ajuda na pesquisa bibliográfica, pela contribuição na Primeira Montagem do Experimento de Drenagem Ácida e pelo convívio logo no início deste trabalho.
- À amiga e ex-bolsista Bianca Geraldo, pela ajuda na execução dos testes na Segunda Montagem do Experimento de Drenagem Ácida.
- Ao amigo e bolsista Rodrigo Paiva Barreto, pela participação e pela ajuda, que é sempre com muito boa vontade. Em especial agradeço pela ajuda na execução dos testes no Experimento de Transporte de Solutos. Não importa quantas palavras digamos, elas nunca transmitirão completamente o quanto você nos ajuda e o quanto é querido por nós.
- À bolsista Michelle Borato Campos, pelas análises quantitativas das diferentes espécies de bactérias nos experimentos de drenagem ácida.
- Aos bolsistas Bruno Silveira de Carvalho, David de Paula Pereira, Fábio Dechichi Gonçalves e Gabriella Giarola Maculan, pela imensa ajuda na execução dos testes no Experimento de Transporte de Solutos.
- Ao bolsista Heber Luiz Caponi Alberti, pela boa vontade na preparação dos mapas da INB Caldas.
- Aos técnicos do Setor de Radioecologia, Armando Luiz Bruschi e Cláudio Vitor Roque, pelo suporte na preparação de alguns experimentos.

- Às equipes do Laboratório de Química Analítica e do Laboratório de Radioquímica do LAPOC, pela dedicação nas incontáveis análises realizadas por ocasião deste trabalho, principalmente nas pessoas do Dr. Marcos Roberto Lopes Nascimento, que viabilizou as análises e ajudou na revisão dos métodos de análise química, do Sr. Wilson Custódio, que muito me ajudou na conferência dos resultados das análises, do Sr. José Pereira Pinto (responsável pelas análises de ferro) e do Sr. João Cezarini (responsável pelas análises do íon sulfato).
- Aos demais colegas do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), pelo convívio sempre tranquilo e bem humorado.

Alexandre Pereira de Oliveira

*“É na controvérsia que se aprende,  
a unanimidade estagna a busca pelo conhecimento.”*

*Alexandre Talarico, biólogo formado pela USP e empresário  
(Aquamagazine nº 1, Julho de 2006)*

## Resumo

Este trabalho tem por objetivo a estimativa simultânea dos parâmetros hidráulicos e de transporte relacionados ao material existente em uma das pilhas de estéreis de mineração de urânio (Pilha de Estéreis 4) da Unidade Caldas das Indústrias Nucleares do Brasil (INB Caldas). Antes de realizar as estimativas, foi necessário conhecer as espécies químicas que são solubilizadas desse material pela ação das intempéries climáticas, sabendo-se que este material é rico em pirita (sulfeto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ). Para isso foi montado um aparato experimental chamado de Experimento de Drenagem Ácida, no qual o processo de oxidação da pirita foi acompanhado em ambiente controlado. Foram feitas as determinações das concentrações de diversos elementos químicos estáveis e radioativos tanto no líquido ao longo dos testes, quanto no material sólido antes e depois dos testes. Foram calculadas a massa (ou atividade) total solubilizada, a taxa de solubilização e o percentual de solubilização. Os resultados mostraram quais espécies são mais facilmente solubilizadas e quais devem ser acompanhadas nos estudos de contaminação. As estimativas dos parâmetros hidráulicos e de transporte foram obtidas através da associação de um Experimento de Transporte de Solutos ao código computacional Hydrus-1D. Além da solução numérica do modelo adequado ao experimento, este código possui implementada a Técnica de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros. Foram estimados o conteúdo de água de saturação  $\theta_s$ , a condutividade hidráulica de saturação  $K_s$  e o coeficiente de dispersão  $D$ . Os resultados mostraram que o parâmetro  $D$  é mais bem estimado, seguido por  $\theta_s$  e  $K_s$ .

*Palavras Chave:* mina de urânio, pirita, aparato experimental, drenagem ácida, experimento em coluna, parâmetros hidráulicos, HYDRUS-1D, estimativa de parâmetros, Levenberg-Marquardt.

## Abstract

The present work aims to simultaneously estimate the hydraulic and transport parameters related to the material of one of the waste rock piles (Waste Rock Pile 4) from the Poços de Caldas uranium mining and milling facility. Before performing the estimation, it was necessary to study the chemical species that are dissolved from this material by the climate action, knowing *a priori* that the material is rich in pyrite (iron sulfide,  $\text{FeS}_2$ ). In order to follow the pyrite oxidation process within a controlled environment, an experimental apparatus called Acid Drainage Experiment was assembled. During tests, concentrations of various stable and radioactive chemical elements were determined in the liquid as well in the solid material before and after the tests. In addition, the total mass (or activity) dissolved, the rate of dissolution and the percentage of dissolution were calculated. Results showed which species are more easily dissolved and those that should be followed in contamination studies. The simultaneous estimation of the hydraulic and transport parameters was accomplished through the so called Solute Transport Experiment combined with the software Hydrus-1D. This software provides the numerical solution of an adequate model, using the Levenberg-Marquardt Technique for parameter estimation. The saturation water content  $\theta_s$ , the saturation hydraulic conductivity  $K_s$  and the dispersion coefficient  $D$  were estimated. Results showed that the parameter  $D$  was well estimated, followed by  $\theta_s$  and  $K_s$ .

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

# Lista de Figuras

1.1	Fluxograma simplificado da INB Caldas . . . . .	11
1.2	Mapa da INB Caldas . . . . .	13
3.1	Desenho esquemático da coluna para experimento de transporte de soluto . . . . .	36
4.1	Primeira Montagem do Experimento: aparato experimental utilizado . . . . .	58
4.2	Primeira Montagem do Experimento: variação do pH com o tempo . . . . .	60
4.3	Primeira Montagem do Experimento: variação da temperatura com o tempo . . . . .	61
4.4	Segunda Montagem do Experimento: aparato experimental utilizado . . . . .	68
4.5	Segunda Montagem do Experimento: variação do pH com o tempo . . . . .	72
4.6	Segunda Montagem do Experimento: variação do potencial de redução com o tempo . . . . .	74
4.7	Segunda Montagem do Experimento: variação da temperatura com o tempo . . . . .	75
4.8	Segunda Montagem do Experimento: concentração de alumínio (Al) nas amostras de água . . . . .	77
4.9	Segunda Montagem do Experimento: concentração de cálcio (Ca) nas amostras de água . . . . .	77
4.10	Segunda Montagem do Experimento: concentração de manganês (Mn) nas amostras de água . . . . .	78
4.11	Segunda Montagem do Experimento: concentração de ferro (Fe) nas amostras de água . . . . .	78
4.12	Segunda Montagem do Experimento: concentração de íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nas amostras de água . . . . .	79
4.13	Segunda Montagem do Experimento: concentração de íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nas amostras de água . . . . .	79
4.14	Segunda Montagem do Experimento: concentração de silício (Si) nas amostras de água . . . . .	80

4.15	Segunda Montagem do Experimento: concentração de íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas amostras de água . . . . .	80
4.16	Segunda Montagem do Experimento: concentração de urânio total (U) nas amostras de água . . . . .	81
4.17	Segunda Montagem do Experimento: concentração de tório total (Th) nas amostras de água . . . . .	81
4.18	Terceira Montagem do experimento: detalhe do rotâmetro instalado na linha de ar comprimido . . . . .	91
4.19	Terceira Montagem do Experimento: aparato experimental utilizado . . . . .	92
4.20	Terceira Montagem do Experimento: variação do pH com o tempo . . . . .	98
4.21	Terceira Montagem do Experimento: variação do potencial de redução com o tempo . . . . .	99
4.22	Terceira Montagem do Experimento: variação da condutividade elétrica com o tempo . . . . .	100
4.23	Terceira Montagem do Experimento: variação da temperatura com o tempo . . . . .	101
4.24	Terceira Montagem do Experimento: concentração de ferro (Fe) nas amostras de água . . . . .	106
4.25	Terceira Montagem do Experimento: concentração de íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nas amostras de água . . . . .	107
4.26	Terceira Montagem do Experimento: concentração de íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nas amostras de água . . . . .	108
4.27	Terceira Montagem do Experimento: concentração de silício (Si) nas amostras de água . . . . .	109
4.28	Terceira Montagem do Experimento: concentração de íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas amostras de água . . . . .	110
4.29	Terceira Montagem do Experimento: concentração de urânio total (U) nas amostras de água . . . . .	111
4.30	Terceira Montagem do Experimento: concentração de tório total (Th) nas amostras de água . . . . .	112
4.31	Medida de oxigênio dissolvido . . . . .	122
4.32	Medida de oxigênio dissolvido: variação de temperatura . . . . .	123
5.1	Desenho esquemático do experimento. . . . .	127
5.2	Fotografia de uma coluna desmontada . . . . .	129
5.3	Fotografia do aparato experimental montado . . . . .	131

5.4	Fotografia das quatro granulometrias utilizadas . . . . .	132
5.5	Fotografia da saturação da coluna . . . . .	135
5.6	Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 7,62 cm . . . . .	141
5.7	Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 15,24 cm . . . . .	142
5.8	Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 7,62 cm, com reação na fase sólida . . . .	144
5.9	Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 15,24 cm, com reação na fase sólida . . .	145
5.10	Estimativas utilizando sulfato de ferro como traçador . . . . .	149

# Lista de Tabelas

4.1	Composição média do Corpo Mineralizado B . . . . .	56
4.2	Primeira Montagem do Experimento: classificação das amostras . . . . .	57
4.3	Primeira Montagem do Experimento: determinações químicas e radioquímicas na água após o experimento . . . . .	63
4.4	Primeira Montagem do Experimento: valores observados e limites permitidos para espécies químicas . . . . .	63
4.5	Segunda Montagem do Experimento: classificação das amostras . . . . .	66
4.6	Segunda Montagem do Experimento: determinações radioquímicas na água após o experimento . . . . .	83
4.7	Segunda Montagem do Experimento: determinações nas amostras de sólido, antes e depois dos testes . . . . .	84
4.8	Cálculo de incerteza na amostras sólidas . . . . .	85
4.9	Terceira Montagem do Experimento: classificação das amostras . . . . .	89
4.10	Terceira Montagem do Experimento: determinações nas amostras de sólido, antes e depois dos testes . . . . .	104
4.11	Terceira Montagem do Experimento: determinações radioquímicas na água após o experimento . . . . .	105
4.12	Terceira Montagem do Experimento: massa ou atividade total solubilizada . . . . .	116
4.13	Terceira Montagem do Experimento: taxa de solubilização . . . . .	117
4.14	Terceira Montagem do Experimento: percentual de solubilização . . . . .	118
4.15	Terceira Montagem do Experimento: determinações biológicas no Teste 2 . . . . .	119
4.16	Terceira Montagem do Experimento: determinações biológicas no Teste 4 . . . . .	120
5.1	Experimento de Transporte de Solutos: testes programados . . . . .	132
5.2	Experimento de Transporte de Solutos: dados dos testes . . . . .	138
5.3	Experimento de Transporte de Solutos: estimativas iniciais para $\theta_s$ e $K_s$ , e valores de $n$ . . . . .	138

5.4	Experimento de Transporte de Solutos: parâmetros estimados pelo Hydrus-1D . . .	139
5.5	Experimento de Transporte de Solutos: parâmetros $\theta_s$ , $K_s$ , $D$ e $\gamma_s$ estimados pelo Hydrus-1D . . . . .	146
5.6	Experimento de Transporte de Solutos: parâmetros estimados pelo Hydrus-1D utilizando sulfato de ferro como traçador . . . . .	149

# Lista de Símbolos, Abreviações e Siglas

## Letras Latinas

### Minúsculas

$h$	altura da coluna de líquido	[cm]
$\vec{q}$	vetor densidade de fluxo	[cm minuto <sup>-1</sup> ]
$t$	coordenada temporal	[minutos]
$x$	coordenada espacial	[cm]

### Maiúsculas

$A$	área da seção transversal da coluna	[cm <sup>2</sup> ]
$C$	concentração do soluto na solução	[moles dm <sup>-3</sup> ]
$C_0$	concentração do soluto na solução de deslocamento	[moles dm <sup>-3</sup> ]
$C_e$	concentração do soluto no efluente da coluna	[moles dm <sup>-3</sup> ]
$D$	coeficiente de dispersão	[cm <sup>2</sup> minuto <sup>-1</sup> ]
$I$	número de medidas no tempo	[-]
$K$	condutividade hidráulica	[cm minuto <sup>-1</sup> ]
$K_s$	condutividade hidráulica de saturação	[cm minuto <sup>-1</sup> ]
$K_d$	coeficiente de distribuição	[cm <sup>-3</sup> g]
$L$	comprimento da coluna	[cm]
$M$	número de posições de medida	[-]
$P_1$	pressão absoluta real na saída do rotâmetro	[Pa]
$P_2$	pressão atmosférica padrão	[Pa]
$P_j$	j-ésimo parâmetro estimado	[-]
$Q$	vazão volumétrica de solução	[cm <sup>3</sup> minuto <sup>-1</sup> ]

$Q_1$	vazão volumétrica de ar, lida no rotâmetro	$[\text{dm}^3 \text{ minuto}^{-1}]$
$Q_2$	vazão volumétrica de ar, corrigida	$[\text{dm}^3 \text{ minuto}^{-1}]$
$R$	coeficiente de retardamento	$[-]$
$S$	termo de sumidouro	$[\text{s}^{-1}]$
$S_{MQ}$	norma dos mínimos quadrados	$[\text{moles dm}^{-3}]^2$
$T_1$	temperatura real	$[\text{kelvin, K}]$
$T_2$	temperatura padrão	$[\text{kelvin, K}]$

### Negrito

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

### Letras Gregas

$\alpha$	pressão de borbulhamento	$[\text{cm}^{-1}]$
$\beta$	ângulo entre a direção do fluxo e o eixo vertical	$[\text{graus}]$
$\gamma_s$	constante de dissolução da fase sólida	$[\text{minuto}^{-1}]$
$\varepsilon$	tolerância utilizada nos critérios de parada	$[-]$
$\theta$	conteúdo volumétrico de água no meio poroso	$[\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}]$
$\theta_r$	conteúdo residual de água	$[\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}]$
$\theta_s$	conteúdo volumétrico de água no meio poroso, na condição de saturação hidráulica	$[\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}]$
$\mu$	parâmetro de relaxação	$[-]$
$\nu$	velocidade média de poros	$[\text{cm minuto}^{-1}]$
$\rho_b$	densidade aparente do meio poroso	$[\text{g cm}^{-3}]$
$\sigma_{P_j}$	desvio-padrão do parâmetro estimado $P_j$	$[-]$
$\phi_t$	potencial total da solução	$[\text{cm}]$

### 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
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
PVC	policloroeteno

## Siglas

AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FCN	Fábrica de Combustível Nuclear
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
CRCN-CO	Centro Regional de Ciências Nucleares do Centro-Oeste
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
DGI	Diretoria de Gestão Institucional da CNEN
DPD	Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento da CNEN
DRS	Diretoria de Radioproteção e Segurança Nuclear da CNEN
IEN	Instituto de Engenharia Nuclear
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LAPOC	Laboratório de Poços de Caldas

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo do Trabalho . . . . .	1
1.2	A Comissão Nacional de Energia Nuclear . . . . .	2
1.3	O Ciclo do Combustível Nuclear . . . . .	4
1.4	Instalações de Mineração . . . . .	5
1.4.1	Instalações mínero-industriais . . . . .	5
1.4.2	Instalações nucleares de mineração . . . . .	6
1.5	O Problema Ambiental . . . . .	7
1.6	A INB Caldas . . . . .	8
1.7	Motivação – A Remediação Ambiental da INB Caldas . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>15</b>
2.1	Estudos Sobre a INB Caldas . . . . .	15
2.2	Estudos Sobre Risco Radiológico no Brasil . . . . .	21
2.3	Estudos de Contaminação . . . . .	22
2.4	Migração de Radionuclídeos em Meios Porosos Saturados . . . . .	25
2.5	Experimentos em Coluna . . . . .	26
2.6	Estimativa de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>34</b>
3.1	Experimentos de Transporte de Solute . . . . .	35
3.2	Movimento de Água e Transporte de Solutos em Meios Porosos . . . . .	37
3.2.1	Modelo para o movimento de água em meios porosos . . . . .	37
3.2.2	Modelo para o transporte de solutos em meios porosos . . . . .	40
3.3	O Código Hydrus-1D . . . . .	41
3.4	Modelos Utilizados pelo Hydrus-1D . . . . .	42

3.4.1	Modelo para o movimento de água em meios porosos . . . . .	42
3.4.2	Modelo para o transporte de solutos em meios porosos . . . . .	44
3.5	O Método de Levenberg-Marquardt para Estimativa de Parâmetros . . . . .	45
3.5.1	Método de solução . . . . .	45
3.5.2	Análise estatística . . . . .	51
3.5.3	Projeto ótimo do experimento . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Experimento de Drenagem Ácida</b>	<b>54</b>
4.1	O Material da Pilha de Estéreis 4 (PE4) . . . . .	54
4.2	Primeira Montagem do Experimento . . . . .	56
4.2.1	Materiais e métodos . . . . .	57
4.2.2	Resultados e discussões . . . . .	59
4.2.3	Conclusões e sugestões sobre a <i>Primeira Montagem</i> . . . . .	63
4.3	Segunda Montagem do Experimento . . . . .	65
4.3.1	Materiais e métodos . . . . .	65
4.3.2	Resultados e discussões . . . . .	72
4.3.3	Conclusões e sugestões sobre a <i>Segunda Montagem</i> . . . . .	86
4.4	Terceira Montagem do Experimento . . . . .	88
4.4.1	Materiais e métodos . . . . .	88
4.4.2	Correção da leitura da vazão nos rotâmetros . . . . .	96
4.4.3	Resultados e discussões . . . . .	97
4.4.4	Medida do oxigênio dissolvido na água . . . . .	121
4.4.5	Conclusões e sugestões sobre a <i>Terceira Montagem</i> . . . . .	123
4.5	Conclusões e Sugestões do Capítulo 4 . . . . .	124
<b>5</b>	<b>Estimativa de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solute</b>	<b>126</b>
5.1	Materiais e Métodos . . . . .	126
5.1.1	Preparação do experimento . . . . .	133
5.1.2	Execução do experimento . . . . .	136
5.2	Resultados . . . . .	137
5.2.1	O sulfato de ferro como traçador . . . . .	147
<b>6</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>150</b>
6.1	Conclusões . . . . .	150
6.1.1	Experimento de drenagem ácida . . . . .	150

6.1.2	Estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto . . . . .	150
6.2	Sugestões . . . . .	151
6.2.1	Experimento de drenagem ácida . . . . .	151
6.2.2	Estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto . . . . .	152
<b>Referências Bibliográficas</b>		<b>154</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Objetivo do Trabalho

O objetivo principal desta tese de doutorado é a estimativa simultânea dos parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos em amostras do material da Pilha de Estéreis de mineração de urânio número 4 (PE4) da Unidade Caldas das Indústrias Nucleares do Brasil (INB Caldas). Note-se que estas amostras se comportam como um meio poroso. É importante salientar que os parâmetros hidráulicos dependem das características do meio poroso, enquanto os parâmetros de transporte dependem das características do meio poroso e do soluto aplicado. Dentre os principais fatores dos quais os parâmetros hidráulicos são dependentes encontram-se: a granulometria do sólido e sua densidade aparente.

Este objetivo foi alcançado através da associação de um experimento de transporte de solutos realizado em pequenas colunas de laboratório com um código de simulação computacional. Este possui implementada uma técnica de estimativa de parâmetros. Vale observar que as estimativas obtidas neste trabalho permitem a aplicação futura dos parâmetros em modelos físico-matemáticos utilizados para simular cenários de contaminação de longo prazo.

Os parâmetros hidráulicos estimados foram o conteúdo de água na condição de saturação e a condutividade hidráulica de saturação. Num primeiro momento, estes foram estimados simultaneamente com o coeficiente de dispersão do soluto no material. O significado físico desses parâmetros é apresentado no Capítulo 3. Os resultados mostraram que era necessário incluir mais um parâmetro na estimativa. Este parâmetro adicionado ao processo de estimativa representa a dissolução da fase sólida devido à reação com a solução que percola a coluna.

Conforme afirmado por Souza (1995), o material em questão possui alta reatividade química. Isto ocasiona a solubilização de diversas espécies químicas quando o material é exposto a uma

combinação de água mais oxigênio. Desta maneira, antes de realizar os experimentos de transporte de solutos foi necessário estudar o processo de solubilização que ocorre na Pilha de Estéreis 4. Para isso foi realizado um experimento em bancada para avaliar as espécies químicas solubilizadas quando o material é exposto a determinadas condições. O Capítulo 4 é integralmente dedicado a este experimento em bancada montado para avaliar o material da PE4.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura contemplando trabalhos que tratam da INB Caldas, bem como trabalhos que tratam de estudos de contaminação, de experimentos de transporte de solutos e da estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte. No Capítulo 3 são apresentados os fundamentos teóricos com respeito ao experimento de transporte de solutos, incluindo o detalhamento sobre o código de simulação computacional utilizado para realizar as estimativas e a descrição do método de estimativa utilizado. No Capítulo 4 são apresentadas as três montagens experimentais concebidas e realizadas para a avaliação do processo de solubilização de espécies químicas com material da PE4, incluindo análise dos resultados e conclusões para cada montagem. No Capítulo 5 é apresentado o experimento de transporte de solutos objeto principal do presente trabalho, incluindo os resultados obtidos nos ensaios e os resultados das estimativas. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

## **1.2 A Comissão Nacional de Energia Nuclear**

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é uma autarquia federal vinculada ao Ministério de Ciência e Tecnologia. Na qualidade de órgão superior de planejamento, orientação, supervisão e fiscalização, estabelece normas e regulamentos em radioproteção e segurança nuclear. Dessa forma licencia, fiscaliza e controla toda a atividade nuclear no Brasil. A CNEN desenvolve ainda pesquisas visando a utilização de técnicas nucleares em benefício da sociedade. A missão da CNEN é “Garantir o uso seguro e pacífico da energia nuclear, desenvolver e disponibilizar tecnologias nucleares e correlatas, visando o bem estar da população” e portanto traduz a preocupação com a segurança e o desenvolvimento do setor, orientando sua atuação pelas expectativas da sociedade, que por sua vez é beneficiária dos serviços e produtos.

Na Sede da CNEN, localizada no município do Rio de Janeiro, funcionam a Presidência e seus órgãos, a Diretoria de Radioproteção e Segurança Nuclear e suas Coordenações-Gerais, a Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento e a Diretoria de Gestão Institucional e suas Coordenações-Gerais.

A CNEN conta ainda com Centros Regionais e Institutos de Pesquisa em diversas regiões do Brasil, todos vinculados à Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento, porém muitas vezes dando suporte regulatório à Diretoria de Radioproteção e Segurança Nuclear. Por exemplo, fazem parte da CNEN, entre outros:

- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), localizado no campus da Universidade de São Paulo (USP) no município de São Paulo;
- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), localizado no campus da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) no município de Belo Horizonte;
- Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) no município do Rio de Janeiro;
- Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), localizado no campus da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) no município de Recife;
- Centro Regional de Ciências Nucleares do Centro-Oeste (CRCN-CO), localizado no município de Abadia de Goiás;
- Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), localizado no município do Rio de Janeiro; e
- Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), localizado no município de Poços de Caldas.

A Diretoria de Radioproteção e Segurança Nuclear é responsável por fiscalizar e controlar as atividades nucleares, garantindo a segurança de trabalhadores, público e meio ambiente. A Diretoria de Pesquisa e Desenvolvimento atua para garantir a autonomia nacional em setores estratégicos da área nuclear, investindo em pesquisas e novas tecnologias. E a Diretoria de Gestão Institucional dedica-se ao treinamento e capacitação de recursos humanos, à manutenção e modernização dos sistemas de computação e de informações técnico-científicas bem como cuida do apoio técnico-operacional às outras Diretorias.

Como já dito, toda a atividade nuclear<sup>1</sup> no Brasil é licenciada e fiscalizada pela CNEN. Basicamente, existe a divisão em três áreas: reatores nucleares, ciclo do combustível nuclear e instalações radiativas. Além destas grandes áreas, existe também o controle de salvaguardas nucleares e o controle da exportação de minérios que visa garantir o monopólio da união nos minérios nucleares.

---

<sup>1</sup>Entende-se por *atividade nuclear* aquela atividade que envolva fontes de radiação ionizante, que por sua vez é a radiação com energia suficiente para ionizar átomos e moléculas, podendo danificar células e afetar o material genético (DNA).

As instalações radiativas incluem quaisquer locais onde se utilize uma fonte de radiação, por exemplo: hospitais e clínicas que oferecem tratamento de radioterapia e as indústrias que utilizam fontes radiativas em diversas aplicações. Com respeito aos reatores nucleares, o Brasil possui dois de alta potência com a finalidade de geração de energia elétrica, correspondendo aos geradores de vapor das usinas Angra I (640 MW) e Angra II (1350 MW). Há alguns outros reatores de baixa potência, para pesquisa, quase todos localizados em institutos da CNEN.

### 1.3 O Ciclo do Combustível Nuclear

O ciclo do combustível nuclear consiste em diversas etapas industriais que transformam o urânio natural encontrado nas jazidas em combustível nuclear para as usinas term nucleares, sendo finalizado no reprocessamento do combustível esgotado para recuperação de plutônio e outros elementos de interesse.

No Brasil, as etapas do ciclo que operam para produzir combustível nuclear para alimentar as usinas Angra I e II são as seguintes:

1. Mineração e beneficiamento do minério de urânio para transformá-lo num óxido de urânio ( $U_3O_8$ ) com valor comercial mundial, também conhecido como *yellowcake*.
2. Conversão do  $U_3O_8$  no gás hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ).
3. Enriquecimento do isótopo urânio-235 no gás  $UF_6$ .
4. Reconversão do urânio já enriquecido na forma do gás  $UF_6$  para pó, na forma de dióxido de urânio ( $UO_2$ ).
5. Fabricação de pastilhas de  $UO_2$ .
6. Montagem dos elementos combustíveis com as pastilhas de  $UO_2$ .

Todo o ciclo do combustível nuclear é operado pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), empresa do governo federal com sede no município do Rio de Janeiro. A INB possui experiência em diversas etapas do ciclo, destacando-se a mineração e beneficiamento, reconversão, fabricação de pastilhas e montagem dos elementos combustíveis. Vale notar que cada etapa do ciclo, caracterizada por uma instalação ou unidade, é licenciada de forma independente das outras pela CNEN. Note-se ainda que a etapa de enriquecimento encontra-se atualmente em fase de implantação e licenciamento. Além disso a conversão ainda não é viável comercialmente devido à baixa demanda

das usinas brasileiras. Por último, é interessante observar que o Brasil não possui autorização da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) para reprocessar o combustível esgotado.

A INB conta hoje com duas instalações de mineração de urânio, que serão citadas na próxima seção. Todas as outras etapas do ciclo são executadas na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN), localizada no município de Resende/RJ, devido à proximidade das usinas term nucleares localizadas em Angra dos Reis/RJ.

## 1.4 Instalações de Mineração

Atualmente o Brasil possui um grande número de instalações de mineração que são classificadas, de acordo tanto com leis federais quanto com normas da CNEN, em dois tipos:

**Instalações mínero-industriais.** Fazem a lavra de minérios com urânio e tório associados, sendo que esses elementos não são o objetivo final do empreendimento.

**Instalações nucleares de mineração.** Fazem a lavra de minérios nucleares<sup>2</sup>.

### 1.4.1 Instalações mínero-industriais

Existem atualmente no país várias instalações mínero-industriais que processam materiais contendo urânio e tório associados e que se encontram espalhadas por grande parte do território nacional, principalmente nas regiões Norte e Sudeste. Os operadores são empresas privadas que fazem a lavra de todo tipo de minério como por exemplo cassiterita, columbita, tantalita, zirconita, xenotíma, criolita e pirocloro.

Até o passado recente a CNEN não possuía um arcabouço legal, na forma de normas, para efetivamente controlar e fiscalizar as instalações mínero-industriais. No entanto, a título de orientação e até mesmo a pedido das próprias mineradoras, já vinha desenvolvendo trabalhos visando minimizar os impactos ambientais decorrentes dessas atividades. No ano de 2004, a CNEN publicou a Norma CNEN-NN-4.01 (Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais), elaborada especificamente para tratar destas instalações.

Visto que o minério de interesse encontra-se associado a elementos radioativos, no beneficiamento pode ocorrer aumento das concentrações destes últimos nos produtos, nos resíduos (ou rejeitos) e nos efluentes líquidos produzidos, a níveis que merecem um controle adequado quanto

---

<sup>2</sup>Entende-se por *material nuclear* aquele material que tem por finalidade a geração de energia em reatores nucleares, mais especificamente, urânio e tório. Por outro lado, *material radioativo* é todo e qualquer material que contenha *radionuclídeos*, ou seja, elementos ou isótopos químicos radioativos.

aos requisitos de proteção radiológica ambiental e ocupacional. A deposição desses resíduos é um fator de muita preocupação devido à potencialidade de impacto ambiental e radiológico e por isso vêm sendo exaustivamente estudada há mais de 50 anos em todo o mundo.

#### **1.4.2 Instalações nucleares de mineração**

Naturalmente, a mineração é instalada em função da ocorrência do minério de urânio com teor comercialmente viável. O Brasil tem hoje duas minas de urânio: uma na cidade de Caldas/MG – já desativada para fins de produção de urânio – e outra na cidade de Caetité/BA – atualmente em plena fase de produção. A mina de urânio de Caldas é denominada INB Caldas e encontra-se geograficamente mais próxima da cidade de Poços de Caldas.

Essas instalações passam por rigorosos controles por parte da CNEN no que diz respeito à segurança nuclear. Para poderem operar, passaram por um processo formal de licenciamento nuclear junto à CNEN, que contemplou diversas etapas e normas tais como:

CNEN-NE-1.04 – Licenciamento de Instalações Nucleares

CNEN-NE-1.10 – Segurança de Sistemas de Barragem de Rejeitos Contendo Radionuclídeos

CNEN-NE-1.13 – Licenciamento de Minas e Usinas de Beneficiamento de Minérios de Urânio e/ou Tório

CNEN-NE-2.01 – Proteção Física de Unidades Operacionais da Área Nuclear

CNEN-NN-2.02 – Controle de Materiais Nucleares

CNEN-NE-2.04 – Proteção Contra Incêndio em Instalações Nucleares do Ciclo do Combustível

CNEN-NN-3.01 – Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica

CNEN-NE-3.02 – Serviços de Radioproteção

CNEN-NN-3.03 – Certificação da Qualificação de Supervisores de Radioproteção

CNEN-NE-5.01 – Transporte de Materiais Radioativos

Essas normas, dentro do contexto de um processo formal de licenciamento nuclear, visam que a instalação opere com segurança, apresentando riscos aceitáveis de acidentes radiológicos aos trabalhadores, ao meio ambiente e à população. Naturalmente, essas instalações também passaram pelo licenciamento ambiental junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que é o órgão competente para tal no Brasil.

## 1.5 O Problema Ambiental

Há muito tempo a CNEN tem enfrentado desafios complexos de ordem ambiental no sentido de orientar e/ou controlar as atividades das mineradoras nucleares e das instalações mínero-industriais. As atividades de mineração e beneficiamento de minério geram grandes quantidades de resíduo. Na mineração, muitas vezes é necessária a remoção e o descarte de muitas toneladas de rocha para que se beneficie uma tonelada de minério, pois só é economicamente viável beneficiar minério que possua o teor do elemento de interesse maior que o teor de corte especificado no projeto da instalação. Até o passado recente, era muito comum que esses estéreis de mineração fossem depositados na forma de pilhas que ficaram conhecidas como *bota-fora*<sup>3</sup> da mina.

O primeiro passo do beneficiamento é o processamento físico da rocha, que consiste basicamente na redução da granulometria por britagem e/ou moagem eventualmente associadas ao peneiramento e algum tipo de separação física. Em seguida ocorre o processamento químico, no qual o elemento de interesse é retirado do minério através de um ataque químico, passando em seguida por diversas fases até que se obtenha um composto comercial. Em diversas fases do processamento físico e químico podem ser gerados resíduos e estes normalmente são depositados em bacias de contenção conhecidas como bacias de rejeito.

No caso da extração e beneficiamento de minérios nucleares, os resíduos normalmente irão apresentar concentrações significativas de radionuclídeos das cadeias de decaimento do urânio e do tório, principalmente no caso dos resíduos do processamento químico. E, ao contrário do que se possa imaginar a princípio, os resíduos das mineradoras convencionais muitas vezes apresentam quantidades significativas de radionuclídeos. De fato, nas bacias de rejeito destas mineradoras não é raro encontrar concentrações de radionuclídeos até mesmo maiores do que as encontradas na mineração nuclear. Isto se dá porque, em muitos casos, há elementos radioativos associados à rocha natural que vão sendo concentrados durante o processo e acabam sendo eliminados nos resíduos.

O problema ambiental associado às atividades de mineração e beneficiamento e foco da discussão deste trabalho, é a própria deposição dos resíduos. Tanto as pilhas de estéreis de mineração quanto as bacias de rejeito estão sujeitas à ação de todo tipo de intempéries climáticas que ocasionam consequências importantes. Por exemplo, água da chuva penetra nas pilhas de estéreis, solubilizando espécies químicas e gerando um efluente ácido. Uma barragem de bacia de rejeitos pode apresentar infiltrações e também gerar um efluente ácido. Em ambos casos, este efluente precisa ser contido e tratado antes da liberação para o meio ambiente, sempre que os teores das espécies químicas contaminantes estiverem acima dos limites estabelecidos pelo órgão competente.

---

<sup>3</sup>O termo *bota-fora* é utilizado para designar tanto o material em si quanto a própria pilha e até mesmo o local onde está localizada a pilha.

Essas práticas fazem parte do controle institucional dos passivos ambientais do empreendimento.

Tratar dos passivos ambientais requer ação contínua por parte do operador do empreendimento. E mesmo que o operador eventualmente deixe de existir, o controle ainda assim precisa ser feito para que não se prejudique o meio ambiente e/ou a população. Assim, se considerarmos uma situação de longo prazo, nos deparamos com custos altíssimos e com possíveis impactos negativos no caso de eventos atípicos. Por isso, é preciso estudar maneiras viáveis para que os problemas sejam minimizados, o que é exatamente a essência do processo de recuperação ambiental.

Seja qual for o tipo de instalação (nuclear ou minero-industrial) considerado, o mesmo problema se apresenta quando se considera a deposição de resíduos. De uma forma geral, trata-se de estudar a migração de diversos contaminantes dentro do material e através do solo. Em outras palavras, é preciso determinar como os contaminantes se movimentam dentro da pilha, em geral acompanhando o efluente, e em seguida determinar como estes contaminantes se movimentam pelo solo abaixo e ao lado da pilha.

## **1.6 A INB Caldas**

A INB Caldas é o primeiro empreendimento de lavra e tratamento de minério de urânio a operar no Brasil. A unidade pertence às Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB), empresa de economia mista vinculada à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e subordinada ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). À INB é conferida, por lei, a execução das atividades industriais do ciclo do combustível nuclear, que são monopólio estatal da União. A INB Caldas é constituída de uma mina a céu aberto, áreas de deposição de estéreis de mineração, instalações de tratamento físico de minério, usina de tratamento químico para extração de urânio por processo hidrometalúrgico e bacia de rejeitos, além das instalações de utilidades e administrativas, destacando-se a estação de tratamento de águas ácidas e a estação de tratamento de água da plataforma da usina (CIPRIANI, 2002).

A unidade está localizada no Planalto de Poços de Caldas, região sul do Estado de Minas Gerais, município de Caldas. A altitude na região varia entre 1300 e 1600 metros e o clima é o tropical de altitude, com duas estações bem definidas. Uma que apresenta pluviosidade intensa e temperatura branda, entre os meses de outubro e março. E a outra, entre os meses de abril e setembro, é caracterizada por longos períodos de estiagem e temperaturas baixas.

A INB Caldas foi utilizada como fonte de urânio para abastecimento das usinas nucleares do país durante aproximadamente 10 anos e encontra-se desativada para fins de mineração e processamento de urânio desde meados da década de 1990. No futuro próximo a INB deverá apresentar

ao IBAMA o Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) que deverá contemplar todos os problemas ambientais a serem tratados no sentido de descomissionar a instalação.

É interessante observar alguns dados geográficos e de operação:

- A operação teve início comercial em 1982, sem nunca ter atingido a meta de produção inicial de 500 toneladas de  $U_3O_8$  por ano. Durante todo o período de operação  $44,8 \times 10^6$  m<sup>3</sup> de rocha foram removidos. Deste total, aproximadamente 2% foi processado, 10 milhões de toneladas foram usadas como materiais de construção (estradas, barragens, etc.) e o restante foi depositado principalmente em duas grandes pilhas: a Pilha de Estéreis 4 (PE4) e a Pilha de Estéreis 8 (PE8) (FERNANDES; FRANKLIN, 2001);
- A cava da mina possui uma área de aproximadamente 2 km<sup>2</sup> e tem a pirita (FeS<sub>2</sub>) como principal mineral em termos de reatividade química. Na verdade, as maiores concentrações de minerais de urânio são observadas em associação a agregados de pirita (SOUZA, 1995; FERNANDES; FRANKLIN; VEIGA, 1998);
- Duas bacias de drenagem atravessam a área da mina: a Bacia das Antas e a Bacia do Rio Verde. A primeira é responsável por aproximadamente 70% da drenagem do planalto e a segunda por aproximadamente 20%. As águas das duas bacias são utilizadas para irrigação e criação de gado (FERNANDES; FRANKLIN; VEIGA, 1998);
- A temperatura média anual é de 19 °C, variando entre 1 °C e 36 °C. A precipitação média reportada por Fernandes, Franklin e Veiga (1998) era de 1700 mm anuais com mais de 120 dias de chuva por ano, sendo que mais recentemente a Estação Meteorológica instalada no LAPOC vem registrando chuvas que superam os 2000 mm anuais.

A INB Caldas possui basicamente quatro áreas que deverão ser focadas no trabalho de remediação ambiental: a área industrial, a bacia de rejeitos, a cava da mina e as pilhas de estéreis de mineração.

**Área industrial.** Consiste na área onde era feito o processamento químico do minério, sendo composta por diversos prédios e galpões, incluindo uma estação de tratamento de água potável e uma estação de tratamento de efluentes.

**Bacia de rejeitos.** O processo de beneficiamento do minério de urânio consistia na adição de um oxidante ao minério, para a posterior lixiviação com ácido sulfúrico. Em seguida o urânio era extraído da solução líquida através de um solvente orgânico e precipitado com amônia.

O processamento químico gerava enormes quantidades de resíduos sólidos e líquidos que eram neutralizados pela adição de carbonato de cálcio e óxido de cálcio até pH 9 e depois descartados na bacia de rejeitos para deposição. O nível de água nesta bacia é mantido através de um vertedouro e o efluente é tratado com cloreto de bário para precipitar o rádio em duas bacias de sedimentação em série. Finalmente, o efluente líquido da segunda bacia é liberado para o meio ambiente. Atualmente, a bacia de rejeitos possui uma área coberta com água (denominada de lago) e outra área seca (denominada de praia).

**Cava da mina.** A área reservada para a mina era de 200 hectares, tendo sido previsto que a área da cava da mina, ao término da vida útil, 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 na usina e todo material lavrado com teor inferior a isso foi considerado como estéril, vindo a se constituir no rejeito sólido da mina. A drenagem da cava da mina foi estabelecida de tal modo que todas as contribuições e todas as águas captadas acima da cota 1332 metros estão sendo desviadas para fora da cava da mina e lançadas na Bacia do Ribeirão das Antas através de canaleta sem revestimento construída sobre a Pilha de Estéreis 8, contribuindo para o aumento da drenagem desta pilha. As águas abaixo da cota 1332 metros são drenadas para o interior da cava da mina, de onde são transferidas por bombeamento para a estação de tratamento de águas ácidas (CIPRIANI, 2002).

**Pilhas de estéreis de mineração.** Consistem em enormes pilhas de minério não processado (ou estéril) proveniente basicamente do Corpo Mineralizado B, além de material de decapagem da cava da mina (CIPRIANI, 2002). A questão é que estas rochas foram retiradas de seu lugar na natureza, revolvidas e tiveram até mesmo sua granulometria reduzida. Sujeitas à ação da chuva, diversos elementos contidos no seu interior são solubilizados e assim forma-se um efluente da pilha. Esse efluente precisa ser contido e tratado para que não contamine as camadas inferiores de solo ou corpos de água que fiquem a jusante.

As situações mais críticas são as das Pilhas de Estéreis 4 (PE4) e 8 (PE8), visto que são as maiores da instalação e foram depositadas sobre leitos de rios. Nos dois casos o curso do rio foi desviado de forma a contornar a pilha, mas ainda assim existe um efluente ácido na porção mais baixa desta. Acredita-se que estas águas ácidas sejam fruto tanto da percolação da água da chuva que infiltra na pilha quanto do próprio leito do rio, que tende a passar pelo

trajeto original.

Atualmente, estas águas são represadas em bacias de contenção (que apresentam pH em torno de 3), e em seguida são bombeadas para a cava da mina (caso da PE4), ou diretamente para a estação de tratamento de águas ácidas (caso da PE8).

A Figura 1.1 mostra um fluxograma da INB Caldas, representando a hierarquia entre as diversas áreas e, principalmente, as interfaces com o meio ambiente exterior à instalação. Estas interfaces são três, conforme descrição a seguir.

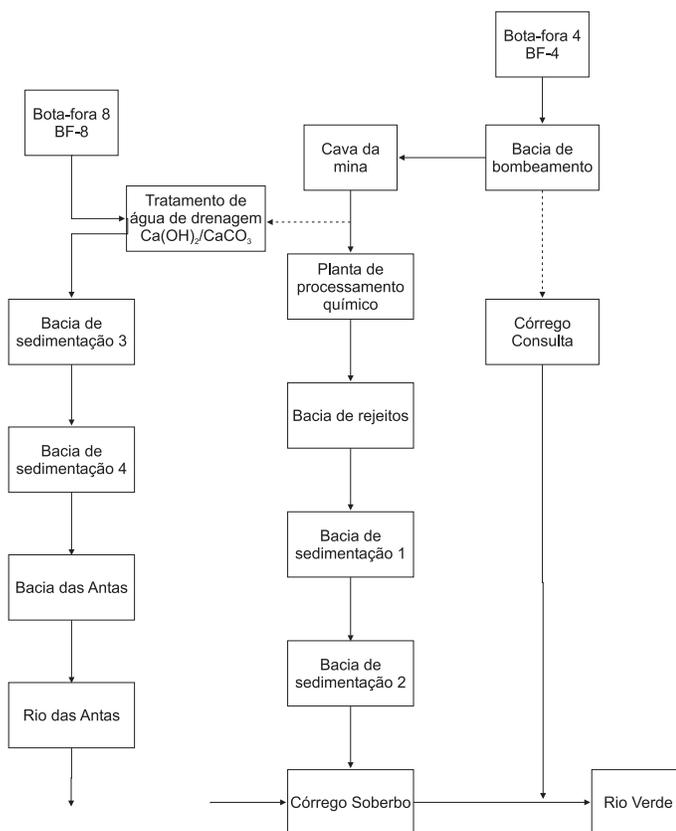


Figura 1.1: Fluxograma simplificado da INB Caldas.

**Ribeirão das Antas.** Recebe o efluente do tratamento das águas da Pilha de Estéreis 8 e da cava da mina, sendo que a cava da mina recebe o bombeamento de águas da Pilha de Estéreis 4.

**Córrego Soberbo.** Recebe o efluente da bacia de rejeitos após o devido tratamento.

**Córrego Consulta.** Não recebe efluente, visto que o efluente da Pilha de Estéreis 4 é contido e bombeado para a cava da mina. Apesar disto, por precaução considera-se este ponto como

interface com o meio ambiente.

A Figura 1.2 mostra um mapa da INB Caldas contemplando todos os locais citados. Todos os efluentes originários destes locais são rigorosamente controlados não só pelo próprio operador (no caso a INB), mas também pela CNEN. Dessa forma, é garantido que as concentrações de diversos contaminantes nos efluentes estejam dentro dos limites estabelecidos. Entretanto, isso não basta para que sejam definidas ações no sentido de descomissionamento. Para isso seria necessário, por exemplo, conhecer o comportamento dos radionuclídeos nestes locais, seja isolando-os do ambiente para garantir que este não seja impactado, seja determinando se existe ou não uma contaminação relevante. Em outras palavras, é preciso determinar se estes contaminantes podem mover-se, em seguida determinar o mecanismo de transporte deles no solo e avaliar o risco radiológico.

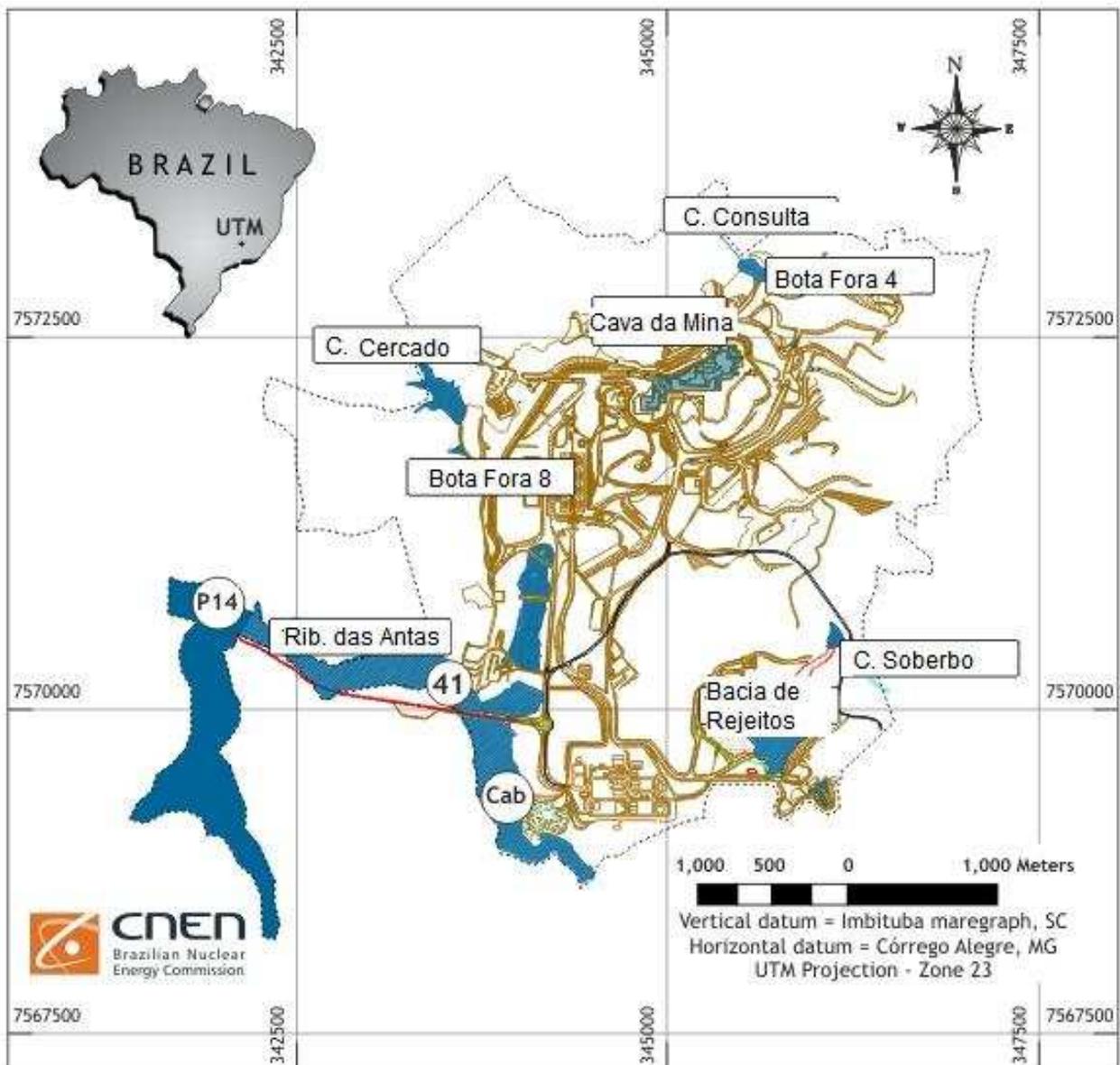


Figura 1.2: Mapa da INB Caldas.

## 1.7 Motivação – A Remediação Ambiental da INB Caldas

O Brasil e o mundo vivem hoje um momento de renascimento da energia nuclear, no qual muitos investimentos estão sendo feitos na construção de novas usinas. Entretanto, duas questões fundamentais, hoje ainda delicadas, precisam ser resolvidas para que seja possível obter a confiança da população. Uma delas é a deposição dos rejeitos de alta atividade que são gerados nas usinas

nucleares; a outra é a recuperação ambiental das minas de urânio já desativadas ou mesmo das que ainda estão em funcionamento.

No mundo, a questão da deposição dos rejeitos de alta atividade está sendo intensamente estudada e vários países já estão licenciando os seus repositórios. No Brasil, a questão do armazenamento definitivo dos rejeitos (não só de alta atividade, mas também de baixa e média atividades) é uma das prioridades da CNEN e muitos recursos estão sendo canalizados para o desenvolvimento das soluções de engenharia necessárias.

Da mesma maneira, os grandes produtores mundiais de urânio vêm tratando da remediação ambiental das suas minas. Diversas soluções técnicas foram aplicadas para os diferentes problemas, de maneira que já existe um conjunto razoável de melhores práticas a serem seguidas. Entretanto, cada solução precisa levar em conta todas as especificidades do local, incluindo aspectos climatológicos, de hidrogeologia, geotecnia, biogeoquímica, etc. Isso faz com que o projeto de remediação ambiental de uma mina de urânio seja diferente de outro.

No caso do Brasil, o Programa Nuclear Brasileiro depende da recuperação ambiental da mina de urânio de Caldas (INB Caldas) para ter o domínio completo do ciclo do combustível nuclear, desde a extração até a montagem dos elementos combustíveis que alimentam as usinas. Não basta saber produzir urânio. É preciso aprender também a remediar as áreas impactadas de maneira aceitável, levando-se em conta as opiniões de todos os grupos formadores de opinião (também conhecidos como stakeholders) envolvidos, tais como por exemplo as organizações não-governamentais.

Os pesquisadores da CNEN, em conjunto com colaboradores de outras instituições (brasileiras e do exterior), vêm estudando este grande problema ambiental utilizando ferramentas experimentais e computacionais. Até o momento muito já foi aprendido. Porém, como cada caso é multidisciplinar e deve ser estudado em todas as suas particularidades, ainda existe muito trabalho a ser feito para entender, por exemplo, os mecanismos de geração de drenagem ácida e a mobilização de contaminantes na INB Caldas.

Atualmente, o Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) está em fase de elaboração por uma consultoria contratada pela INB. O objetivo geral deste Plano será estabelecer as melhores estratégias para remediação das diversas áreas da INB Caldas. Uma vez que este plano geral seja aprovado pelo IBAMA e pela CNEN, será então feito o detalhamento de cada uma das soluções. Neste detalhamento estarão os maiores desafios técnicos a serem enfrentados.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Estudos Sobre a INB Caldas

Há muito tempo a INB Caldas vem sendo alvo de inúmeras pesquisas. Antes da instalação dessa mina de urânio, até mesmo para subsidiar a viabilidade do empreendimento, foram feitos estudos de mineralogia, geologia, hidrologia, geoquímica e outros. Como exemplo desse tipo de trabalho, é possível citar o Relatório Técnico de Waber, Schorscher e Peters (1991), que é o segundo de uma série de quinze relatórios de um projeto executado por três anos e meio de Junho de 1986 a Dezembro de 1989. Esse projeto denominava-se Projeto Poços de Caldas e foi concebido com o objetivo de estudar os processos que ocorrem num ambiente natural com muitos atributos relevantes para a avaliação de segurança do complexo.

Após o início da operação da INB Caldas, as pesquisas tomaram novos rumos e muitos esforços já foram despendidos no sentido de caracterizar quimicamente e radiometricamente pontos críticos como as pilhas de estéreis, a cava da mina e a bacia de rejeitos. Munidos dessas informações, diversos trabalhos avaliam os impactos ambientais e radiológicos decorrentes da operação da mina. É importante notar que esses trabalhos normalmente são experimentais e os resultados são obtidos através da análise de amostras tomadas em pontos estratégicos.

Baseados em dados de monitoração ambiental, Fernandes et al. (1995) apresentaram uma análise crítica dos impactos ambientais das liberações de radionuclídeos e metais da INB Caldas para as águas superficiais. Além disso, os autores também fizeram uma avaliação da contaminação de águas subterrâneas devido à migração de drenagens a partir da bacia de rejeitos. Estes concluíram que o efluente da bacia de rejeitos é a fonte mais importante de manganês e sulfato para o ambiente aquático, enquanto que as drenagens ácidas da cava da mina e das pilhas de estéreis são as principais fontes de rádio-226, urânio-238, alumínio e ferro. Além disso, os resultados obtidos

com a água subterrânea sob a bacia de rejeitos mostraram apenas contaminação por sulfato.

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. A partir de cálculos de dose<sup>1</sup>, foi avaliado o 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, Franklin e Veiga (1998) apresentaram um estudo focado nos mecanismos geoquímicos envolvidos na mobilização de radionuclídeos na Pilha de Estéreis 4 da INB Caldas decorrentes do fenômeno de drenagem ácida. Foi apresentada também uma avaliação dos impactos radiológicos causados por esses 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 da drenagem da PE4 e dados de volume de chuva fornecidos pela INB e obtidos pelo IRD, além de resultados obtidos em um experimento de lixiviação em coluna. Foram calculadas a taxa global de oxidação (GOR) e a taxa intrínseca de oxidação (IOR) da PE4 a partir de algumas suposições relativas à procedência da água de drenagem da PE4 e a 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 a 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 alumínio, manganês e o baixo valor de pH sugerem que deverá ser realizado um tratamento permanente dos efluentes da 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) e 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) fizeram um trabalho no qual três diferentes técnicas são aplicadas para a determinação da taxa intrínseca de oxidação (IOR) do material da PE4. As técnicas

---

<sup>1</sup>Dose é uma medida da interação da radiação ionizante com a matéria (CIPRIANI, 2002).

escolhidas foram: (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 nesse. Como resultados, foram obtidos valores de IOR através de cada uma das técnicas propostas e foi concluído que esses 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 sejam adotadas.

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.

Alguns autores dedicaram suas teses de doutorado e dissertações de mestrado a contribuir particularmente com as pesquisas para o futuro plano de descomissionamento da INB Caldas. Por exemplo, foi esse o caso nos trabalhos de Souza (1995), Fernandes (1997), Cipriani (2002), Franklin (2007) e Macacini (2008).

O trabalho de Souza (1995) teve como objetivo simular em escala de laboratório as zonas de oxidação e de redução da PE4, sendo os experimentos conduzidos em colunas de acrílico, onde o estéril permaneceu sob condições aeradas e inundadas, em experimentos paralelos. O controle dos parâmetros químicos (espécies químicas solubilizadas), físico-químicos (potencial eletroquímico, pH e condutividade) e biológicos (atividade bacteriana), foi realizado nas soluções ácidas geradas pelas reações químicas e biológicas ocorridas no estéril. O autor realizou também uma caracterização mineralógica do material, concluindo inclusive que o mesmo possui alta reatividade química. A partir dos resultados de caracterização biológica, o autor concluiu que a atividade bacteriana é mais intensa na porção superior da pilha em contato com o ar (que se encontra na condição de não-saturação hidráulica), do que na região inferior que está sob condição de saturação hidráulica<sup>2</sup>. O autor conclui que a geração de ácido na região superior não-saturada da pilha é governada pelo mecanismo biológico, enquanto na região inferior (saturada) o mecanismo químico prevalece, principalmente pela constante percolação das águas de pequenos córregos que ficaram soterrados pela pilha de estéreis. Uma conclusão final apontada pelo autor mostra que devido às infiltrações permanentes na pilha, a solução para o problema da geração de ácido não se restringirá ao impedimento do acesso de oxigênio do ar, existindo a necessidade de estudos hidrogeológicos que avaliem estas

---

<sup>2</sup>Na condição de saturação hidráulica, todos os poros do material estão preenchidos por água. Na condição de não-saturação hidráulica, além de água, há ar nos poros (LIBARDI, 2005).

infiltrações subterrâneas.

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, que são 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 material 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 material que apresentasse coeficiente de difusão ao  $\text{O}_2$  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. Visto que não se dispunha de informações a respeito da distribuição de temperatura e concentração de oxigênio no interior da PE4, o trabalho se baseou em dados oriundos das drenagens na base da pilha e experimentos realizados em laboratório.

O próprio autor salienta que é importante levar em consideração que a água de infiltração coletada na base da pilha é bastante útil para se estimar as cargas de contaminantes, mas não suficiente para descrever os processos de geração de contaminantes dentro da pilha. Desta 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 dessa.

Apesar de apresentar alguns dados conclusivos bastante objetivos, o autor elenca uma série de questionamentos, entre os quais a necessidade de se conhecer a distribuição da pirita no interior da pilha, bem como 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 da PE4. A aeração foi mantida através de um compressor de ar

e a irrigação foi por meio de 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.

Cipriani (2002) fez uma investigação bastante extensa sobre a mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio. A primeira parte do trabalho, dedicada à apresentação do estado da arte, é iniciada com um histórico e a situação atual da indústria do urânio no mundo. Em seguida, o autor discute a evolução da política e da regulação relacionadas à indústria do urânio nos países selecionados, a saber: Austrália, Canadá, Estados Unidos da América, França e Brasil. Encerrando a primeira parte do trabalho, o autor trata do gerenciamento de rejeitos e do fechamento de minas e usinas de urânio nos países citados, apresentando detalhes das políticas e ações executadas no passado. Vale notar que os países estudados foram escolhidos por serem os maiores produtores e/ou consumidores de urânio do mundo. A segunda parte do trabalho é dedicada ao estudo de caso da INB Caldas. O autor fornece informações gerais do empreendimento, discutindo os assuntos mais críticos que dizem respeito ao seu fechamento, tais como: o gerenciamento de rejeitos da mina e da usina, as pesquisas relacionadas à proteção ambiental e o papel da CNEN como órgão regulatório. Por fim, o autor apresenta os impactos sociais não mensuráveis decorrentes da exploração do urânio sobre a população do Planalto de Poços de Caldas, através do levantamento do noticiário da imprensa da cidade de Poços de Caldas. Nas conclusões finais do trabalho é apresentada uma série de diretrizes, objetivos, metas e ações específicas que poderiam ser adotadas no futuro descomissionamento da instalação.

O recente trabalho de tese de Franklin (2007), que pode ser encontrado resumidamente em Franklin et al. (2007), tratou da modelagem desacoplada do escoamento hidrológico e dos processos geoquímicos que ocorrem na PE4 no sentido de prever a drenagem ácida, visando subsidiar a seleção de estratégias de remediação apropriadas. O escoamento hidrológico no interior da pilha foi simulado através do código de simulação computacional HYDRUS-2D (ŠIMŮNEK; VAN GENUCHTEN; ŠEJNA, 2006) num modelo bidimensional e os processos geoquímicos foram simulados no código STEADYQL (FURRER; WESTALL, 1989; FURRER; SOLLINS; WESTALL, 1990).

A autora propôs algumas estratégias para a modelagem do escoamento, discutindo as diferenças e os resultados obtidos. Para isso, foi concebido um sistema com escoamento saturado na

porção inferior e não-saturado na porção superior, onde a maioria das propriedades físicas foram estimadas a partir de dados experimentais, considerando-se reações geoquímicas incluindo tanto reações cinéticas quanto de equilíbrio. Para a simulação do escoamento de água, foram estudados diferentes casos divididos em dois grandes grupos: considerando que a pilha consistiria de apenas um tipo de material caracterizado por um valor representativo da condutividade hidráulica e considerando que a pilha consistiria de cinco camadas, cada qual com seu tamanho de partícula e propriedades hidráulicas. As variações foram feitas incluindo ou não a presença de fluxo preferencial.

É interessante observar que esse trabalho representa de certa maneira o estado-da-arte no que diz respeito à simulação do escoamento no interior da PE4. Uma das recomendações finais da autora é que deve-se melhorar a caracterização hidráulica do material, através da análise em várias profundidades das propriedades físico-hídricas (condutividade hidráulica, porosidade, densidade, curva característica e ensaios de infiltração) dos estereis da pilha.

Mais recente ainda é trabalho de Macacini (2008), que tratou da exalação de radônio na bacia de rejeitos da INB Caldas, propondo uma estratégia para mitigação. O autor fez uma extensa amostragem do radônio exalado pela bacia, tanto no período de estiagem quanto no período de chuva. A amostragem foi feita através de um coletor metálico com uma determinada massa de carvão ativado – que possui a propriedade de adsorver o radônio – e o período de amostragem durava em torno de 24 horas. Em seguida, o coletor era levado para o laboratório, o carvão ativado era removido do coletor metálico e acondicionado em um recipiente com geometria padrão para contagem da atividade em um espectrômetro gamma. Este equipamento fazia a contagem da atividade de um dos produtos de decaimento do radônio e a partir disso obtinha-se o valor da taxa de exalação de radônio correspondente àquela atividade. Com este procedimento, o autor obteve um mapa da taxa de exalação de radônio em toda a bacia de rejeitos, levando em conta o período do ano. Após essa primeira fase do trabalho, o autor realizou um experimento de laboratório com a intenção de avaliar a cobertura da bacia de rejeitos da INB Caldas com uma camada de solo que poderia ser retirado do entorno da bacia. O experimento consistiu na montagem de algumas colunas de PVC, cada uma com a mesma quantidade de rejeitos amostrados da bacia. Em cada coluna o rejeito foi coberto com uma espessura de solo diferente. Novamente fazendo medidas da taxa de exalação de radônio, o autor pôde encontrar a espessura de solo suficiente de maneira que o radônio exalado na interface solo-ar não provocasse riscos à saúde.

## 2.2 Estudos Sobre Risco Radiológico no Brasil

Outros trabalhos avaliaram a região do Planalto de Poços de Caldas sob os mais diversos aspectos científicos, como por exemplo avaliação dos aquíferos do Planalto e concentração de radônio.

Por exemplo, 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.

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.

No tema de radônio, Veiga et al. (2003) fizeram uma avaliação da exposição radiológica ambiental no Planalto de Poços de Caldas e discutiram o risco à exposição de radônio em ambientes fechados (“indoor”) tais como residências. Visto que o Planalto de Poços de Caldas é reconhecido mundialmente como uma área com alta radioatividade natural, os autores conduziram a pesquisa nas áreas urbana e rural do Planalto, avaliando a exposição dos habitantes devido à inalação dos produtos de decaimento do radônio e à exposição externa à radiação gama. Os resultados mostraram que as maiores exposições à radiação estão restritas à área rural da cidade de Poços de Caldas, sendo que nas localidades urbanas a exposição foi similar aos valores observados para a radiação de fundo em outras cidades brasileiras. Aplicando ainda um modelo de risco relativo, os autores fizeram uma estimativa dos casos de câncer de pulmão que poderiam ser atribuídos à exposição ao radônio. Entretanto, deve-se notar que os próprios autores salientam que a estratégia de amostragem utilizada não foi capaz de gerar uma amostra estatisticamente aleatória e que os resultados devem ser interpretados com cautela.

Naturalmente, outros trabalhos de impacto radiológico já foram feitos em outras localidades, devido à crescente preocupação da população e da comunidade científica para com esse assunto.

Por exemplo, Fernandes et al. (2006) fizeram uma caracterização radioecológica da mina de urânio atualmente em produção no Brasil, localizada numa região semi-árida próximo à cidade de Caetité, no Estado da Bahia. Foram levados em conta os radionuclídeos pertinentes e as culturas da região. Os autores notaram que, apesar da potencialmente alta disponibilidade de isótopos de rádio nos solos da região estudada, a falta de precipitação na região reduz a lixiviação e a mobilização

dos radionuclídeos. Além disso, os autores provaram que os impactos devido ao transporte via ar de aerossóis e radônio gerados na mina são mínimos e estão restritos a uma área menor que 15 quilômetros quadrados.

Vale comentar também que há trabalhos a respeito de impacto radiológico nas instalações mineiro-industriais, nos casos em que elas processam minérios convencionais que possuam urânio e tório associados. Conforme já dito, é comum ocorrer a concentração de elementos radioativos no processamento químico desses minérios, desta forma fazendo com que por exemplo o rejeito desse processamento seja radioativo em níveis nocivos à saúde humana ou ao meio ambiente. Em alguns casos, os níveis de radiação são até maiores do que os encontrados no processamento do minério de urânio.

Pode-se citar como exemplo um trabalho de Pires do Rio et al. (2002), em que os autores trataram da identificação de possíveis fontes de impacto radiológico em algumas indústrias de mineração convencional de nióbio, fosfato, carvão e ouro. Foram considerados os períodos operacional e pós-operacional. Os resultados mostraram que a drenagem ácida, assim como o processamento químico dos minérios, constituem relevantes indicadores de impacto para cenários atuais e futuros.

Mais recentemente, Pontedeiro et al. (2010) investigaram o impacto ambiental de radionuclídeos sendo liberados de uma mineração convencional que processa minérios contendo materiais radioativos associados. Visto que resíduos contaminados estão sendo depositados em um aterro industrial, a integridade do depósito deve ser assegurada através de períodos geológicos relativamente grandes (da ordem de milhares de anos). As regulamentações brasileiras requerem uma avaliação de desempenho do local de deposição através da combinação de um cenário de lixiviação mais transporte fora da instalação. Para isso, os autores utilizaram o código computacional Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008) para prever o transporte verticalmente através do depósito e da camada não-saturada abaixo dele e, em seguida, lateralmente na água subterrânea. Foram apresentados resultados de predições utilizando materiais com diferentes coeficientes de dispersão. Os autores concluíram que tanto o fluxo preferencial de água quanto a textura do solo podem ter grande influência nos resultados, dependendo do radionuclídeo envolvido.

## **2.3 Estudos de Contaminação**

O trabalho de Osiensky, Peterson e Williams (1988) tratou da aplicação de um modelo analítico de transporte de soluto para simular mecanismos de transporte associados com a restauração do aquífero que havia sido impactado por uma mineração de urânio nos EUA. Os autores não utilizaram o modelo como uma ferramenta preditiva, mas como um suplemento analítico aos dados

de qualidade de água e hidrogeologia. Desta forma, o modelo significou uma maneira útil e barata para avaliar a funcionalidade das técnicas de restauração aplicadas no local e a eficiência do programa de monitoração da qualidade da água.

O trabalho de Chellam e Clifford (2002) discorre sobre o tratamento físico-químico da água subterrânea de um aquífero contaminado pela drenagem de um depósito superficial de rejeitos do processamento químico do urânio nos EUA. Os autores explicaram que uma das maneiras de se evitar a migração da pluma contaminante é coletar a drenagem da pilha, tratá-la até atingir os limites estabelecidos por lei e em seguida reinjetá-la no aquífero. Desta forma, foram realizados experimentos de coagulação e filtração por membrana projetados para avaliar a capacidade de ambos os processos removerem molibdênio, selênio, urânio, rádio, tório e outros íons mono ou bi-valentes da água contaminada.

Johnson et al. (2004) trataram da variação, em função da profundidade, da solubilidade e da sorção de urânio empobrecido no solo árido alcalino do Deserto de Mojave, EUA. No lugar de realizar experimentos em batelada para determinar o coeficiente de distribuição do urânio empobrecido no solo, os autores utilizam uma técnica chamada de “extração sequencial”, na qual os contaminantes agregados ao solo são retirados por componentes químicos sucessivamente mais agressivos. Os resultados foram apresentados em função da profundidade do solo e indicaram que ocorrem mudanças significativas na sorção do urânio ao longo do perfil.

Sracek et al. (2004) investigaram a qualidade da água nas zonas saturada e não-saturada de uma pilha de estéreis de mineração contendo sulfetos, em Québec, Canada. Um dos objetivos principais do trabalho foi a avaliação dos processos geoquímicos incluindo o mecanismo de drenagem ácida e o papel dos minerais secundários. O outro objetivo foi a investigação do uso de isótopos estáveis para a interpretação dos processos físicos e geoquímicos na pilha. As amostragem de água no interior da pilha foram feitas através de lisímetros e piezômetros. Os resultados das amostragens indicaram uma forte variabilidade temporal (período seco versus período de recarga) e espacial (talude versus região central da pilha) na formação da drenagem ácida. Os autores afirmam que os resultados da modelagem numérica da oxidação da pirita e do transporte de água e gases foram consistentes com as campanhas geoquímica e de isótopos e confirmaram a existência de zonas com altas taxas de evaporação dentro da pilha, próximo ao talude. Como conclusão, os autores afirmam que os processos físicos e químicos dentro da pilha são fortemente acoplados e não podem ser considerados separadamente quando as taxas de oxidação são altas. Estas influenciam o transporte de gases como resultado da geração de calor.

O trabalho de Plecas e Dimovic (2005) investigou os fenômenos de transporte de radionuclídeos envolvidos na lixiviação de material radioativo a partir de uma matriz de concreto. Para

isso, foi utilizado um método empírico empregando uma equação polinomial. Os autores informam que os resultados apresentados são exemplos dos resultados obtidos durante um projeto de 25 anos, o qual irá influenciar a concepção do sistema de barreiras de engenharia do futuro centro de deposição de rejeitos radioativos da Sérvia.

Thompson, Kurias e Mihok (2005) desenvolveram e aplicaram guias de qualidade de sedimento para avaliação de risco ecológico de metais e radionuclídeos lançados ao meio ambiente por atividades de mineração e beneficiamento de urânio no Canadá. Os autores mostram como foram derivadas as concentrações para o Nível de Menor Efeito (Lowest Effect Level – LEL) e o Nível de Efeito Severo (Severe Effect Level – SEL), considerando nove metais e três radionuclídeos. O método utilizado foi escolhido por permitir o melhor uso da considerável massa histórica e atual de dados coletados com diversos propósitos nas regiões de mineração e processamento de urânio do Canadá. Nas conclusões, os autores informam que o Nível de Menor Efeito (LEL) derivado usando-se o método apresentado pode ser confiavelmente aplicado em avaliações de risco ecológico de locais não impactados. Por outro lado, os autores não recomendam o uso do Nível de Efeito Severo (SEL) para avaliações de locais onde já se espera algum impacto ambiental.

Hancock et al. (2006) apresentam uma metodologia para a avaliação do sucesso da reabilitação de locais remediados que anteriormente faziam parte de uma mina de urânio no norte da Austrália. Os objetivos principais do trabalho foram a determinação da erosão ocorrendo no local e da descarga de sedimentos no Ribeirão Cooper (que drena o local), implicando na carga de radionuclídeos desse ribeirão. Para tanto, os autores aplicaram diversos modelos usando parâmetros obtidos no local. O estudo mostrou que a região da bacia de rejeitos é extremamente estável e que a maioria das outras áreas também. Entretanto, foram encontradas áreas com grande perda de sedimentos. As concentrações encontradas nos sedimentos do Ribeirão Cooper estavam dentro do exigido pela regulamentação de água doce australiana, porém em alguns tributários os limites foram excedidos. Analisando amostras de solo, os autores descobriram que as maiores atividades específicas de radionuclídeos estavam presentes na pequena área com alta taxa de erosão e naturalmente esta área foi a que mais contribuiu com o fluxo de radionuclídeos para o ribeirão.

Tompson et al. (2006) fizeram uma análise da migração de radionuclídeos através de uma zona não-saturada de 200 metros que fica logo abaixo de uma área que foi contaminada ao longo de 16 anos por testes com armas atômicas. Esta área contaminada, por sua vez, é considerada saturada e fica logo abaixo do nível da água subterrânea, no sudeste do Estado de Nevada, EUA. Para estudar a migração dos radionuclídeos através da zona não-saturada, foram utilizados dados de efluente em conjunto com dados geológicos, medições de radionuclídeos e estimativas de datação por isótopos, além de modelos de fluxo e transporte na zona não-saturada.

Li et al. (2009) combinaram modelagem de transporte reativo com um experimento em coluna e medidas de campo para estudar os processos biogeoquímicos e quantificar a biomassa e a transformação e acumulação mineral durante um experimento de bioremediação numa área contaminada por urânio perto de Rifle, no estado do Colorado, EUA. Foi utilizado um modelo de transporte reativo para simular explicitamente a dinâmica da comunidade microbiana de redutores de ferro e sulfato, bem como seus impactos nas taxas de reação. Após a apresentação dos resultados, os autores afirmam que a metodologia aplicada é uma ferramenta eficiente, desta forma sendo útil para melhorar o projeto das estratégias de bioremediação.

Rieuwerts, Austin e Harris (2009) conduziram um trabalho de monitoração ambiental num antigo local de mineração de chumbo e prata no sudoeste da Inglaterra e realizaram um experimento piloto para investigar o potencial de uso de um método de remediação não-invasivo neste local. Os resultados da monitoração mostraram que a água e os sedimentos dos rios dentro e a jusante da área de mineração estavam impactados, indicando transporte de resíduos da mina. Os autores fizeram um teste de remoção passiva dos contaminantes das águas do rio e tiveram sucesso na remoção do chumbo e zinco dissolvidos.

## **2.4 Migração de Radionuclídeos em Meios Porosos Saturados**

Numa linha bastante diferente, um grupo de pesquisadores despendeu muitos esforços estudando especificamente a difusão e a dispersão de radionuclídeos em meios porosos saturados. De um lado, foram feitos alguns trabalhos experimentais subsidiados por modelos matemáticos simulados computacionalmente, em que o objetivo era identificar os parâmetros relevantes para que fosse possível aplicar os modelos em situações de larga escala. Pode-se citar alguns trabalhos nesta linha, como por exemplo Souza et al. (1997), Pereira et al. (1999, 2001), Moreira et al. (2003) e Nascimento et al. (2004). Por outro lado, trabalhou-se nas técnicas de solução dos modelos, testando diversas abordagens em problemas uni e bidimensionais. Pode-se citar os trabalhos de Cotta, Mikhailov e Ruperti Jr. (1997), Leal, Ruperti Jr. e Cotta (1997) e Romani et al. (1997).

Entretanto, é importante observar que estes trabalhos citados apresentaram a modelagem apenas com a equação de convecção-dispersão, não levando em conta a equação de Richards, que modela o movimento da água no solo variavelmente saturado. Por este motivo tais trabalhos não foram comentados individualmente e em detalhe.

## 2.5 Experimentos em Coluna

O Capítulo 5 deste trabalho é dedicado à estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto do material da PE4 da INB Caldas. Para realizar a estimativa, foi montado um aparato experimental que possibilitou o acompanhamento da concentração de um determinado traçador na saída de uma coluna preenchida com o material de estudo, onde havia sido estabelecido um fluxo conhecido. O experimento fornece medidas de concentração que são alimentadas no código Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008), que possui um modelo de transporte adequado e realiza as estimativas através do Método de Levenberg-Marquardt (ÖZISIK; ORLANDE, 2000). Em virtude disso é interessante comentar alguns experimentos já realizados e reportados na literatura, como pode ser visto nas referências a seguir, citadas cronologicamente. Em quase todos esses trabalhos, além do experimento propriamente dito, normalmente é associado um modelo de transporte. Além disso, algumas referências também apresentam resultados de estimativa das propriedades hidráulicas do material e dos parâmetros de transporte de solutos e serão apresentadas na próxima seção.

Van Genuchten e Parker (1984) estudaram as condições de contorno em experimentos de transporte de solutos em pequenas colunas de solo. 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 em relação ao tipo de condição de contorno que se deve 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 deste trabalho vem do fato 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. 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 difusão-convecção. 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 destes 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:

- medir a adsorção de urânio em materiais de subsuperfície desses locais possuindo diferentes propriedades físicas, químicas e mineralógicas;
- medir o efeito da concentração de urânio e do pH ao longo da adsorção; 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 e a modelagem do transporte foi realizada nos dados de efluente das colunas através de um modelo multirreações. Um resultado muito importante deste trabalho mostrou que as 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 à comparação de resultados de simulações entre soluções analíticas previamente publicadas e soluções numéricas obtidas com um programa de simulação computacional baseado em elementos finitos. Para tanto, 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 programa de simulação computacional. Este programa foi 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, onde 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 a 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. Tal aparato possibilita a execução de 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, bem como controlar todas as condições de contorno. Os autores descrevem os principais ítems 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*. 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 con-

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. Os dados mostraram que o processo de desorção é mais lento que o de sorção.

Carroll et al. (2006) discutiram 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. Uma metodologia estatística foi empregada 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.

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. Aplicaram também um modelo de convecção-dispersão para ajustar as curvas. Adicionalmente, realizaram 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 realizados para avaliar a cinética do processo e o equilíbrio da remoção numa larga faixa de pH. Adicionalmente, seis experimentos em coluna foram realizados 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 processo ocorrido nas colunas. Por último, os autores reverteram o processo, regenerando as colunas através da eluição do cádmio. Concluíram 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 o 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 colunas controladas de laboratório preenchidas com sedimentos. Em seguida avaliaram seus respec-

tivos 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. Os resultados mostraram que a fixação progressiva do potássio-40 pelos minerais argilosos dos sedimentos é mais lenta se comparada a 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. Desta 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 de 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, nos quais 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 de menor granulometria colocado sobre um solo de maior granulometria. 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 pouco efeito na camada de solo de maior granulometria devido à grande diferença de permeabilidade entre as duas camadas.

## 2.6 Estimativa de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte

Além dos trabalhos que apresentaram resultados de experimentos em coluna, é interessante apontar algumas referências que mostraram resultados de estimativa das propriedades hidráulicas do material e dos parâmetros de transporte de solutos, tanto por meio do Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros como também utilizando 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 e 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 bastante 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 realizar as estimativas. Na primeira etapa foram estimados 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) e a condutividade hidráulica de saturação). Na segunda etapa foram estimados 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. E 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 alcançado. 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 previsões 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

Este capítulo é dedicado aos fundamentos teóricos relacionados à estimativa dos parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos no material da Pilha de Estéreis número 4 da INB Caldas. O objetivo é a estimativa do vetor de parâmetros desconhecidos  $\mathbf{P} = [\theta_s, K_s, D]$ . Os parâmetros  $\theta_s$  e  $K_s$  são respectivamente o conteúdo volumétrico de água e a condutividade hidráulica na condição de saturação do meio poroso. O parâmetro  $D$  é o coeficiente de dispersão do soluto no meio poroso. Os três parâmetros serão detalhados mais adiante neste capítulo, na Seção 3.2.

Note-se que as estimativas são realizadas a partir dos resultados obtidos em ensaios de transporte de soluto em colunas preenchidas com o material de interesse, através do código de simulação computacional Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008) que possui implementado o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros (ÖZISIK; ORLANDE, 2000). A descrição do aparato experimental utilizado bem como os resultados dos ensaios e os resultados das estimativas são apresentados no Capítulo 5. Estes resultados mostraram que era necessário incluir mais um parâmetro na estimativa. O parâmetro adicionado ao processo de estimativa,  $\gamma_s$ , representa a dissolução da fase sólida e modela a reação do material com a solução que percola a coluna.

A Seção 3.1 apresenta o conceito dos ensaios de transporte de solutos em colunas de laboratório. Em seguida, a Seção 3.2 apresenta de forma sucinta o equacionamento pertinente, incluindo o modelo para o movimento de água em meios porosos e o modelo para o transporte de solutos em meios porosos. Na Seção 3.3 são apresentados os aspectos gerais do código Hydrus-1D. Em seguida, na Seção 3.4 são apresentados os modelos utilizados pelo Hydrus-1D para simular o transporte de água e solutos em meios porosos. Finalmente, a Seção 3.5 ilustra a aplicação do Método de Levenberg-Marquardt para a estimativa simultânea dos parâmetros de interesse deste trabalho ( $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$ ). Note-se que a aplicação do Método de Levenberg-Marquardt para a estimativa do conjunto de parâmetros ( $\theta_s$ ,  $K_s$ ,  $D$  e  $\gamma_s$ ) não será apresentada pois a derivação é semelhante.

### 3.1 Experimentos de Transporte de Soluto

Experimentos de transporte de soluto são de amplo conhecimento no meio científico, existindo um grande número de trabalhos sobre este assunto disponíveis na literatura. Alguns deles foram comentados na Seção 2.5 do Capítulo 2. Entretanto, trabalhos focando a estimativa dos parâmetros do material e do soluto através de um modelo matemático são relativamente recentes e encontram-se disponíveis em pequena quantidade. Alguns foram comentados na Seção 2.6 do Capítulo 2.

Antes de apresentar o equacionamento apropriado para modelar este tipo de experimento, é útil considerar as características gerais de ensaios de transporte de soluto. Este tipo de experimento é normalmente realizado utilizando-se colunas pequenas, em escala de bancada, que são preenchidas com o material poroso 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 de *solução residente*. No instante do início do experimento, a coluna deve ser desconectada do reservatório contendo a solução residente e conectada a um segundo reservatório contendo uma solução cuja concentração de soluto seja igual a  $C_0$ , chamada de *solução de deslocamento*. Após o momento de troca de soluções, o soluto será injetado na coluna e transportado pelo meio poroso, sendo observado no efluente da coluna através de medidas da concentração do soluto no efluente,  $C_e$ . A concentração do soluto no efluente irá aumentar até que fique igual à concentração do soluto na solução de deslocamento. Quando isto ocorrer, a coluna deve ser desconectada do reservatório contendo a solução de deslocamento e reconectada ao reservatório da solução residente. Desta forma, o soluto é removido do meio poroso até que a concentração do soluto no efluente retorne a zero. A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado desse tipo de experimento (SKAGGS; LEIJ, 2002).

Experimentos de transporte de soluto em meios porosos podem ser realizados com o meio poroso em duas condições básicas: saturado ou não-saturado hidráulicamente. A condição de saturação hidráulica ocorre quando todos os espaços vazios (poros) do meio poroso estão preenchidos com água. A condição de não-saturação hidráulica ocorre quando os poros estão ocupados por líquido e ar. Naturalmente, a condição de não-saturação é representada por um conjunto infinito de proporções de água e ar. É importante notar que as duas condições podem representar bem as situações observadas no campo, já que dependendo do caso o material poderá ou não estar saturado hidráulicamente.

A realização de experimentos de infiltração em coluna na condição de não-saturação hidráulica requer um aparato experimental mais complexo, uma vez que o efluente não sai espontaneamente da coluna, sendo preciso aplicar uma pressão manométrica negativa para coletar a amostra.

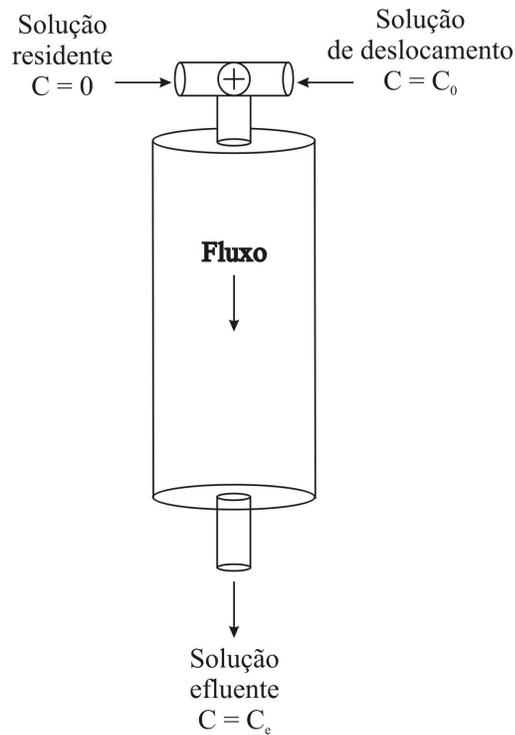


Figura 3.1: Desenho esquemático da coluna para experimento de transporte de soluto.

Outro aspecto a ser considerado é que experimentos de infiltração em coluna podem ser classificados em perturbados e não-perturbados. Nos ensaios perturbados, o meio poroso utilizado é manipulado antes de ser acondicionado uniformemente na coluna. Normalmente a montagem da coluna é feita após moagem e peneiramento do meio poroso. A coluna é preenchida de tal modo a reproduzir a densidade aparente  $\rho_b$  que foi medida no campo. Nos ensaios não-perturbados o meio poroso é coletado diretamente na coluna que será utilizada para executar o experimento, ou seja, a própria coluna funciona como um coletor. Vale observar que experimentos perturbados não reproduzem fielmente a situação de campo, porém são mais fáceis de serem controlados para efeitos comparativos. Por outro lado, ensaios não-perturbados permitem que os efeitos das condições reais de campo seja observados.

A Seção 3.2 apresenta de forma sucinta o equacionamento pertinente, incluindo o modelo para o movimento de água em meios porosos e o modelo para o transporte de solutos em meios porosos.

## 3.2 Movimento de Água e Transporte de Solutos em Meios Porosos

### 3.2.1 Modelo para o movimento de água em meios porosos

Toda a dedução das equações utilizadas para descrever o movimento da água em meios porosos pode ser encontrada 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 meio poroso sob condição isotérmica: a equação de Darcy, para meios porosos saturados hidráulicamente, e a equação de Darcy-Buckingham, para meios porosos saturados e não-saturados hidráulicamente.

#### Equação de Darcy

Ainda no século XIX, Henry Darcy realizou uma experiência de infiltração vertical de água em colunas de areia homogênea sob condições de saturação. Nesse arranjo, foi estabelecido um fluxo de água de cima para baixo através de dois reservatórios conectados à entrada e à saída da coluna. Após atingida a condição de equilíbrio dinâmico (regime permanente), quando a vazão não variava mais com o tempo, Darcy concluiu que a vazão é proporcional à área da seção transversal da coluna, à diferença entre as pressões que atuam nas extremidades da coluna e inversamente proporcional ao comprimento da coluna, levando à

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

onde  $Q$  é a vazão volumétrica (volume de água que atravessa a coluna por unidade de tempo),  $A$  é a área da seção transversal da coluna,  $(h_1 - h_2)$  é a diferença entre as pressões (representadas por altura de colunas de água) 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, possuindo unidade de velocidade. Por exemplo, supondo duas colunas idênticas, uma com areia de alta granulometria e outra com areia de muito baixa granulometria, o valor de  $K$  da primeira deve ser bem maior do que o da segunda. Isto é, sob condição de saturação, a areia de alta granulometria deve permitir que o fluido percole o leito mais facilmente do que a de baixa.

Uma forma matematicamente mais geral da equação de Darcy é dada por:

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

onde  $\vec{q}_x$  é o vetor densidade de fluxo na direção  $x$ , com módulo igual a  $Q/A$ ,  $\phi_t$  é o potencial total da solução e  $\hat{i}$  denota o vetor unitário na direção  $x$ . O gradiente desse potencial representa a força que atua na unidade de massa (ou volume) de solução fazendo-a se mover. Na Equação (3.2), o sinal negativo indica que o vetor densidade de fluxo e o vetor gradiente do potencial total possuem sentidos opostos.

A Equação (3.2) é a representação mais rigorosa da Equação (3.1) e é válida para quantificar o movimento da solução através de um meio poroso isotrópico. A Equação (3.2) só pode ser aplicada nos casos onde o movimento se dê na direção vertical (direção  $x$ ), que é o caso do experimento de Darcy. No caso mais geral, quando as três dimensões precisam ser consideradas, a Equação (3.2), ainda para meio isotrópico com relação a  $K$ , pode ser generalizada para

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

onde, agora,  $\vec{q}$  é o vetor densidade de fluxo em qualquer direção no espaço e  $\vec{\nabla} \phi_t$  o vetor gradiente de  $\phi_t$ .

### **Equação de Darcy-Buckingham**

A equação de Darcy foi desenvolvida para quantificar o movimento de um líquido que satura um meio poroso. Entretanto, outra condição muito encontrada em diversos meios porosos é a de não-saturação, na qual os poros são preenchidos não só por líquido, mas também por ar.

A equação que quantifica o movimento da solução, estando o meio poroso não-saturado, foi inicialmente proposta por Buckingham. Depois, Richards generalizou esta equação, que assumiu a forma

$$\vec{q} = -K(\theta) \vec{\nabla} \phi_t \quad (3.4)$$

onde  $K(\theta)$  é a função condutividade hidráulica, que depende do conteúdo volumétrico de água no meio poroso,  $\theta$ .

O conteúdo volumétrico de água,  $\theta$ , 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,  $\theta$  é igual a zero. Se o meio poroso estiver saturado hidráulicamente,  $\theta$  assumirá o valor máximo, chamado de conteúdo de água de saturação,  $\theta_s$ .

A Equação (3.4) é conhecida como equação de Darcy-Buckingham, sendo válida apenas para meios porosos isotrópicos com relação a  $K(\theta)$ . A interpretação física dos parâmetros e do sinal negativo da Equação (3.4) é idêntica a dos parâmetros e do sinal negativo correspondentes da equação de Darcy [Equação (3.3)], com a diferença de que, agora, o meio poroso é não-saturado. Na realidade, a Equação (3.3) é um caso particular da Equação (3.4) fazendo-se  $\theta = \theta_s$  (conteúdo de água de saturação) e  $K(\theta_s) = K_s$  (condutividade hidráulica do meio poroso saturado). 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.

### **Equação da continuidade para a solução no meio poroso**

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

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} \quad (3.5)$$

onde  $\vec{\nabla} \cdot \vec{q}$  denota o divergente do vetor  $\vec{q}$ .

### **Equação de Richards**

A equação de Darcy-Buckingham [Equação (3.4)] substituída na equação da continuidade [Equação (3.5)], fornece

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left[ K(\theta) \vec{\nabla} \phi_t \right] \quad (3.6)$$

A Equação (3.6) 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  $K(\theta)$ .

### 3.2.2 Modelo para o transporte de solutos em meios porosos

Seja uma coluna vertical de comprimento  $L$  preenchida com um meio poroso. O topo da coluna encontra-se conectado a um reservatório de água de forma que a água flui através da coluna numa vazão volumétrica permanente  $Q$ . Assume-se que o reservatório de entrada no topo da coluna, que originalmente não contém soluto algum, no instante  $t = 0$  seja instantaneamente trocado por outro reservatório idêntico mas contendo uma solução de deslocamento cuja concentração de soluto é  $C_0$ . Essa solução flui para dentro da coluna e o soluto é transportado através do meio poroso, saindo da coluna junto com o efluente. Se a concentração do soluto no efluente for monitorada pode ser observado que o aumento repentino que foi imposto na entrada da coluna não se repete na saída. Por outro lado, o que se observa é um aumento gradual com o tempo.

A equação de convecção-dispersão que governa o transporte do soluto em um meio poroso especifica que a concentração do soluto em qualquer posição  $0 < x < L$  da coluna e em qualquer tempo  $t > 0$  é dada por (SKAGGS; LEIJ, 2002):

$$R \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{em } 0 < x < L, \quad \text{para } t > 0 \quad (3.7)$$

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 meio poroso.  $R$  é dado por

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (3.8)$$

onde  $\rho_b$  é a densidade aparente do meio poroso (razão entre a massa do meio poroso e o volume ocupado pelo mesmo),  $\theta$  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 (3.8). Nesse caso,  $R$  pode assumir valores

menores do que um se uma porção da água no meio poroso não está acessível ao soluto (SKAGGS; LEIJ, 2002).

A Equação (3.7) é o modelo de convecção-dispersão normalmente associado a experimentos de transporte de solutos em colunas de laboratório preenchidas com um meio poroso. Soluções dessa equação podem ser obtidas após a especificação das condições de contorno e da condição inicial.

Na entrada da coluna ( $x = 0$ ) deve-se utilizar uma condição de contorno de primeiro tipo, enquanto na saída da coluna ( $x = L$ ) assume-se que tanto o fluxo de soluto quanto a concentração de soluto são contínuos (VAN GENUCHTEN; PARKER, 1984; SKAGGS; LEIJ, 2002). Assim, as condições de contorno e inicial são dadas por

$$C(0,t) = C_0(t), \quad \frac{\partial C(L,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{e} \quad C(x,0) = 0 \quad (3.9)$$

A Seção 3.3 apresenta os aspectos gerais do código de simulação computacional adotado para realizar as estimativas dos parâmetros.

### 3.3 O Código Hydrus-1D

A estimativa dos parâmetros hidráulicos e de transporte que foi proposta no objetivo deste trabalho envolve, além da execução de experimentos de bancada, a utilização dos resultados destes como dados de entrada para uma simulação computacional que permita a estimativa dos parâmetros em questão. Para isso foi escolhido o código Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008), cujas principais características estão detalhadas a seguir. Note-se que os detalhamentos apresentados nesta seção foram baseados no manual de referência do código computacional Hydrus-1D.

O Hydrus-1D é um pacote para simulação do fluxo unidimensional de água em meio poroso variavelmente saturado hidráulicamente. Dentre outros efeitos, o código contempla as trocas de calor e o transporte de múltiplos solutos que podem estar envolvidos em reações de degradação seqüencial de primeira ordem.

O programa Hydrus-1D resolve numericamente a equação de Richards [Equação (3.6) na página 39], para condições de saturação e não-saturação hidráulica, além das equações de difusão-convecção de calor e de transporte de solutos. A equação do fluxo de água pode considerar o fluxo do tipo dupla-porosidade, no qual uma fração do conteúdo de água é móvel e outra fração imóvel, ou fluxo de dupla permeabilidade que envolve duas regiões móveis. As equações de transporte de soluto incorporam os efeitos da produção de primeira ordem para degradação independente de ou-

tros solutos e a reação de decaimento que assegura a ligação necessária entre os solutos envolvidos na cadeia de decaimento de primeira ordem seqüencial. O Hydrus-1D considera 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 meios porosos uniformes ou não uniformes (meio multicamadas). Fluxo e transporte podem ocorrer na vertical, horizontal, ou em uma direção levemente inclinada. Condições de contorno de primeiro e terceiro tipos podem ser utilizadas tanto no transporte do soluto quanto no transporte de calor. As equações para o movimento de água, transporte de solutos e troca de calor são resolvidas numericamente usando uma única malha de elementos finitos, o mesmo esquema de discretização no espaço, porém cada uma com uma discretização própria no tempo.

Além disso, o Hydrus-1D possui implementado o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros (OLIVEIRA et al., 1999; ÖZISIK; ORLANDE, 2000; OLIVEIRA; REY SILVA, 2000; REY SILVA; ORLANDE, 2001; REY SILVA, 2001), podendo ser estimados, a critério do usuário, os parâmetros hidráulicos do meio poroso e os parâmetros de transporte de soluto. Podem ainda ser estimados os parâmetros das reações químicas envolvidas. Métodos inversos são tipicamente baseados na minimização de uma função objetivo adequada, que expressa a discrepância entre os valores observados experimentalmente e a resposta prevista do modelo (ORLANDE; ÖZISIK, 1999; REY SILVA et al., 2000). As propriedades hidráulicas do meio poroso 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.

A Seção 3.4 apresenta as equações utilizadas pelo Hydrus-1D para modelar o movimento de água e o transporte de solutos em meios porosos.

## **3.4 Modelos Utilizados pelo Hydrus-1D**

### **3.4.1 Modelo para o movimento de água em meios porosos**

O modelo de movimento unidimensional uniforme de água em um meio poroso rígido parcialmente saturado adotado pelo Hydrus (ŠIMŮNEK et al., 2008) é descrito por uma forma modificada

da equação de Richards [Equação (3.6) na página 39] 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 assume a forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ K \left( \frac{\partial h}{\partial x} + \cos \beta \right) \right] - S \quad (3.10)$$

onde  $h$  é o gradiente de pressão (representado pela altura da coluna de líquido),  $\theta$  é o conteúdo volumétrico de água no meio poroso,  $t$  é a coordenada temporal,  $x$  é a coordenada espacial (arbitrada como positiva para cima),  $S$  é um termo de sumidouro,  $\beta$  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 por:

$$K(h, x) = K_s(x) K_r(h, x) \quad (3.11)$$

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). O Hydrus-1D permite o uso de cinco diferentes modelos para obter uma equação preditiva da função condutividade hidráulica em termos dos parâmetros de retenção de água do meio poroso (ŠIMŮNEK et al., 2008). No presente trabalho foi adotado o modelo proposto por van Genuchten (1980), visto que tanto Šimůnek et al. (2008) quanto Libardi (2005) reportam que esse modelo é adequado para modelar experimentos de transporte de soluto em pequenas colunas de laboratório. As equações de van Genuchten (1980) são dadas por

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m}, \quad \text{para } h < 0 \quad (3.12)$$

$$\theta(h) = \theta_s, \quad \text{para } h \geq 0 \quad (3.13)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (3.14)$$

onde

$$m = 1 - 1/n, \quad n > 1 \quad (3.15)$$

As Equações (3.12) a (3.14) contêm cinco parâmetros independentes:  $\theta_r$  é o conteúdo residual de água (definido como o conteúdo de água para o qual o gradiente  $\partial\theta/\partial h$  se torna zero),  $\theta_s$  é o conteúdo de água na condição de saturação,  $\alpha$  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 (3.14) foi estimado como sendo em torno de 0,5 em média para muitos solos (ŠIMŮNEK et al., 2008; VAN GENUCHTEN, 1980). Os parâmetros  $\alpha$ ,  $n$  e  $l$  são de fato parâmetros empíricos que fazem o ajuste da curva  $\theta \times h$  nos ensaios de retenção da água no meio poroso. Na Equação (3.14) o termo  $S_e$  é a saturação efetiva dada por

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3.16)$$

Em todos os experimentos executados neste trabalho, foi utilizada a situação de saturação hidráulica. Entretanto, o Hydrus-1D não possui uma opção explícita onde se possa informar que a situação é de saturação, considerando portanto todos os casos como sendo de não-saturação. Desta forma, foi necessário encontrar um artifício para direcionar o programa sempre para a condição de saturação. Isto foi feito atribuindo o valor zero para os parâmetros hidráulicos  $\theta_r$  e  $\alpha$  que aparecem na Equação (3.12), de modo que esta fosse sempre idêntica à Equação (3.13).

### 3.4.2 Modelo para o transporte de solutos em meios porosos

O Hydrus-1D assume que solutos podem existir em todas as três fases (líquida, sólida e gasosa) e que os processos de decaimento e produção podem ser diferentes em cada fase. Interações entre as fases sólida e líquida podem ser descritas por equações não-lineares de não-equilíbrio, enquanto interações entre as fases líquida e gasosa são consideradas como lineares e instantâneas. Além disso, considera-se que os solutos são transportados por convecção e dispersão na fase líquida, assim como por difusão na fase gasosa (ŠIMŮNEK et al., 2008).

Desta forma, o Hydrus-1D utiliza equações diferenciais parciais unidimensionais para modelar o transporte químico de não-equilíbrio de solutos envolvidos em cadeias de reação sequenciais de primeira ordem durante o fluxo de água transiente em um meio poroso rígido variavelmente saturado. Para efeitos do presente trabalho, pode-se dizer que o Hydrus-1D resolve uma equação diferencial mais completa que a Equação (3.7) (na página 40), já que considera simultaneamente as fases líquida, sólida e gasosa. Naturalmente, fazendo as hipóteses adequadas, a equação resolvida

pelo Hydrus-1D recai na própria Equação (3.7).

No Capítulo 5 são apresentados os resultados das estimativas dos parâmetros hidráulicos e de transporte de solutos no material da PE4. Inicialmente foram estimados os parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$  definidos anteriormente. Em função dos resultados das estimativas, foi necessário acrescentar ao processo de estimativa um parâmetro representando a dissolução da fase sólida. Este parâmetro,  $\gamma_s$ , é introduzido na Equação (3.7) como um termo-fonte multiplicado pela densidade aparente  $\rho_b$ .

## 3.5 O Método de Levenberg-Marquardt para Estimativa de Parâmetros

Esta seção apresenta a aplicação do Método de Levenberg-Marquardt para realizar a estimativa simultânea dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$ . A aplicação desse método para a estimativa simultânea dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$ ,  $D$  e  $\gamma_s$  é semelhante e não será apresentada.

O *Problema Inverso* trata da estimativa simultânea dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$  existentes na formulação matemática do problema estudado neste trabalho. Para isso, supõe-se que todas as demais propriedades ou parâmetros que aparecem na formulação do problema 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 randômicos, que são assumidos como sendo aditivos, não-correlacionados, com distribuição normal, média zero e desvio-padrão constante e conhecido.

Neste trabalho foi utilizada apenas uma posição da coluna para medir a concentração do soluto na solução. A posição escolhida foi a saída da coluna, visto que a medida foi feita através da coleta do efluente. No entanto, a aplicação do método de Levenberg-Marquardt apresentada a seguir contempla a possibilidade de utilizar-se medidas obtidas em  $M$  posições. Poder-se-ia, por exemplo, realizar medidas indiretas da concentração do soluto no interior da coluna em diversas posições através de eletrodos instalados ao longo da mesma.

### 3.5.1 Método de solução

A estimativa do vetor  $\mathbf{P} = [\theta_s, K_s, D]$  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,

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

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,

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

onde,

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

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):

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

onde,

$$\frac{\partial \vec{C}_i^T}{\partial P_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_{i1}}{\partial P_j} \\ \frac{\partial C_{i2}}{\partial P_j} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_{iM}}{\partial P_j} \end{bmatrix} \quad \text{para } i = 1, \dots, I \quad \text{e } j = 1, 2, 3 \quad (3.22b)$$

Os elementos da matriz de sensibilidade são chamados de *coeficientes de sensibilidade*. São 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:

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

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  $\mathbf{P}$ . A solução da Equação (3.25) para problemas lineares é dada na forma (ÖZISIK; ORLANDE, 2000):

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

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 rearrumado 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 procedimento 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 dado pela Equação (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 problema existem métodos que reduzem os efeitos decorrentes dos baixos valores do  $\det(\mathbf{J}^T \mathbf{J})$ .

Neste trabalho, foi utilizado o programa Hydrus-1D para a estimativa dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$ , que possui implementado o Método de Levenberg-Marquardt para a solução do problema inverso, sendo que este método 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  $\mu^k$  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. Este 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 pa-

râmetro  $\mu^k$  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 alcançada 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  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  e  $\varepsilon_3$  são tolerâncias que podem ser prescritas e  $\|\cdot\|$  é a norma euclideana do vetor, isto é,  $\|\mathbf{x}\| = (\mathbf{x}^T \mathbf{x})^{1/2}$ . No Hydrus-1D, as tolerâncias são prescritas internamente, não podendo ser modificadas pelo usuário.

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 esta 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  $\mu^k$ . O manual do Hydrus-1D (ŠIMŮNEK et al., 2008) não especifica qual é a versão implementada no código. Apenas para efeito de exemplificação, uma das versões para este 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  $\mu^0$ , 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 definido pela Equação (3.17).
- Passo 6.** Se  $S_{MQ}(\mathbf{P}^{k+1}) \geq S_{MQ}(\mathbf{P}^k)$ , substituir  $\mu^k$  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  $\mu^k$  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**.

### 3.5.2 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 experimentais contém erros aditivos e não-correlacionados, com distribuição normal, média zero e desvio-padrão constante, e 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):

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

onde  $\sigma$  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  $\text{cov}(\mathbf{P})$ , 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.

A análise dos intervalos de confiança para este 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. No caso da estimativa simultânea de dois parâmetros, a região de confiança real calculada é o interior de uma elipse. E no caso da estimativa simultânea de três parâmetros, o interior de um elipsóide. Entretanto, neste trabalho são apresentados apenas os desvios-padrão calculados para cada parâmetro, visto que não é possível alterar o código computacional do Hydrus-1D para introduzir o cálculo da região de confiança real.

### 3.5.3 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 melhor quantidade de posições para tomar-se as medidas de concentração, além da melhor localização para tomar essas medidas, assim como do tempo adequado para a duração do experimento.

O coeficiente de sensibilidade  $J_{v,j}$  definido pela Equação (3.23) é uma medida da sensibilidade da concentração estimada  $C_v$  com respeito às variações no parâmetro  $P_j$ . Isto é, magnitudes pequenas para o coeficiente de sensibilidade  $J_{v,j}$  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 tenha-se 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).

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.

## Capítulo 4

# Experimento de Drenagem Ácida

O objetivo do presente capítulo é avaliar o processo de drenagem ácida e as espécies químicas que são solubilizadas da PE4. Esta avaliação envolve a determinação das espécies mais importantes no que diz respeito à concentração obtida, às taxas de solubilização e aos percentuais de solubilização. Esta avaliação se fez necessária em virtude da alta reatividade do material da PE4, conforme reportado por Souza (1995) e Franklin (2007).

Para atingir este objetivo, amostras do material de interesse foram imersas em água destilada e oxigênio foi continuamente injetado de tal modo a permitir que a reação de oxidação da pirita ocorresse. Note-se que a amostragem de todo o material utilizado nos experimentos apresentados no presente capítulo e também no Capítulo 5 foi realizada uma única vez. As amostras foram retiradas de um talude lateral da pilha, onde o material apresentava a característica de não ter sofrido ainda o processo de oxidação. E pela grande dificuldade de se realizar uma amostragem em profundidade, as amostras retiradas foram superficiais.

Antes de tratar dos experimentos, a próxima seção apresenta alguns detalhes sobre o material da PE4, alvo do estudo. As seções seguintes discutem as três montagens do aparato experimental que foi sucessivamente melhorado para melhor esclarecer a questão da drenagem ácida e os contaminantes envolvidos.

### 4.1 O Material da Pilha de Estéreis 4 (PE4)

Muitos autores (FERNANDES; FRANKLIN; VEIGA, 1998; FERNANDES; FRANKLIN, 2001; VEIGA; AMARAL; FERNANDES, 1998) demonstraram que a oxidação da pirita é o processo geoquímico mais importante na solubilização de radionuclídeos em estéreis de mineração. Esse processo leva à drenagem ácida, que por sua vez é a força motriz na mobilização e transporte de poluentes a partir

dessas fontes. A Equação (4.1) representa a reação química que descreve a primeira fase do processo de oxidação da pirita (FERNANDES; FRANKLIN, 2001). Essa equação mostra que tanto água quanto oxigênio devem estar presentes para que o processo de oxidação ocorra.



Dentre outros trabalhos que trataram da PE4 da INB Caldas, Cipriani (2002) reportou a composição geral dessa pilha de estéreis. A mineralização de urânio presente na INB Caldas foi dividida em três corpos mineralizados distintos, chamados Corpos Mineralizados A, B e E. A pilha de estéreis número 4 consiste de material de decapagem da cava da mina, além de minério com concentração de urânio abaixo do teor de corte proveniente do corpo B. Nesse corpo, são comuns as impregnações de pirita (dissulfeto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ), fluorita (basicamente fluoreto de cálcio,  $\text{CaF}_2$ ) e minerais de urânio (U), molibdênio (Mo) e zircônio (Zr). O autor também citou que a PE4 ocupa uma área de  $56,9 \cdot 10^4 \text{ m}^2$ , contendo  $12,4 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  e  $24,8 \cdot 10^6$  toneladas de estéreis.

A Tabela 4.1, adaptada de Fernandes e Franklin (2001), mostra a composição típica do Corpo Mineralizado B, apresentando as concentrações de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ferro total (Fe) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em porcentagem, e as concentrações de flúor (F), enxofre (S), zinco (Zn), zircônio (Zr), urânio (U) e tório (Th) em miligramas por quilograma ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Vale lembrar que a conversão de unidade de % para miligramas por quilograma é feita multiplicando-se por 10000. Dito isto, nota-se a grande concentração de alumínio, ferro, sílica e enxofre (igual a 1,8%), com menores teores dos outros elementos. Mais ainda, é importante observar a grande variabilidade dos teores entre as amostras utilizadas para compor as médias apresentadas na Tabela 4.1, representada pela incerteza elevada, que em alguns casos chega a ser maior que o valor médio absoluto.

Um fato importante é a presença de uma drenagem permanente na base da PE4, com média de vazão da ordem de 60 a 100 metros cúbicos por hora, variando com o regime de chuvas. Com esta informação, pode-se fazer algumas considerações *a priori*. A drenagem permanente indica que há duas camadas distintas em termos da hidrologia da pilha: uma camada superior não-saturada e outra camada inferior saturada. A expectativa é que a superfície tridimensional que representa a interface entre essas duas camadas flutue em função do balanço hídrico instantâneo, proporcionando um comportamento sazonal na oxidação da pirita. Em outras palavras, uma porção não-inundada (na zona não-saturada) num certo período pode estar inundada (na zona saturada) em outro período. Além de alterar a taxa global de oxidação da pilha, este comportamento pode ainda provocar a lavagem da parte da zona não-saturada que passou a ser saturada, arrastando contaminantes de uma só vez para a base da pilha.

Tabela 4.1: Composição média do Corpo Mineralizado B.  $n$  representa a quantidade de amostras usadas para as determinações das concentrações.

Espécie	Concentração (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 ± 2,96 ( $n = 20$ )
Fe (total)	1,88 ± 3,68 ( $n = 20$ )
SiO <sub>2</sub>	53 ± 2,85 ( $n = 20$ )
Espécie	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )
F	4178 ± 2957 ( $n = 13$ )
S	18961 ± 18025 ( $n = 19$ )
Zn	570 ± 646 ( $n = 20$ )
Zr	4334 ± 7115 ( $n = 20$ )
U	538 ± 958 ( $n = 20$ )
Th	96 ± 89 ( $n = 20$ )

Em função da Equação (4.1), poder-se-ia, a princípio, imaginar que a oxidação da pirita ocorre apenas na camada não-saturada. Entretanto, deve haver sempre uma concentração de oxigênio dissolvido na água da camada saturada, sendo que este será consumido pela reação e renovado pelo contato com o ar. Deve-se levar em conta que toda a lateral da pilha e também o topo estão expostos ao ar, ou seja, pode de fato haver troca gasosa renovando o oxigênio.

## 4.2 Primeira Montagem do Experimento

O conteúdo apresentado nesta seção encontra-se publicado na forma de um artigo completo (OLIVEIRA et al., 2009) no idioma inglês nos anais do INAC2009 (International Nuclear Atlantic Conference 2009).

Com o objetivo de simular as condições de oxidação da pirita em laboratório, amostras do material da PE4 foram imersas em água destilada. Um compressor de ar foi utilizado para borbulhar o sistema. A acidez da água (ou a concentração de ácido) ao longo do tempo foi monitorada através de um medidor de pH (peagâmetro), que também forneceu leituras de temperatura da água. Ao final do experimento, a solução remanescente foi analisada para quantificar diversas espécies químicas estáveis e radioativas.

### 4.2.1 Materiais e métodos

Amostras com diferentes tamanhos de partícula e diferentes estágios de oxidação foram coletadas da PE4 e seladas em sacos plásticos. Em seguida a granulometria foi reduzida e todo o material homogeneizado. Finalmente foram tomadas três alíquotas, cada uma separada em um recipiente, de acordo com a classificação apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Classificação das amostras.

	Tamanho de partícula entre	Massa de material (kg)
Recipiente 1	50 mm e 150 mm	6,30 ± 0,05
Recipiente 2	20 mm e 50 mm	5,75 ± 0,05
Recipiente 3	20 mm e 150 mm	6,80 ± 0,05

Cada recipiente consiste de um tubo de PVC (policloroeteno) de 20 cm de diâmetro por 40 cm de altura. Cada tubo foi selado a 10 cm da extremidade inferior com uma placa circular de PVC e a extremidade superior foi mantida aberta. Um orifício circular de meia polegada de diâmetro foi perfurado no centro da placa e conectado a uma tubulação de PVC de mesma medida, que por sua vez foi conectada a uma torneira fixada na lateral do tubo, abaixo da posição da placa circular. Mangueiras plásticas transparentes foram conectadas a cada uma das torneiras e, para impedir que a água atingisse o compressor quando o mesmo fosse desligado, tomou-se o cuidado de posicionar as torneiras de cabeça para baixo e manter as mangueiras mais alto que o nível de água nos recipientes. Para distribuir o ar vindo do compressor, as três mangueiras foram unidas através de uma conexão de metal em forma de cruz. O compressor<sup>1</sup> foi capaz de fornecer ar numa vazão de aproximadamente 37 dm<sup>3</sup> por minuto (conforme especificado no manual do fabricante, para uma pressão manométrica nula). Em seguida os recipientes foram identificados e as alíquotas de material foram colocadas em cada recipiente de acordo com a Tabela 4.2. A Figura 4.1 ilustra a montagem.

Para iniciar o processo de oxidação, 3,5 dm<sup>3</sup> de água destilada foram adicionados em cada recipiente e o compressor foi ligado. Esta quantidade de água destilada foi suficiente para cobrir totalmente o material de cada recipiente. No momento em que a água destilada foi adicionada, a contagem de tempo do experimento foi iniciada, visto que as reações químicas começam neste

<sup>1</sup>Foi utilizada uma bomba de vácuo/pressão marca Quimis, modelo Q355B.

instante. O fluxo de ar foi ajustado em cada torneira para obter uma taxa de borbulhamento visualmente igual nos três recipientes. Durante o experimento, o compressor de ar foi ligado todas as manhãs e desligado todas as tardes, sendo que no momento em que o compressor era desligado, as torneiras eram fechadas para evitar o retorno de água para a mangueira plástica. O experimento foi executado durante 17 dias.



Figura 4.1: Aparato experimental utilizado.

A temperatura e o pH da água em cada recipiente foram medidos com auxílio de um peagômetro de bancada<sup>2</sup> equipado com eletrodo de vidro para medida do pH e eletrodo de metal tipo PT100 para medida da temperatura. O equipamento faz a correção automática do valor do pH em função do valor da temperatura. O equipamento foi também devidamente calibrado semanalmente com soluções tampão adequadas e, quando não estava em uso, o eletrodo de pH foi mantido em descanso em solução de cloreto de potássio (KCl) na concentração de 3 molar, conforme procedimento padrão de laboratório. Além disso, antes e depois de realizar cada leitura, os eletrodos eram lavados com água destilada e secos.

Foram feitas leituras duas vezes por dia durante os primeiros três dias e uma vez por dia no quarto, nono e décimo-sétimo dias. Desta forma, nove leituras foram registradas. Ao final do ex-

<sup>2</sup>Foi utilizado um peagômetro de bancada marca Quimis modelo Q-400A equipado com o eletrodo modelo SC09.

perimento, as soluções remanescentes em cada recipiente foram drenadas, identificadas e enviadas ao Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN para a determinação das concentrações de alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), silício (Si), íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), pH, potencial de redução e condutividade elétrica; e ao Laboratório de Radioquímica do LAPOC/CNEN para a determinação das concentrações de urânio total (U) e tório total (Th), além dos isótopos rádio-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ), rádio-228 ( $^{228}\text{Ra}$ ) e chumbo-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ).

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Química Analítica e as análises radioquímicas foram realizadas pelo Laboratório de Radioquímica, ambos localizados no LAPOC/CNEN. Foram seguidos procedimentos já estabelecidos, com métodos apropriados para cada elemento. Os resultados foram apresentados através de Certificados de Análises emitidos por cada laboratório. A seguir é apresentada uma descrição sucinta dos métodos de análise utilizados para os diferentes elementos (NASCIMENTO; MOZETO, 2008; SILVA, 2001).

Os procedimentos de solubilização de amostras sólidas foram fusão com tetraborato de sódio, com retomada nítrica da massa fundida, para as determinações de alumínio, cálcio, ferro, manganês e silício, e ataque multiácido com  $\text{HClO}_4$ , HF e  $\text{HNO}_3$  para urânio e tório.

As concentrações de urânio e tório foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular usando arsenazo III como reagente colorimétrico. Urânio e tório foram extraídos com solventes e adição de agentes complexantes para eliminar interferências.

As concentrações de alumínio, cálcio, ferro e silício nas amostras líquidas e sólidas foram determinadas por espectrometria de emissão por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES; o íon cloreto foi determinado por método potenciométrico com nitrato de mercúrio [ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ]; e o íon sulfato foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular com o uso de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) como agente de precipitação.

As concentrações de rádio-226, rádio-228 e chumbo-210 em água foram determinadas por separação radioquímica seguida por contagem alfa e beta total. Este procedimento é baseado na separação e precipitação dos sais cromato de chumbo e sulfato de rádio com posterior contagem alfa e beta de alguns radionuclídeos que são produtos de decaimento dos isótopos em análise, tais como por exemplo radônio-222, polônio-218, polônio-214, actínio-228, chumbo-214 e bismuto-214. As atividades dos radionuclídeos foram determinadas com um sistema de contagem de radiação alfa e beta com pouca influência da radiação de fundo.

## 4.2.2 Resultados e discussões

Os valores de pH registrados ao longo do experimento são apresentados no gráfico da Figura 4.2. Note-se que a escala de tempo está em dias e começa em 1, indicando o primeiro dia do

experimento. Para os três recipientes, o gráfico mostra uma queda brusca nos valores de pH logo no primeiro dia, com o valor mínimo ocorrendo no início do terceiro dia. Note-se que a primeira medida já mostra um valor de pH muito baixo, indicando que o íon sulfato, aderido à superfície das partículas, rapidamente reage com a água produzindo ácido sulfúrico. Chegou-se a esta conclusão também em função do forte odor de enxofre notado nas amostras secas, antes do contato com a água. Conforme já explicado, a oxidação da pirita libera ácido sulfúrico na água, também contribuindo para a queda do pH.

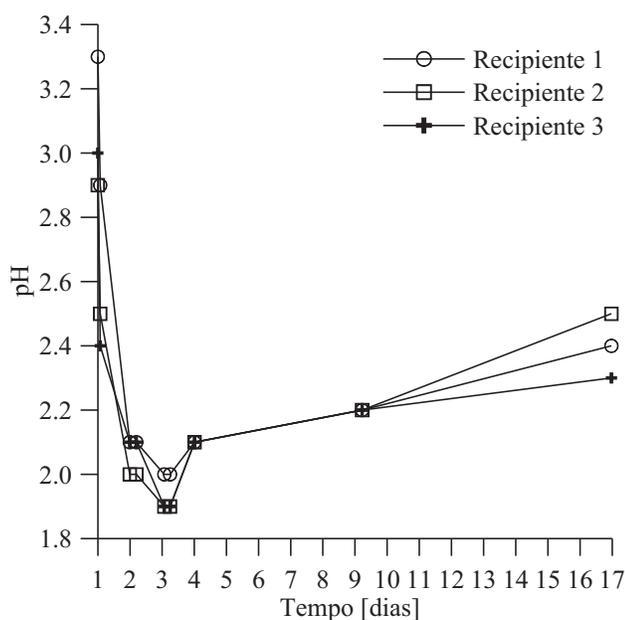


Figura 4.2: Variação do pH com o tempo.

Outra possível contribuição para a queda do pH pode ser atribuída à atividade bacteriana (*Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*), que atuam como catalisadores na reação de oxidação da pirita. A atividade deste grupo de microorganismos aumenta quando o pH se aproxima de valores em torno de 3 a 3,5, consumindo os recursos (nutrientes) disponíveis de  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $Fe^{2+}$ . Uma vez que os recursos se tornem escassos, a influência das bactérias é reduzida e o pH aumenta (GARCIA JUNIOR, 1989; LEDIN; PEDERSEN, 1996). A Figura 4.2 mostra que o pH aumenta a partir do terceiro dia para todos os recipientes. Entretanto, os valores de potencial de redução apresentados na Tabela 4.3 (apresentada mais adiante, na página 63), medidos ao final do experimento, indicam uma tendência acentuada de oxidação das espécies dissolvidas e desta forma muitos nutrientes ainda disponíveis para as bactérias. Para que fosse possível avaliar a variação da

atividade bacteriana ao longo do experimento, seria preciso acompanhar o valor do potencial de redução, o que não foi possível neste experimento.

É interessante notar que o valor mínimo de pH nos Recipientes 2 e 3 é ligeiramente menor que no Recipiente 1. Provavelmente isto ocorre devido às diferenças nos tamanhos de partícula, o que influencia na área de contato disponível para a reação de oxidação. Naturalmente, o maior tamanho médio de partícula no Recipiente 1 oferece a menor área de contato. O contrário ocorre no Recipiente 2. O Recipiente 3, que possui material com ambos os tamanhos médios de partícula, oferece uma área de contato intermediária.

A Figura 4.3 mostra a variação de temperatura na água dos três recipientes e a temperatura ambiente medida por uma estação meteorológica instalada fora do laboratório a uma distância aproximada de 100 metros do mesmo. É importante notar que houve uma variação sutil na temperatura da água dos recipientes ao longo do experimento, o que está de acordo com as variações da temperatura externa.

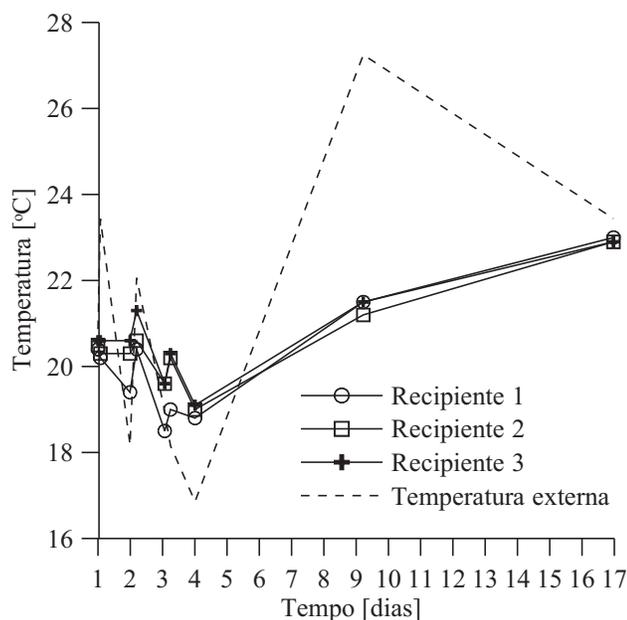


Figura 4.3: Variação da temperatura com o tempo.

Alguns autores encontraram aumentos significativos da temperatura no interior de pilhas devido à reação exotérmica da pirita. Por exemplo, Lefebvre et al. (2001) reportaram temperaturas superiores a 65 °C na pilha South Dump da mina de ouro Doyon, em Quebec, no Canadá. Uma vez que o ar frio entra pela lateral e o ar quente sai pelo topo da pilha (ou mesmo ao contrário, em

função das condições climáticas), a convecção natural do ar é o mecanismo principal que fornece oxigênio para a reação de oxidação no interior das pilhas.

Entretanto, durante o experimento, o gradiente de temperatura foi praticamente eliminado pela imersão do material em água que estava sendo agitada, à temperatura ambiente. Em outras palavras, visto que os recipientes não contavam com isolamento térmico, a taxa de troca de calor com o ambiente foi maior que a taxa de aumento da energia interna por efeito da reação exotérmica de oxidação da pirita. A agitação, por sua vez, foi obtida pelo borbulhamento de ar, o que também forneceu oxigênio para a reação. Desta maneira, praticamente eliminou-se o efeito da convecção natural em relação à convecção forçada no interior dos recipientes.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das análises das soluções remanescentes, drenadas dos três recipientes ao final do experimento. A ausência de resultados para rádio-226 e rádio-228 no Recipiente 2 é devida a insuficiência de amostra para o procedimento de análise. A solução no Recipiente 2 teve as maiores concentrações de cálcio, silício, íon sulfato, urânio e tório enquanto a solução no Recipiente 1 teve os menores valores dessas espécies. A solução no Recipiente 3 apresentou as maiores concentrações de alumínio, ferro, íon cloreto, rádio-226 e chumbo-210, além de maior condutividade, enquanto a solução no Recipiente 1 apresentou os menores valores. Isto é causado pelas diferenças entre os tamanhos de partícula e pela quantidade de material nos recipientes. Além disso, a Tabela 4.3 mostra ainda que os valores de pH e potencial de redução ( $E^0$ ) nos três recipientes foram praticamente os mesmos.

Conforme visto anteriormente na Tabela 4.2, o Recipiente 2 acondicionou a menor quantidade de material. Entretanto, isto levou às maiores concentrações de algumas espécies listadas na Tabela 4.3, o que a princípio demonstra a influência significativa da distribuição do tamanho de partícula nos processos. Por outro lado, na medida em que o Recipiente 3 acondicionou a maior quantidade de material com tamanho médio de partícula intermediário, isto levou às maiores concentrações de muitas espécies dentre aquelas listadas na Tabela 4.3.

Também devem ser observadas as regulamentações estabelecidas pelo órgão competente no que diz respeito aos padrões de qualidade de água. No caso do Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução 357 (CONAMA, 2005) apresentando as concentrações aceitáveis de espécies químicas em água doce classe 1. A Tabela 4.4 mostra alguns desses limites e os valores encontrados nesse trabalho. Note-se que a conversão das concentrações de urânio de  $Bq\ dm^{-3}$  para  $mg\ dm^{-3}$  é feita dividindo-se pelo fator 24,4. As concentrações de Al, Fe,  $SO_4^{2-}$  e U encontradas estão muito além dos limites, enquanto apenas o  $Cl^-$  está dentro do limite. De qualquer forma, a drenagem ácida que ocorre na PE4 da INB Caldas é adequadamente contida e tratada antes da liberação para o meio ambiente.

Tabela 4.3: Determinações químicas e radioquímicas na água após o experimento.

Espécie / Parâmetro	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Al	mg dm <sup>-3</sup>	285	366	411
Ca	mg dm <sup>-3</sup>	11,7	15,2	13,6
Fe	mg dm <sup>-3</sup>	1970	2090	2150
Si	mg dm <sup>-3</sup>	28,5	39,3	38,3
Cl <sup>-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	8,46	9,90	11,7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	5750	6850	6850
U	Bq dm <sup>-3</sup>	48,3	152,3	134,2
Th	Bq dm <sup>-3</sup>	16,4	23,0	20,1
Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	2,3 ± 0,2	-	6,0 ± 0,5
Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	< 0,03	-	< 0,03
Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	3,7 ± 0,4	7,6 ± 0,7	10 ± 1
pH	-	1,96	2,00	1,93
E <sup>0</sup>	mV	428	418	412
Condutividade	mS cm <sup>-1</sup>	8,1	8,0	8,9

Tabela 4.4: Valores observados e limites CONAMA permitidos para espécies químicas (unidades em mg dm<sup>-3</sup>).

Espécie	Al	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	U	Cl <sup>-</sup>
Limites	0,1	0,3	250	0,02	250
Recipiente 1	285	1970	5750	1,98	8,46
Recipiente 2	366	2090	6850	6,24	9,90
Recipiente 3	411	2150	6850	5,5	11,7

### 4.2.3 Conclusões e sugestões sobre a *Primeira Montagem*

O experimento mostrou que a drenagem ácida e a lixiviação de contaminantes na PE4 da INB Caldas acontecerá se água e oxigênio estiverem disponíveis para a reação de oxidação da

pirita, o que está de acordo com a literatura disponível sobre o assunto (SOUZA, 1995; FRANKLIN, 2007; FRANKLIN et al., 2007). Comparando os resultados de concentração das espécies químicas obtidos nesta parte do presente trabalho com os limites legais estabelecidos pelo órgão competente brasileiro, foi visto que de fato toda a drenagem ácida da INB Caldas precisa ser contida e tratada para evitar contaminação do meio ambiente. Desta maneira, a INB Caldas deve sofrer o controle institucional para cumprir a legislação ambiental e radiológica até que algum tipo de plano de remediação seja posto em prática.

Até o momento e apesar de todos os esforços, tornou-se evidente que outros fenômenos acoplados devem ser levados em consideração para que se possa entender completamente a lixiviação de poluentes nas pilhas de estéreis de mineração de urânio. De acordo com Ledin e Pedersen (1996), o completo entendimento dos ambientes de deposição de estéreis de mineração não poderá ser atingido até que os processos microbiológicos sejam incluídos nos modelos e na interpretação dos resultados. Isto ocorre porque diversos microorganismos podem catalisar muitas reações que sem eles seriam muito lentas ou até mesmo não ocorreriam. Por exemplo, a atividade bacteriana normalmente influencia o potencial de redução do ambiente. Alguns autores (GARCIA JUNIOR, 1989; SOUZA, 1995) já estudaram este assunto para o caso específico das pilhas de estéreis da INB Caldas.

Em vista disso, o experimento discutido nesta seção deve ser repetido levando em consideração a atividade bacteriana. Isto pode ser feito através da identificação e quantificação dos microorganismos que influenciam a oxidação da pirita e também da avaliação dos nutrientes disponíveis para eles. Outra maneira seria inibir a atividade bacteriana realizando uma esterilização completa das amostras antes do experimento. Com o objetivo de assegurar consistência nos resultados, uma série de procedimentos já aceitos devem ser adotados para os próximos experimentos, tais como o apresentado por Sobek et al. (1978). Isto incluirá alguns aspectos desde a identificação das rochas e minerais no campo até a interpretação adequada dos resultados analíticos.

Para aperfeiçoar o aparato experimental, alguns aspectos devem ser considerados. Primeiro, o aparato deve ser montado com triplicatas por questão de repetitividade. Segundo, devem ser executados experimentos com amostras separadas em diferentes tamanhos de partícula para que seja possível avaliar este parâmetro. Além disso, deve ser feita a amostragem de água não apenas ao final, mas ao longo do experimento. Desta forma será possível avaliar as variações nas concentrações das diferentes espécies químicas durante o experimento, o que pode contribuir para um melhor entendimento do papel da oxidação da pirita no processo.

Outra questão interessante é relacionada ao controle do tamanho de partícula. De acordo com Franklin (2007), o tamanho de partícula na PE4 possui uma faixa de variação extremamente

larga, apresentando desde pequenos grãos até grandes blocos de rocha. Apesar da dificuldade de se trabalhar com granulometrias muito grandes, trabalhos futuros devem levar em conta uma análise mais profunda da influência do tamanho de partícula na oxidação da pirita.

### **4.3 Segunda Montagem do Experimento**

O conteúdo apresentado nesta seção encontra-se publicado na forma de um artigo completo (REY-SILVA et al., 2009) no idioma inglês nos anais do INAC2009 (International Nuclear Atlantic Conference 2009).

Esta seção apresenta uma evolução da metodologia apresentada na Seção 4.2, onde foi observado que não apenas a água e oxigênio disponíveis eram importantes para a reação de oxidação da pirita, mas também a atividade bacteriana. Como uma primeira melhora no aparato experimental, a *Segunda Montagem do Experimento* trata do mesmo experimento, mas agora tendo sido executado sem a ação das bactérias. Desta forma, a nova metodologia e o novo aparato experimental deram condições de determinar a acidez da água em contato com o material da PE4 e a concentração das espécies químicas dissolvidas em função do tempo.

Os resultados serão apresentados com base em comparações entre as concentrações das espécies químicas nas amostras de material da PE4 antes do experimento e as concentrações das espécies no material mais água após o experimento. Isto será feito através de gráficos com a evolução dos valores de pH, potencial de redução, temperatura e concentrações das espécies químicas quantificadas na água ao longo do experimento, juntamente com tabelas com as concentrações das espécies no material sólido. A análise dos resultados irá mostrar, dentre outras conclusões, que a injeção de ar no sistema precisa ser melhorada. Por fim, é sugerido um novo aparato experimental que permita a quantificação das diferenças entre experimentos com e sem a atividade bacteriana.

#### **4.3.1 Materiais e métodos**

A presente seção apresenta uma melhora da metodologia e do aparato experimental utilizados na Seção 4.2, sendo que além disso a atividade bacteriana foi teoricamente eliminada submetendo o material a um processo de aquecimento severo em autoclave, conforme apresentado em seguida. Comparando com a montagem anterior, foram tomados cuidados adicionais para garantir uma separação mais criteriosa do material em faixas de granulometria, assim como para verificar a repetitividade através da execução dos testes em triplicata.

Similarmente ao que foi feito na Seção 4.2, para simular as condições de oxidação da pirita no laboratório, o material dentro da granulometria desejada foi imerso em água destilada e oxigênio

foi borbulhado dentro do sistema por um pequeno compressor de ar.

Dois testes foram concebidos, cada um utilizando uma faixa de granulometria, conforme mostrado na Tabela 4.5. Para cada teste, seriam necessários 15 kg de material dentro da granulometria especificada. Assim, aproximadamente 35 kg de amostra foram enviados para o Laboratório de Preparação de Amostras Sólidas do LAPOC/CNEN para serem moídos, peneirados e homogeneizados conforme o necessário. Note-se que a faixa de granulometria entre 25,4 mm e 19 mm foi escolhida por ser obtida com as duas peneiras com maior grade disponíveis no Laboratório de Preparação de Amostras Sólidas. A faixa de granulometria entre 9,51 mm e 6,35 mm foi escolhida por ter tamanho máximo igual a metade do tamanho mínimo da outra faixa de granulometria e tamanho mínimo definido pela peneira imediatamente inferior.

Tabela 4.5: Classificação das amostras.

	Tamanho de partícula entre
Teste 1	25,4 mm e 19 mm
Teste 2	9,51 mm e 6,35 mm

Depois que o material foi separado nas duas granulometrias e homogeneizado, este foi lavado em água destilada para remover o pó resultante da moagem e que estava aderido à superfície. Em seguida, cada quantidade separada numa determinada granulometria foi acondicionada em 8 béqueres de vidro, com aproximadamente 2 kg de amostra em cada um. Cada béquer foi coberto com papel alumínio e papel pardo e selado. Antes de cada teste, o grupo de 8 béqueres contendo o material na granulometria desejada foi esterilizado em autoclave regulada a 120 °C durante 1 hora. Uma vez removidos da autoclave, foram observadas pequenas quantidades de água no fundo dos béqueres. Tomando o devido cuidado – esterilizando o instrumento perfurante e criando ambiente aquecido através da chama de um bico de Bunsen – para evitar a contaminação das amostras no interior, as coberturas foram perfuradas e a água foi drenada. Cada furo foi imediatamente preenchido com algodão esterilizado e os béqueres foram colocados em uma estufa pré-aquecida a 100 °C. As amostras foram assim completamente secas durante um período de pelo menos 24 horas.

Para garantir a total ausência de bactérias que poderiam interferir nos experimentos, não apenas as amostras foram esterilizadas, mas também quaisquer outros materiais ou substâncias que poderiam vir a entrar em contato com elas. Materiais plásticos e outros, incapazes de passar pelo processo de esterilização em autoclave, foram constantemente limpos com uma solução composta

por 70% de álcool etílico e 30% de água destilada esterilizada. Foram também tomados os devidos cuidados na limpeza de mãos e luvas nos momentos de manipulação e coleta de água ao longo dos testes.

Seguindo uma das observações da Seção 4.2, cada teste foi conduzido em triplicata, ou seja, com três recipientes montados e preenchidos de forma exatamente igual para realizar o processo de oxidação. Este procedimento leva a resultados mais confiáveis e poderia inclusive propiciar uma análise estatística dos mesmos, apesar de este não ter sido o foco deste trabalho.

Cada recipiente consiste de um reservatório cilíndrico comum de armazenamento de água em laboratório (conhecido como barrilete), com capacidade de 10 dm<sup>3</sup>, equipado com um tubo auxiliar de plástico transparente instalado na lateral externa para a verificação do nível de líquido no interior, além de uma torneira na parte lateral inferior e uma tampa com espia removível. Repetindo o mesmo procedimento da *Primeira Montagem*, mangueiras plásticas transparentes foram conectadas a cada uma das torneiras e, para impedir que a água atingisse o compressor quando o mesmo fosse desligado, tomou-se o cuidado de posicionar as torneiras de cabeça para baixo e manter as mangueiras mais alto que o nível de água nos recipientes. Para distribuir o ar vindo do compressor, as três mangueiras foram unidas através de uma conexão de metal em forma de cruz. O compressor<sup>3</sup> foi capaz de fornecer ar numa vazão de aproximadamente 31 dm<sup>3</sup> por minuto (conforme especificado no manual do fabricante, para uma pressão manométrica nula). Em seguida os três recipientes foram identificados e foram colocados 5 kg de amostra esterilizada em cada um, conforme a Tabela 4.5. As massas de material foram pesadas em balança com capacidade de 20 kg e escala apresentando a menor divisão igual a 20 g. A Figura 4.4 ilustra a montagem do aparato experimental.

Para iniciar o processo de oxidação e marcar o início da contagem de tempo do experimento, foram adicionados 5 dm<sup>3</sup> de água destilada esterilizada em cada recipiente e o compressor foi ligado. Esta quantidade de água destilada esterilizada foi suficiente para cobrir totalmente o material de cada recipiente. Os volumes de água foram medidos em uma proveta com capacidade de 2 dm<sup>3</sup> e escala com a menor divisão igual a 20 cm<sup>3</sup>. O fluxo de ar foi ajustado em cada torneira para obter uma taxa de borbulhamento visualmente igual nos três recipientes. Durante todo o experimento, o compressor de ar foi ligado todas as manhãs e desligado todas as tardes, sendo que no momento em que o compressor era desligado, as torneiras eram fechadas para evitar o retorno de água para a mangueira plástica. Ambos testes foram planejados para serem executados durante 17 dias (408 horas), sendo que o Teste 1 foi encerrado com 406,1 horas, enquanto o Teste 2 foi encerrado com 406,9 horas.

---

<sup>3</sup>Foi utilizada uma bomba de vácuo/pressão marca Millipore modelo XX55 000 00 (115V, 60 Hz), equivalente ao atual modelo WP6211560 e que atua, na função pressão, como um compressor de ar.



Figura 4.4: Aparato experimental utilizado.

O nível inicial de água dentro de cada recipiente foi marcado na lateral externa, permitindo assim a reposição de água destilada e esterilizada que se fez necessária devido às amostragens e à evaporação natural. Para levar em conta o efeito da diluição das espécies químicas em função da reposição de água, as concentrações obtidas nas análises foram corrigidas seguindo procedimento padrão indicado pelo Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN. O método de correção respeita a Equação (4.2) abaixo:

$$CR_j = \frac{1}{V} \left( CM_j \times V + \sum_{i=1}^{j-1} CM_i \times VA_i \right), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (4.2)$$

Na Equação (4.2), CR é a concentração real calculada, CM é a concentração medida, V é o

volume da solução, VA é o volume de água destilada repostado entre duas medidas e  $n$  é o número de medidas.

Para utilizar a Equação (4.2), assume-se que na evaporação natural perde-se tanto água quanto soluto, da mesma forma que na amostragem. Desse modo, a evaporação natural e a amostragem do líquido são tratadas de forma idêntica pela Equação (4.2). Para exemplificar o uso desta equação, considere três coletas para determinação da concentração de algum soluto, com duas reposições de água, uma após a primeira medida e outra após a segunda medida. As correções seriam então calculadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned}CR_1 &= CM_1 \\CR_2 &= \frac{1}{V} (CM_2 \times V + CM_1 \times VA_1) \\CR_3 &= \frac{1}{V} (CM_3 \times V + CM_1 \times VA_1 + CM_2 \times VA_2)\end{aligned}$$

Durante a execução dos testes, foram acompanhadas as variações na acidez (pH), no potencial de redução e na temperatura da água dos três recipientes, através de medidas realizadas duas vezes ao dia nos dias úteis e uma vez ao dia nos finais de semana.

As medidas de pH foram feitas utilizando-se o mesmo peagâmetro de bancada<sup>4</sup> utilizado na *Primeira Montagem* (Seção 4.2), seguindo também os mesmos procedimentos de calibração, limpeza antes e após o uso e descanso. O potencial de redução foi medido através de um eletrodo de vidro específico para esta medição conectado a outro peagâmetro de bancada<sup>5</sup> capaz de realizar medida de milivoltagem. Do mesmo modo que no peagâmetro utilizado para as medidas de pH, este último também conta com um eletrodo tipo PT100 para medida de temperatura, com o qual o equipamento faz a correção automática da leitura. Os procedimentos de limpeza antes e após o uso e descanso foram os mesmos aplicados na medida de pH, exceto a calibração, que foi realizada apenas no início do experimento utilizando-se uma solução padrão de quinidrona.

Para efetuar a medição dos valores de pH, potencial de redução e temperatura, os quatro eletrodos (pH e temperatura mais potencial de redução e temperatura) eram mergulhados na solução através da espia da tampa do recipiente e os valores eram anotados após um período de cinco minutos de estabilização. Note-se que as medidas de temperatura registradas foram as médias instantâneas calculadas entre as duas leituras obtidas simultaneamente com os dois peagômetros

---

<sup>4</sup>Foi utilizado um peagâmetro de bancada marca Quimis modelo Q400-A.

<sup>5</sup>Para a medida do potencial de redução, foi utilizado um peagâmetro de bancada microprocessado marca Quimis modelo Q400MT, equipado com um eletrodo modelo SRR03 com elemento interno de Ag/AgCl, que mede milivoltagem na faixa de 0 a  $\pm 1400$  mV.

utilizados.

A amostragem da água dentro dos recipientes foi realizada ao longo dos experimentos, sendo que em cada teste foram extraídas nove amostras de 80 cm<sup>3</sup> cada (exceto a nona amostra dos dois testes, que foi de 100 cm<sup>3</sup> cada) para o Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN; três amostras de 150 cm<sup>3</sup> cada para o Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN (análise biológica) e uma amostra com o total da solução remanescente ao final dos testes (aproximadamente 4,5 dm<sup>3</sup>) para o Laboratório de Radioquímica do LAPOC/CNEN. A atividade bacteriana foi avaliada através da análise biológica, sendo que a expectativa era que os resultados indicassem negativo para a presença das três espécies de bactérias consideradas.

Amostras do material sólido foram tomadas e enviadas para os mesmos laboratórios (exceto biologia) para as determinações dos elementos químicos estáveis e radioativos, antes e depois de cada experimento. A amostra extraída antes do início de cada experimento foi única para os três recipientes (mas não foi retirada dos 5 kg que foram colocados em cada um e sim do excedente do material preparado), enquanto que no final dos experimentos foi retirada uma amostra de cada recipiente. Nos dois testes, as massas das quatro amostras (inicial mais três finais) foram tomadas conforme especificação fornecida pelos laboratórios de análises em função das determinações que foram solicitadas. De modo geral, as amostras para o Laboratório de Química Analítica foram de não menos que 100 g, enquanto que para o Laboratório de Radioquímica as amostras foram de não menos que 300 g.

Para as amostras líquidas enviadas ao Laboratório de Química Analítica, foram solicitadas as análises para determinação das concentrações de alumínio (Al), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe), íon ferro bivalente (ferroso, Fe<sup>2+</sup>), íon ferro trivalente (férico, Fe<sup>3+</sup>), silício (Si), íon cloreto (Cl<sup>-</sup>), íon sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), urânio total (U) e tório total (Th). No caso das amostras sólidas, foram solicitadas as análises para determinação dos mesmos elementos, exceto Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Para as amostras líquidas e sólidas enviadas ao Laboratório de Radioquímica, foram solicitadas as análises para determinação das atividades dos isótopos rádio-226 (<sup>226</sup>Ra), rádio-228 (<sup>228</sup>Ra) e chumbo-210 (<sup>210</sup>Pb).

As análises químicas e radioquímicas foram realizadas pelos laboratórios já citados, seguindo procedimentos estabelecidos com métodos apropriados para cada elemento, conforme já apresentado na Seção 4.2, na página 59. Novamente os resultados foram apresentados através de Certificados de Análises emitidos por cada laboratório. Em adição ao apresentado na Seção 4.2, a determinação do manganês foi feita pela mesma técnica das determinações de alumínio, cálcio, ferro e silício. O íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>) nas amostras líquidas foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular com o reagente colorimétrico ortofenantrolina. O íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) foi

calculado através da diferença entre as concentrações do ferro total (Fe) e do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

As análises biológicas foram realizadas pelo Laboratório de Radioecologia do LAPOC, numa colaboração da pesquisadora responsável por este laboratório. As amostras foram analisadas para quantificar a presença de três grupos de bactérias: heterotróficas acidofílicas e as espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*. O procedimento para a quantificação dos três grupos foi realizado conforme a descrição sucinta a seguir.

Para a determinação da densidade populacional de bactérias heterotróficas acidofílicas, foi utilizada a técnica de diluição do Número Mais Provável (NMP) usando-se uma série de cinco tubos de cultura em diluições seriadas, com cinco repetições para cada diluição (amostra bruta mais diluições de  $10^1$ ,  $10^2$ ,  $10^3$  e  $10^4$  vezes). Três meios de cultura líquidos do tipo CPS foram preparados e aplicados para o crescimento das bactérias, sendo que cada meio foi ajustado para um pH diferente, a saber: 3, 5 e 7 [adaptado de Jones (1979)]. Em seguida, alíquotas de  $1 \text{ cm}^3$  de cada diluição foram transferidas para os tubos de cultura contendo cada um  $4 \text{ cm}^3$  do meio de cultura CPS. Finalmente, cada tubo tampado foi incubado por 10 dias a  $25^\circ\text{C}$ .

Após o período de incubação, a ocorrência de bactérias heterotróficas acidofílicas foi avaliada através de observação visual, verificando-se a turvação do meio. Baseando-se no número de tubos positivos, a densidade populacional dos referidos microrganismos foi determinada utilizando-se a tabela de número mais provável.

Para determinar a densidade populacional de bactérias das espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* nas amostras de água, novamente foi utilizada a técnica de diluição do Número Mais Provável (NMP), mas agora com uma série de três tubos de cultura em diluições seriadas, com três repetições para cada diluição (amostra bruta mais diluições de  $10^1$ ,  $10^2$  e  $10^3$  vezes). Para a detecção de *A. ferrooxidans*, alíquotas com volume de  $1 \text{ cm}^3$  de cada diluição foram transferidas para tubos de cultura contendo cada um  $4 \text{ cm}^3$  do meio T & K com pH ajustado em 1,8 através de ácido sulfúrico, com íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a 5% como fonte de energia. Para a detecção de *A. thiooxidans*, foram utilizados tubos de cultura contendo o mesmo meio basal com pH ajustado em 3,5, com enxofre a 5% como fonte de energia (TUOVINEN; KELLY, 1973). As amostras preparadas foram incubadas à temperatura ambiente nos tubos de cultura tampados, sendo homogeneizadas cinco vezes por dia durante 21 dias com o auxílio de um agitador orbital do tipo vórtex<sup>6</sup> para tubos de ensaio, capaz de girar a 3000 rotações por minuto.

Após período de incubação, a ocorrência de *A. ferrooxidans* foi avaliada através de observação visual, verificando-se a presença ou ausência de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) através da alteração da cor do meio de cultura de verde para vermelho. Para a avaliação visual de *A. thiooxidans* foi ava-

---

<sup>6</sup>Foi utilizado um agitador orbital marca Quimis equivalente ao atual modelo Q220.

liada a presença de enxofre oxidado ( $S^{2+}$ ), verificando-se a presença ou ausência de precipitado no fundo do frasco, bem como a turvação do meio. Baseando-se no número de tubos positivos a densidade populacional dos referidos microorganismos foi determinada utilizando-se a tabela de Número Mais Provável.

### 4.3.2 Resultados e discussões

A Figura 4.5 apresenta os valores de pH registrados ao longo dos testes. Conforme observado no experimento anterior discutido na Seção 4.2, a Figura 4.5 mostra uma queda brusca nos valores do pH nos três recipientes, logo no início dos dois testes. Uma comparação entre as Figuras 4.5a e 4.5b indica que o pH no Teste 2 partiu de um valor menor que no Teste 1, confirmando que o tamanho de partícula menor no Teste 2 ofereceu mais área de contato para as reações químicas com a água do entorno. A Figura 4.5a também mostra um aumento significativo no pH entre 350 e 400 horas, indicando uma inconsistência ocasional na medida, fruto provavelmente de uma descalibração do equipamento. É interessante notar que o valor médio do pH foi idêntico nos três recipientes de um mesmo teste: 2,3 no Teste 1 e 2,2 no Teste 2.

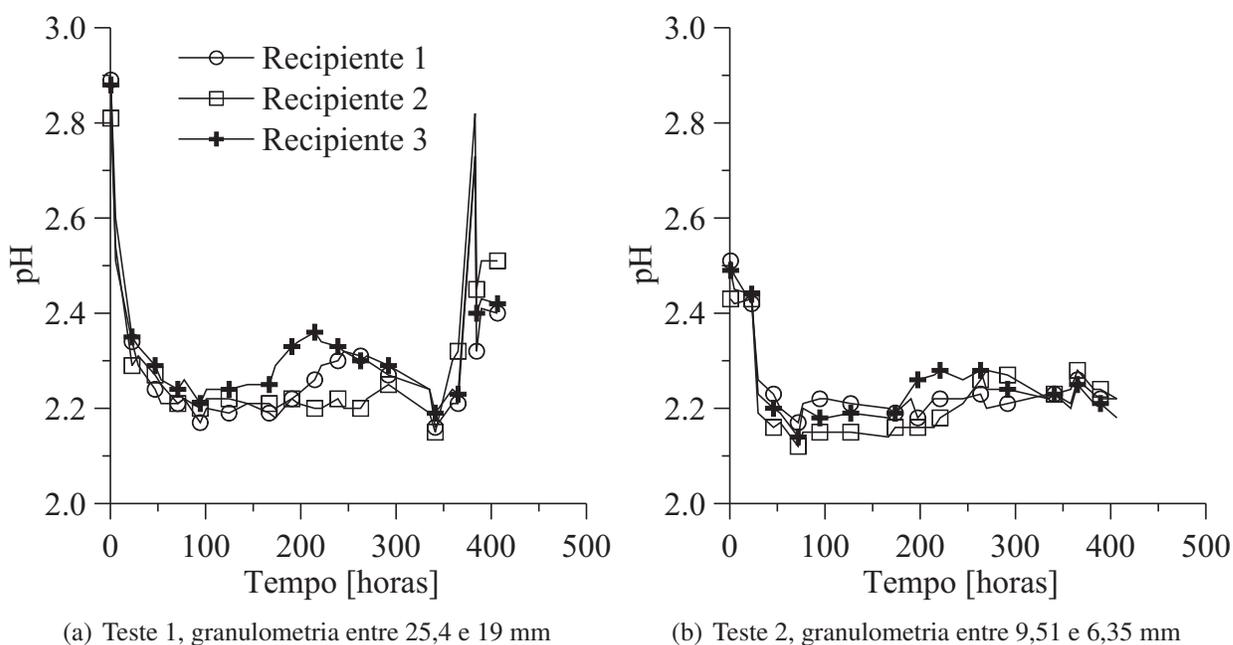


Figura 4.5: Variação do pH com o tempo.

A Figura 4.6 apresenta os valores de potencial de redução registrados ao longo dos testes. Antes de discutir estes resultados, cabe aqui uma explicação mais detalhada do significado das medidas de potencial de redução.

Em soluções aquosas, o potencial de redução é uma medida da tendência da solução tanto de ganhar quanto de perder elétrons quando esta é sujeita à mudança pela introdução de uma nova espécie. Uma solução com potencial de redução maior (mais positivo) terá a tendência de ganhar elétrons da nova espécie (isto é, de ser reduzida pela oxidação da nova espécie), enquanto uma solução com potencial de redução menor (mais negativo) terá a tendência de perder elétrons para a nova espécie (isto é, de ser oxidada pela redução da nova espécie). Do mesmo modo que a transferência de íons de hidrogênio entre espécies químicas determina o pH de uma solução aquosa, a transferência de elétrons entre espécies químicas determina o potencial de redução de uma solução aquosa. Tal como o pH, o potencial de redução representa um fator de intensidade. Ele não caracteriza a capacidade do sistema para oxidação ou redução, da mesma forma que o pH não caracteriza uma capacidade de armazenamento.

Apesar de a medição do potencial de redução em soluções aquosas ser relativamente direto, muitos fatores limitam sua interpretação, tais como efeitos da temperatura e do pH da solução, reações irreversíveis, cinética lenta nos eletrodos, não-equilíbrio, presença de muitos pares de oxidação-redução, contaminação do eletrodo e pares de oxidação-redução inertes. Consequentemente, medições práticas raramente são correlacionadas a valores calculados. De qualquer forma, as medições de potencial de redução provaram-se úteis como uma ferramenta analítica para monitorar as mudanças em um sistema.

Voltando à análise da Figura 4.6, em função do exposto acima, é possível dizer que ao longo dos testes houve sempre a tendência de mudança nas reações que estavam ocorrendo, sendo que o sinal positivo indica que estava havendo oxidação das espécies dissolvidas. Com relação aos valores observados, pode-se dizer que o comportamento entre os Testes 1 e 2 foi bastante semelhante e que existiram diferenças entre os recipientes de um mesmo teste, mais notadamente no Teste 2, no qual o Recipiente 1 apresentou um decréscimo contínuo nas medidas. Entretanto, estas diferenças não foram significativas, já que foram no máximo da ordem de 80 mV, ou 20% do valor máximo.

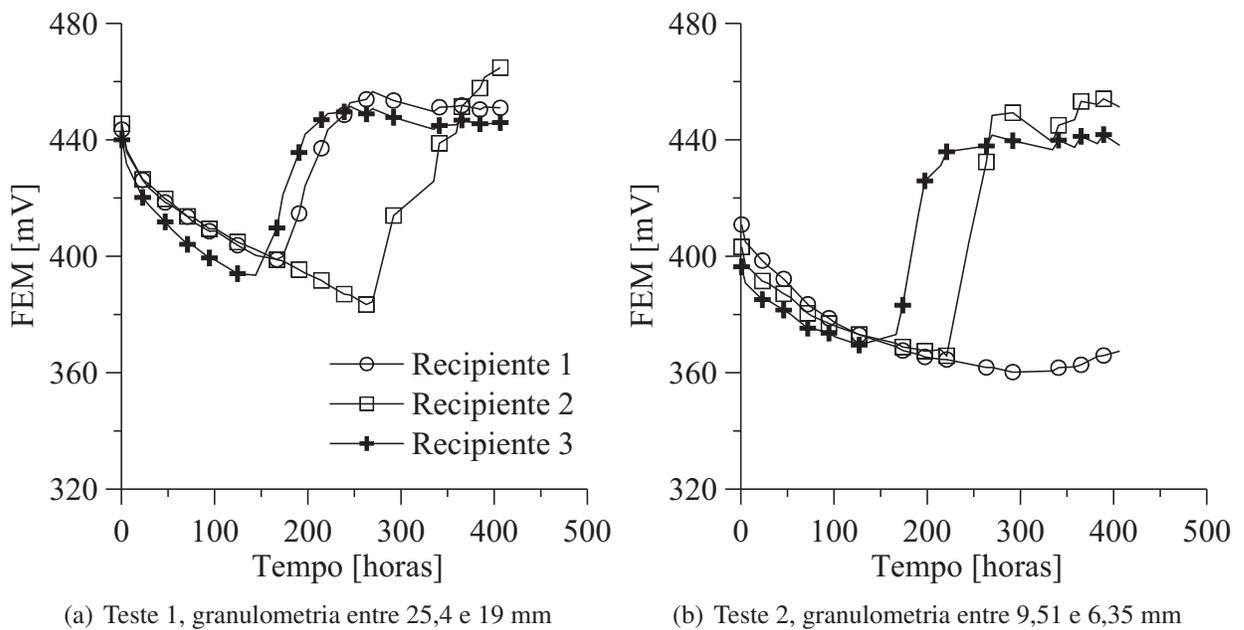


Figura 4.6: Variação do potencial de redução com o tempo.

A Figura 4.7 apresenta os valores da temperatura da solução no interior de cada recipiente registrados ao longo dos testes. A linha tracejada apresenta a temperatura registrada pela estação meteorológica do LAPOC/CNEN. De uma forma geral, é possível dizer que a temperatura no interior dos recipientes variou em função da temperatura externa, porém de modo mais suave. Além disso, nota-se que a temperatura da solução teve um comportamento bastante semelhante tanto entre os recipientes de um mesmo teste, quanto entre os testes, sendo que a diferença entre as temperaturas máxima e mínima em cada teste não ultrapassou  $5,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  no Teste 1 (Recipiente 2) e  $5,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  no Teste 2 (Recipiente 3). A temperatura média calculada no Teste 1 foi de  $20,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o Recipiente 1 e de  $20,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os Recipientes 2 e 3. No caso do Teste 2, a temperatura média calculada foi de  $22,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o Recipiente 1 e de  $22,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os Recipientes 2 e 3.

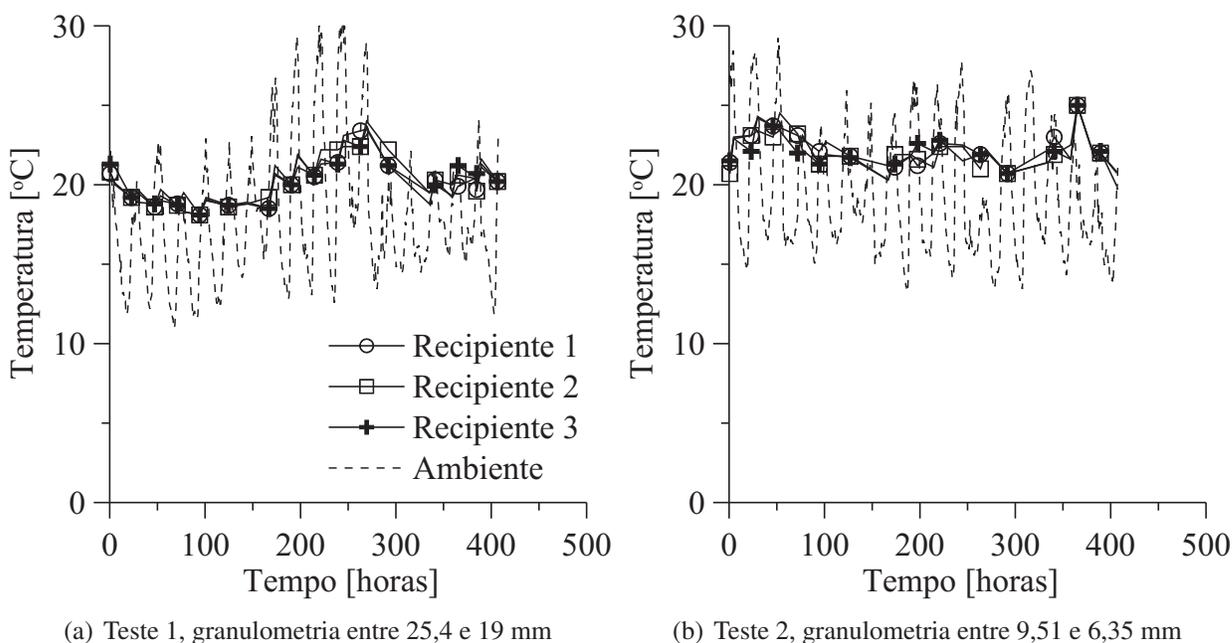


Figura 4.7: Variação da temperatura com o tempo.

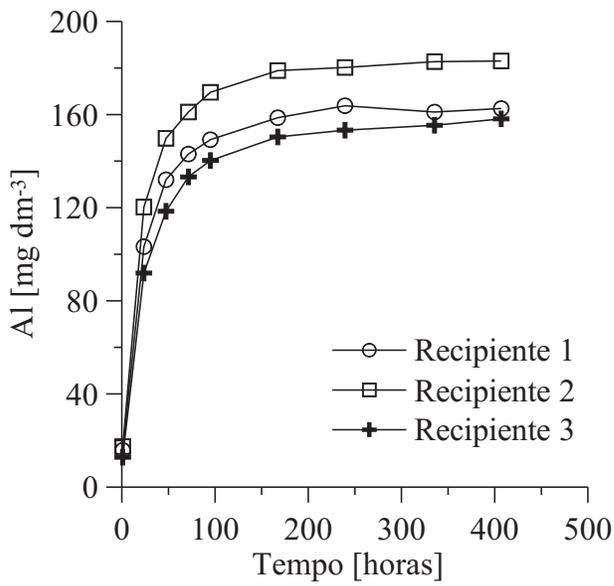
As Figuras 4.8 a 4.17 apresentam os resultados das análises químicas das amostras das soluções coletadas dos três recipientes durante os dois testes. São apresentados os resultados para alumínio (Al), cálcio (Ca), manganês (Mn), ferro (Fe), íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), silício (Si), íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), urânio (U) e tório (Th). Para cada uma destas figuras, os gráficos (a) e (b) foram plotados com a mesma escala para facilitar a comparação dos valores. Todas as análises para determinação da concentração do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) apresentaram resultados abaixo do limite de detecção (que no caso é de  $15 \text{ mg dm}^{-3}$ ) e por isso não serão apresentados.

Para o Teste 1 a tendência geral foi de aumento das concentrações de todas as espécies químicas, sendo que todos exceto o íon ferroso e o silício apresentaram um aumento rápido durante as primeiras 100 horas do experimento. Em seguida inicia-se ou um comportamento assintótico (caso apenas do Al) ou um crescimento irregular (caso do Ca, Fe,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), ou uma estabilização (caso do U e do Th). Além da estabilização durante o teste, o manganês apresentou ainda uma tendência de decréscimo no final do Teste 1. Ainda sobre o Teste 1, o silício apresentou uma tendência quase constante de crescimento, com um aumento um pouco mais rápido nas primeiras horas. Observando este gráfico na escala de 0 a  $20 \text{ mg dm}^{-3}$ , pode-se dizer que o comportamento não é assintótico. Lembrando que a concentração de ferro representa a soma das concentrações dos íons ferroso e férrico, e observando as Figuras 4.11 a 4.13, é possível dizer que durante o Teste 1 não houve solubilização do íon ferroso, ou seja, todo o ferro dissolvido estava na forma trivalente.

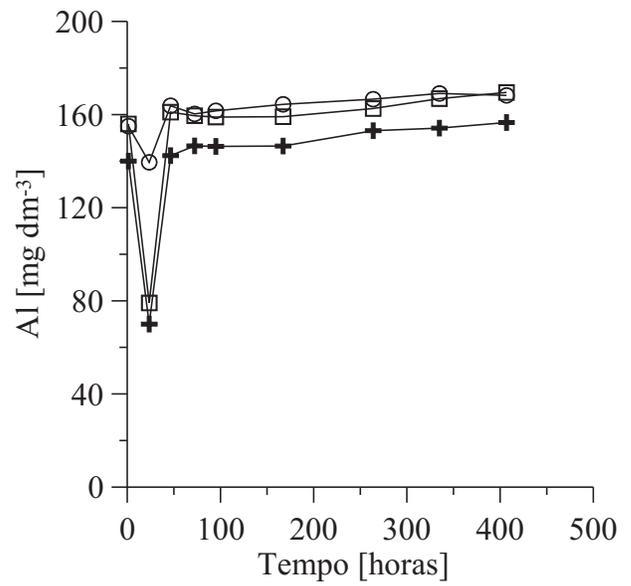
Para o Teste 2, as concentrações de alumínio, manganês e ferro (no caso do ferro, exceto o Recipiente 1) tiveram um comportamento semelhante entre si, apresentando uma redução nas primeiras horas do teste, em seguida estabilizando-se num valor ligeiramente superior ao de partida. As concentrações de cálcio permaneceram praticamente constantes por todo o teste. As concentrações de silício apresentaram um comportamento decrescente. As concentrações do íon sulfato, urânio e tório apresentaram um comportamento oscilatório, com pequeno crescimento em relação ao valor inicial. Finalmente, os íon ferroso e férrico também apresentaram um comportamento muito oscilatório, porém muito diferente quando comparado com o Teste 1. Partindo do princípio que os resultados do Teste 1 são consistentes, este comportamento no Teste 2 pode, ao menos numa primeira análise superficial, significar duas coisas: inconsistência nas medidas devido por exemplo a algum tipo de contaminação no período entre a coleta das amostras e a análise ou oscilação real desses íons devido a processos de dissolução-complexação-precipitação, o que precisará ser melhor estudado.

Aqui vale uma observação: os responsáveis pelas análises químicas informaram que de fato as análises de íon ferroso em amostras líquidas apresentam grande incerteza. Se forem somadas também as incertezas relacionadas à representatividade das amostras, talvez isto explique o comportamento irregular desse íon (e por consequência do íon férrico) no Teste 2.

Voltando à análise das Figuras 4.8 a 4.17, comparando o Teste 1 com o Teste 2, é interessante observar que para todas as espécies, as concentrações em ambos os testes apresentaram mesma ordem de grandeza. Inclusive os valores máximos foram muito próximos, exceto para cálcio e tório. Por outro lado, o silício teve um comportamento bastante diferente comparando os dois testes, com tendência crescente no Teste 1 e decrescente no Teste 2. É curioso notar que, mesmo assim, os valores finais do silício entre os testes foi bastante próximo.

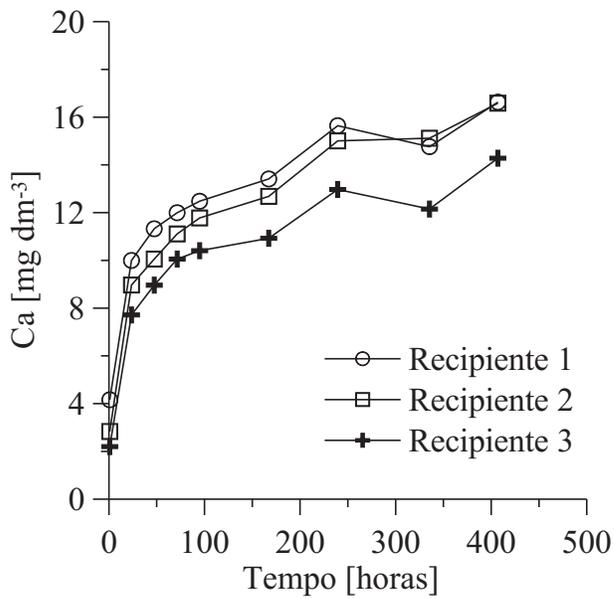


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

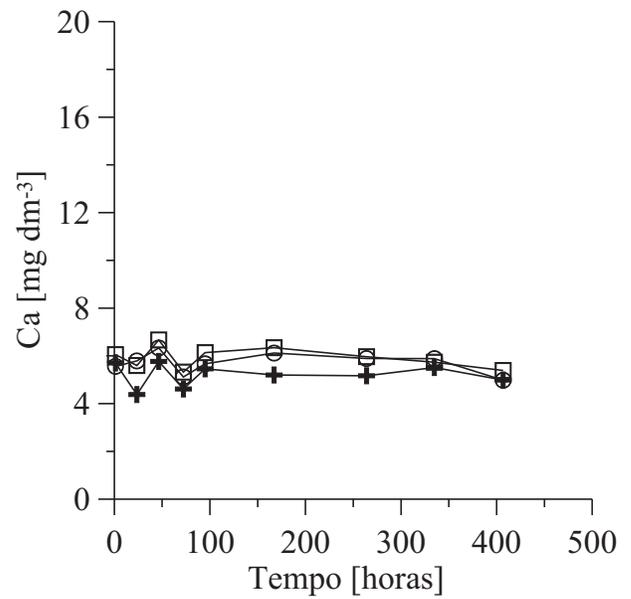


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.8: Concentração de alumínio (Al) nas amostras de água.

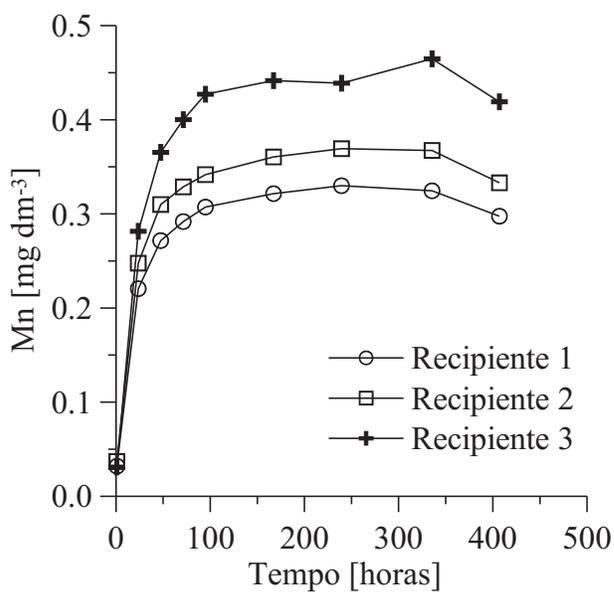


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

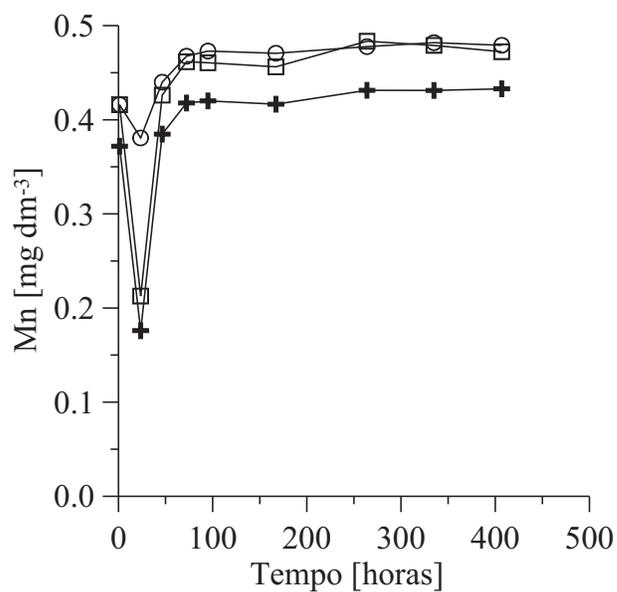


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.9: Concentração de cálcio (Ca) nas amostras de água.

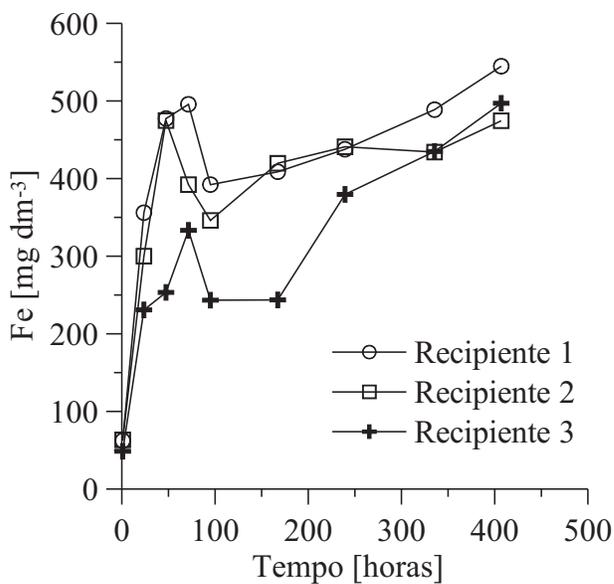


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

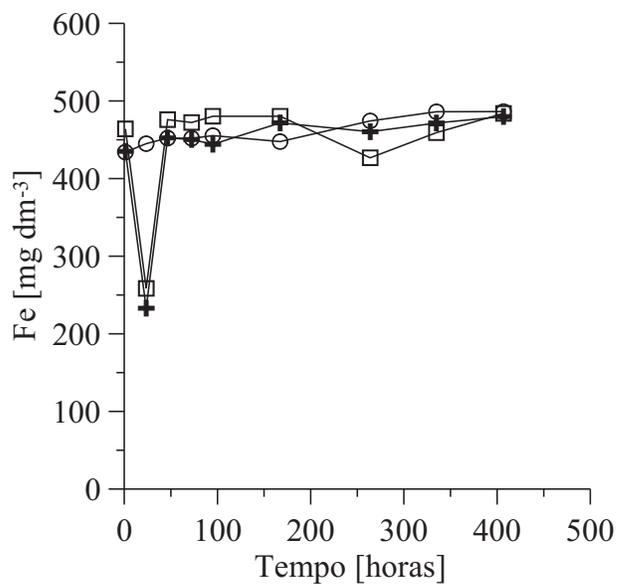


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.10: Concentração de manganês (Mn) nas amostras de água.

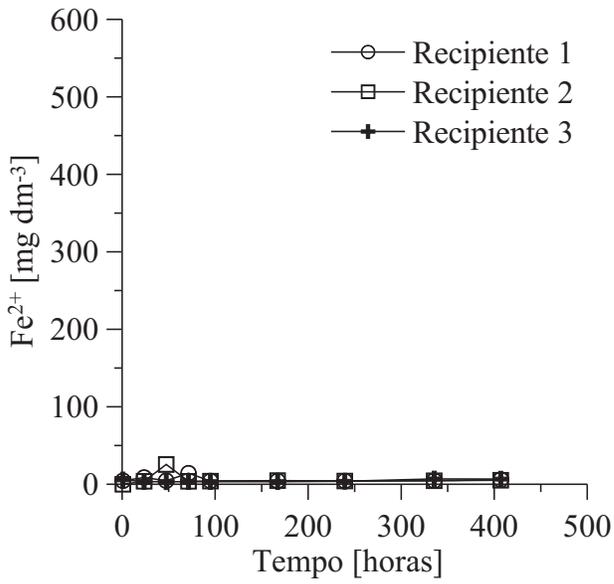


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

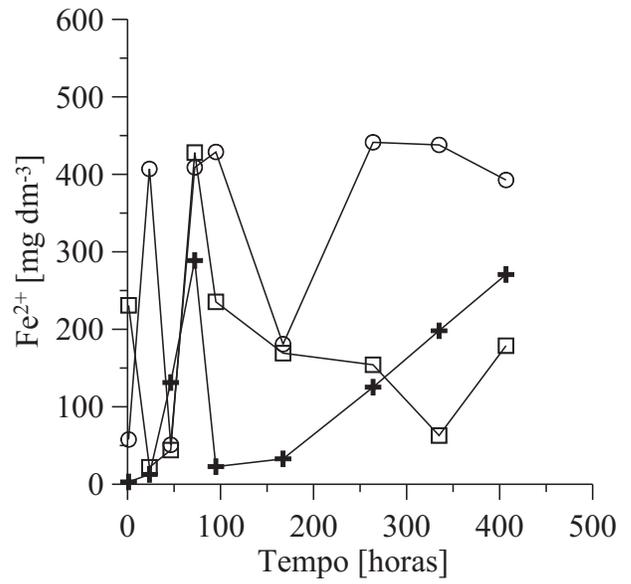


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.11: Concentração de ferro (Fe) nas amostras de água.

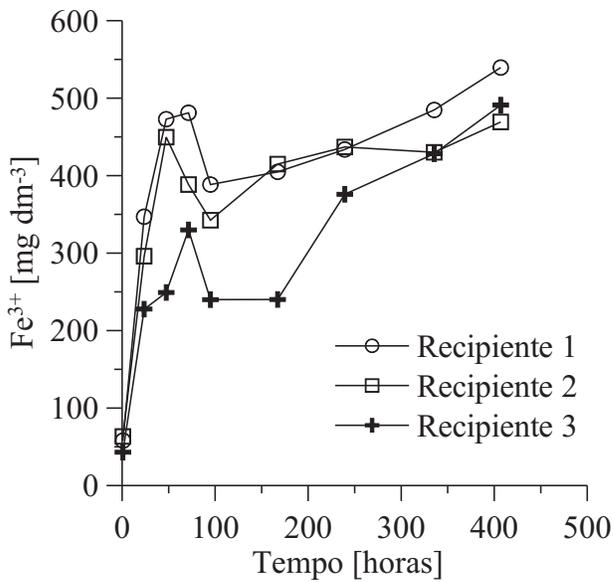


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

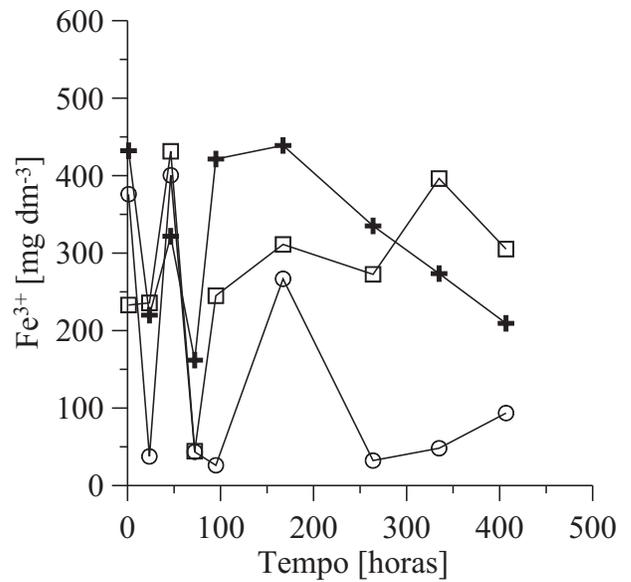


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.12: Concentração de íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) nas amostras de água.

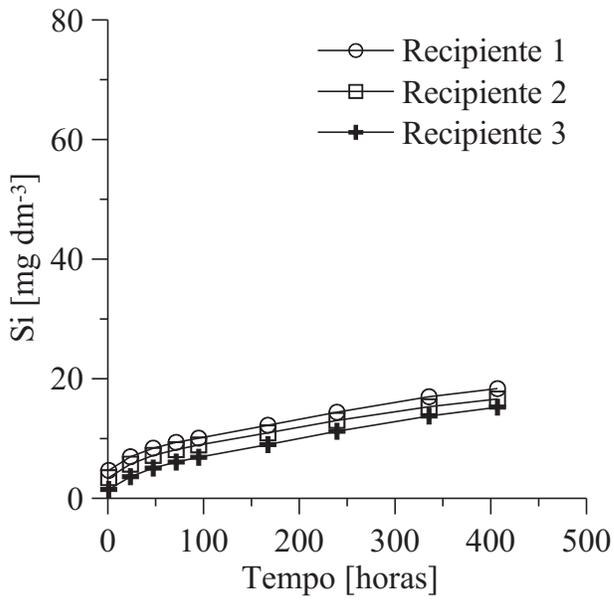


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

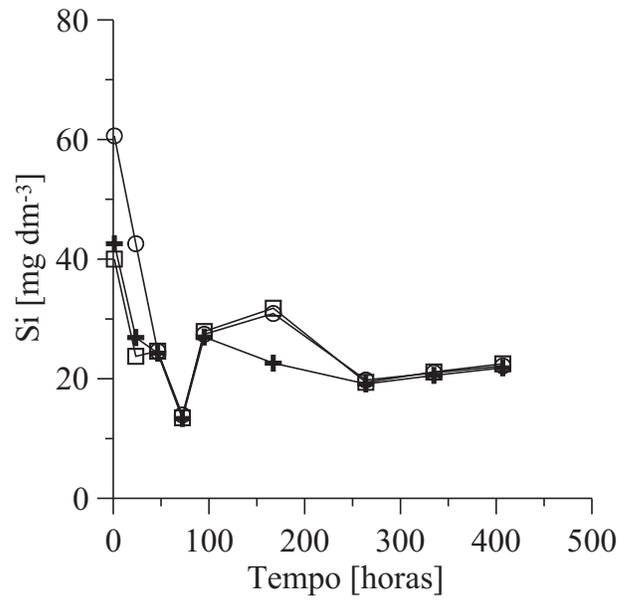


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.13: Concentração de íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) nas amostras de água.

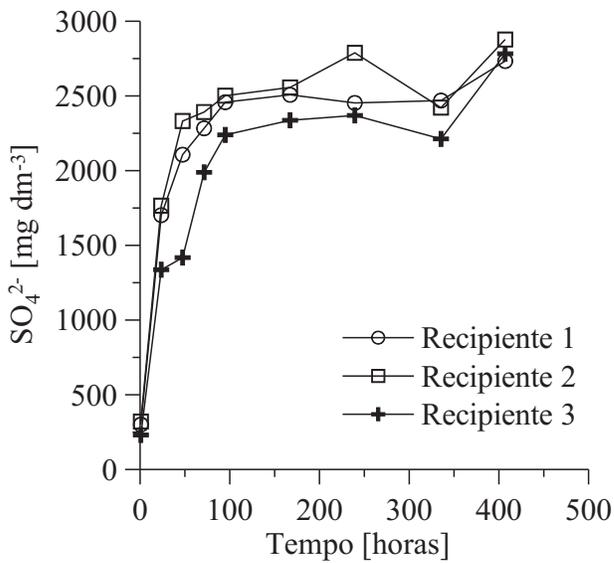


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

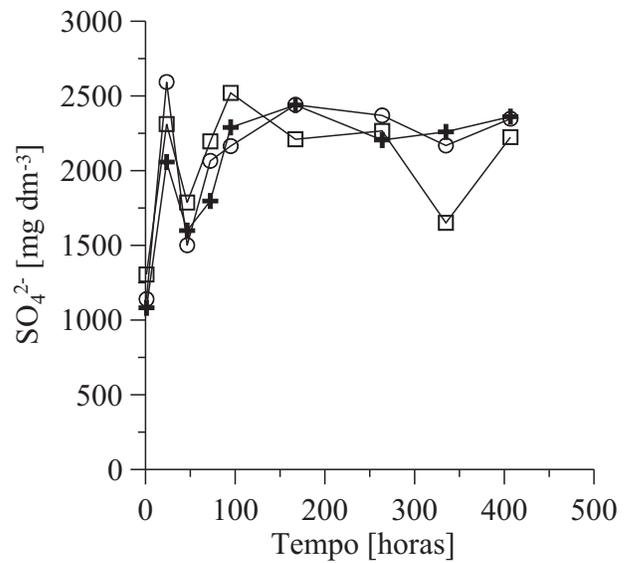


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.14: Concentração de silício (Si) nas amostras de água.

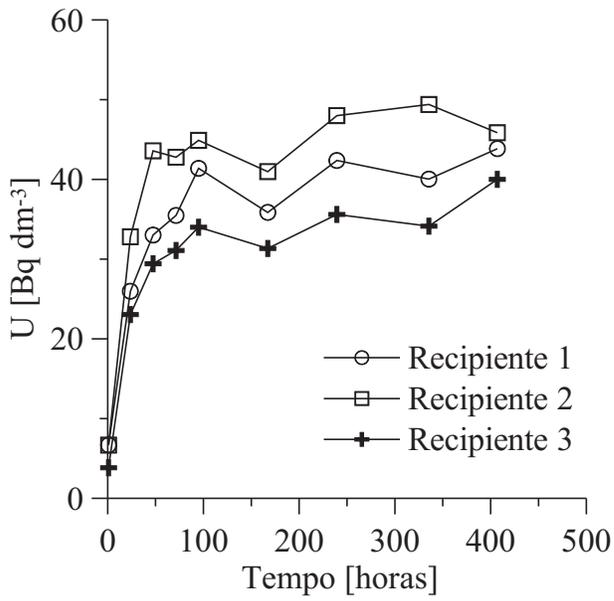


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

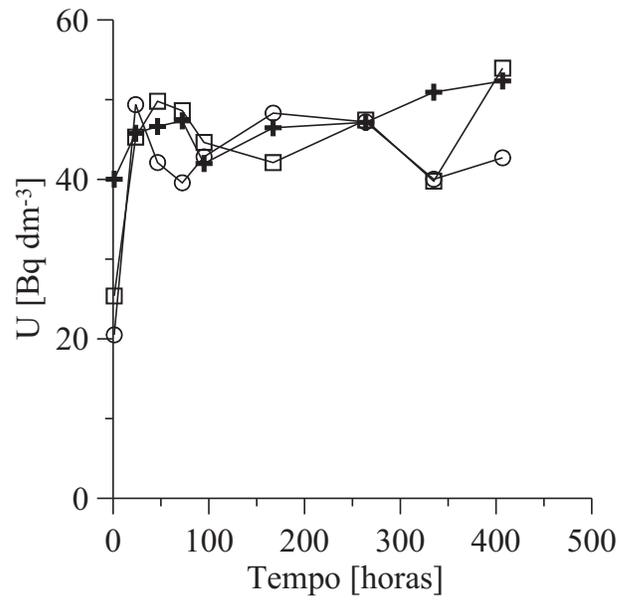


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.15: Concentração de íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas amostras de água.

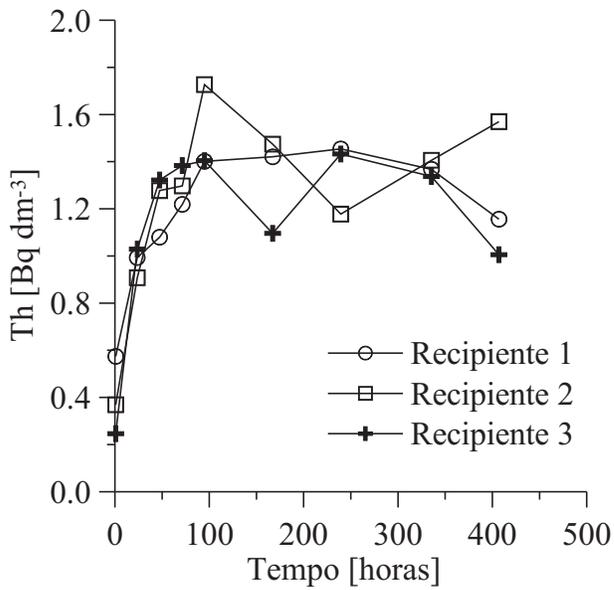


(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm

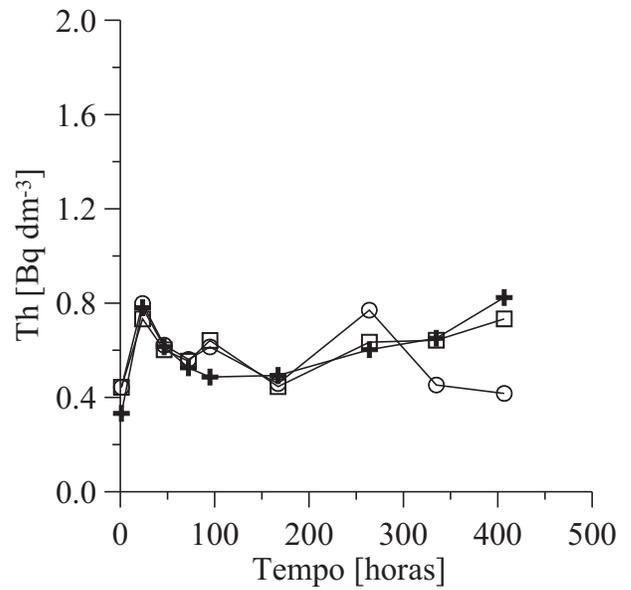


(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.16: Concentração de urânio total (U) nas amostras de água.



(a) Teste 1, granulometria entre 25,4 e 19 mm



(b) Teste 2, granulometria entre 9,51 e 6,35 mm

Figura 4.17: Concentração de tório total (Th) nas amostras de água.

Com relação ao comportamento assintótico de algumas espécies, dois aspectos devem ser considerados: o limite de solubilidade de cada espécie em água e a estrutura cristalina do material utilizado nos testes. Ambas características podem limitar a quantidade de átomos ou moléculas removidos do material sólido. Por exemplo, se o limite de solubilidade de um determinado elemento ou substância for atingido, é possível que ocorra precipitação. Por outro lado, a estrutura cristalina do material pode possibilitar a dissolução mais fácil de uma certa quantidade do elemento, sendo progressivamente mais difícil dissolver. Por último, conforme já dito anteriormente, é preciso considerar ainda as possíveis reações de dissolução-complexação-precipitação. Um certo elemento pode ser dissolvido do material e, em seguida, dependendo das condições do meio, formar um complexo que acabe precipitado no fundo do recipiente ou aderido ao próprio material. Isso certamente é mais uma incerteza nos resultados apresentados e de difícil quantificação.

Uma análise mais aprofundada dessas questões que foram levantadas foge ao escopo deste trabalho, mas é interessante fazer uma observação sobre a primeira delas que diz respeito aos limites de solubilidade. A literatura consultada (LIDE, 2003) não disponibiliza limites de solubilidade de elementos químicos ou de íons; apenas de algumas substâncias formadas. Além disso, considera-se que a solução é água a pH neutro. Isto quer dizer que os limites de solubilidade encontrados não podem ser aplicados diretamente às soluções obtidas nestes experimentos visto que não se trata de água pura, mas de água mais diversas espécies dissolvidas em condição de pH ácido.

De qualquer forma, foram tomados os limites de solubilidade de algumas substâncias relevantes para o estudo em questão apenas como referência. Por exemplo, para o sulfato de ferro II ( $\text{FeSO}_4$ ), o limite de solubilidade é de 29,5 gramas por 100 gramas de água. Para o sulfato de ferro III [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ], o limite de solubilidade é de 440 gramas por 100 gramas de água (LIDE, 2003). Considerando que o valor menor é o valor mais conservativo para efeitos desta análise e levando-se em conta as massas atômicas dos elementos na ponderação, tem-se que o limite de solubilidade do ferro em água seria de  $108,44 \text{ g dm}^{-3}$ , enquanto o limite de solubilidade do sulfato em água seria de  $186,55 \text{ g dm}^{-3}$ . Lembrando que as Figuras 4.11 (na página 78) e 4.15 (na página 80) apresentaram máximos da ordem de  $600 \text{ mg dm}^{-3}$  para ferro e  $3000 \text{ mg dm}^{-3}$  para sulfato, respectivamente, é possível dizer que os limites de solubilidade dessas espécies não foram alcançados.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados das análises radioquímicas das soluções remanescentes após cada teste. Os resultados para rádio-228 indicam que não foram encontradas concentrações acima do limite de detecção do equipamento (que é igual a  $0,02 \text{ Bq dm}^{-3}$ ), ou seja, se este isótopo foi dissolvido, foi em quantidades extremamente pequenas. Por outro lado, rádio-226 e chumbo-210 foram dissolvidos em maior quantidade. Comparando os resultados dos dois testes apresen-

tados nesta tabela, é possível dizer que apesar do fato de o Teste 2 ter sido executado usando-se amostras com tamanho de partícula menor e portanto com mais área de contato disponível para a reação de oxidação, as concentrações dos contaminantes na água nem sempre foram as maiores. Na verdade, isto só ocorreu na metade dos casos. E mesmo se as incertezas de medida associadas forem consideradas para calcular o intervalo de confiança, a situação permanece praticamente inalterada.

Tabela 4.6: Determinações radioquímicas na água após o experimento.

	Espécie	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,6 ± 0,2
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	3,0 ± 0,5	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,4
Teste 2	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	1,2 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,8 ± 0,2
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	8,0 ± 1,0	1,8 ± 0,3	2,9 ± 0,5

É importante notar que os valores apresentados na Tabela 4.6 não foram corrigidos para levar em consideração a diluição quando água destilada e esterilizada era repostada devido à amostragem e evaporação. A correção não foi feita por conta da ausência de determinações de rádio-226, rádio-228 e chumbo-210 durante os testes, o que por sua vez não foi feito já que o procedimento de análise para essas espécies requer amostras consideravelmente grandes (não menos que 3 dm<sup>3</sup>) de água. Se uma amostra tão grande tivesse sido coletada antes do final dos testes, todo o experimento teria sido descaracterizado devido à diluição proporcionalmente grande.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das análises químicas (Al, Ca, Cl<sup>-</sup>, Fe, Mn, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, U e Th) e radioquímicas (Ra-226, Ra-228 e Pb-210) do material sólido, nas amostras tomadas antes e depois de cada um dos testes. As incertezas apresentadas na Tabela 4.7 foram calculadas segundo a Tabela 4.8, que introduz uma incerteza percentual em função da ordem de grandeza do resultado.

Na Tabela 4.7, pode-se observar que algumas espécies tiveram suas concentrações reduzidas quando faz-se a comparação entre a amostra coletada antes dos testes com aquelas coletadas dos três recipientes, no final dos testes. Esse foi o caso para Al, Cl<sup>-</sup>, Fe, Si, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ra-228 com relação ao Teste 1 e apenas para Mn com relação ao Teste 2. De fato, quase todas as espécies analisadas no Teste 2 tiveram suas concentrações aumentadas.

Tabela 4.7: Determinações nas amostras de sólido, antes e depois dos testes.

	Espécie	Unidade	Amostra Inicial	Amostras Finais		
				Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Al	%	14 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	12 ± 1
	Ca	%	0,007 ± 0,003	0,024 ± 0,007	0,020 ± 0,006	0,022 ± 0,007
	Cl <sup>-</sup>	%	0,13 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,09 ± 0,03	0,09 ± 0,03
	Fe	%	3,3 ± 0,7	2,4 ± 0,5	1,9 ± 0,4	2,1 ± 0,4
	Mn	%	0,006 ± 0,002	0,032 ± 0,010	0,018 ± 0,005	0,023 ± 0,007
	Si	%	28 ± 3	17 ± 2	21 ± 2	22 ± 2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	6,1 ± 0,6	5,5 ± 0,5	3,7 ± 0,7	4,8 ± 1,0
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	1549 ± 77	4197 ± 210	1957 ± 98	2806 ± 140
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	136 ± 10	153 ± 11	168 ± 13	106 ± 8
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	2711 ± 220	2370 ± 245	3515 ± 282	2050 ± 172
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	230 ± 16	180 ± 20	200 ± 15	211 ± 15
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	2410 ± 174	2172 ± 152	2670 ± 200	1645 ± 134
Teste 2	Al	%	10 ± 1	10 ± 1	11 ± 1	11 ± 1
	Ca	%	0,014 ± 0,004	0,021 ± 0,006	0,012 ± 0,004	0,020 ± 0,006
	Cl <sup>-</sup>	%	0,11 ± 0,03	0,13 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,11 ± 0,03
	Fe	%	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,3
	Mn	%	0,013 ± 0,004	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001
	Si	%	22 ± 2	21 ± 2	23 ± 2	23 ± 2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	3,6 ± 0,7	5,6 ± 0,6	4,1 ± 0,8	3,8 ± 0,8
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	1918 ± 96	3148 ± 157	1652 ± 83	2067 ± 103
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	144 ± 11	153 ± 12	182 ± 14	142 ± 11
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	2711 ± 220	3800 ± 380	3500 ± 330	4757 ± 434
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	230 ± 16	236 ± 175	202 ± 17	268 ± 30
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	2410 ± 174	3025 ± 223	2865 ± 213	3937 ± 278

Tabela 4.8: Cálculo de incerteza na amostras sólidas.

Resultado	Incerteza associada
de 0,0010 a 0,010	40%
de 0,011 a 0,10	30%
de 0,11 a 1	25%
de 1,1 a 5	20%
de 5,1 a 50	10%
de 51 a 500	7,5%
> 500	5%

A primeira observação é que tal comportamento pode indicar que as amostras tomadas eram muito heterogêneas, apesar de todo o material ter sido homogeneizado durante e após o peneiramento. Deve-se notar que esta homogeneização é estritamente física, feita em função da granulometria do material. Entretanto, quimicamente podem haver grãos com concentração muito acima ou muito abaixo da média. Este fato é confirmado pela grande incerteza nas medidas de concentração de espécies no material do Corpo B (PE4) apresentadas na Tabela 4.1 (na página 56), que deste modo indicam grande variabilidade de concentrações nas  $n$  amostras tomadas. Sendo assim, o mais provável é que as concentrações do sólido no Teste 2 apresentadas na Tabela 4.7 não tenham de fato aumentado. Em lugar disso é provável que o material sujeito ao Teste 2 já tivesse concentrações maiores quando comparadas com a amostra tomada antes do teste.

É interessante fazer uma comparação dos resultados apresentados na Tabela 4.1 (na página 56) com os resultados da Tabela 4.7 (na página 84). Como trata-se do mesmo material, a expectativa é que os valores sejam compatíveis. Será possível fazer isso apenas para alumínio, ferro, silício, urânio e tório.

Para fazer a comparação, antes é preciso colocar os resultados na mesma unidade com base no mesmo elemento. Primeiro, para converter as concentrações dos óxidos metálicos  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  para as concentrações dos metais alumínio e silício, basta dividir por 1,89 e 2,139, respectivamente. Esta conversão é feita através da ponderação da massa molecular em função das massas atômicas de cada elemento. Note-se que a comparação para enxofre é impossível pois na Tabela 4.1 é apresentada a concentração do elemento isolado e na Tabela 4.7 é apresentada a concentração do íon sulfato, sendo que a conversão não pode ser do modo que foi feito para alumínio e silício, já que não se trata de um óxido metálico.

Segundo, para converter as concentrações de urânio e tório de  $\text{mg kg}^{-1}$  para concentração de atividade ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ), deve multiplicar-se por 24,4 e 4,1, respectivamente. Esta conversão é feita através da atividade específica de uma amostra, levando-se em conta a meia-vida do elemento.

Sendo assim, convertendo os valores da Tabela 4.1 temos:  $[\text{Al}] = 10,6\%$ ;  $[\text{Fe}] = 1,88\%$ ;  $[\text{Si}] = 24,8\%$ ;  $[\text{U}] = 13127 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $[\text{Th}] = 394 \text{ Bq kg}^{-1}$ , onde os colchetes indicam concentração. Comparando esse valores com os da Tabela 4.7, é possível dizer que para alumínio, ferro e silício os valores estão dentro da mesma faixa. Para urânio os valores da Tabela 4.7 estão uma ordem de grandeza abaixo e para tório os valores da Tabela 4.7 são aproximadamente a metade. Essa discrepância para urânio e tório está dentro do esperado, visto que convertendo as incertezas da Tabela 4.1 temos  $\pm 23375 \text{ Bq kg}^{-1}$  para urânio e  $\pm 365 \text{ Bq kg}^{-1}$  para tório. Considerando-se os intervalos de confiança, os valores das duas tabelas ficam compatíveis.

Todos os resultados de análise bacteriana nas amostras de água foram negativos, indicando que de fato não havia nenhuma das três espécies avaliadas presente na água, durante os dois testes. Desta maneira, os resultados obtidos para as concentrações das espécies químicas são uma representação do processo de oxidação da pirita sem a catálise das bactérias.

### 4.3.3 Conclusões e sugestões sobre a *Segunda Montagem*

Os resultados das análises químicas e radioquímicas apresentaram um comportamento de certa maneira inesperado, particularmente para as amostras do material sólido antes e depois dos testes. Conforme já discutido na apresentação dos resultados, partindo do princípio que estes resultados estão corretos, conclui-se que as amostras possuíam grandes variações de concentração entre si. Esta conclusão está de acordo com o reportado pela literatura (FERNANDES; FRANKLIN, 2001).

Outra observação interessante é que as concentrações das espécies químicas e radioquímicas na água após os testes foram muito pequenas quando comparadas com as concentrações encontradas no material sólido. Numa primeira hipótese, isto poderia ser explicado se os limites de solubilidade das espécies fossem baixos. Entretanto, conforme já discutido na apresentação dos resultados, esta avaliação não é trivial, pois os limites de solubilidade das espécies no meio aquoso ácido em questão não estão disponíveis na literatura. Cada um destes limites teria que ser determinado individualmente em experimentos próprios, o que foge ao escopo deste trabalho. De qualquer forma, pelos valores de referência apresentados anteriormente, é bastante provável que estes limites não tenham sido atingidos.

Uma outra explicação para as baixas concentrações encontradas no líquido pode estar na própria estrutura cristalina do material utilizado, conforme já discutido, que dificulta a solubilização de certas espécies. Por exemplo, na extração comercial do urânio do minério, utiliza-se ácido

sulfúrico para o ataque. Nos testes realizados neste trabalho, utilizou-se apenas água destilada, que ao longo de cada teste foi ficando progressivamente impregnada com as concentrações das espécies dissolvidas. Com o objetivo de fazer uma avaliação mais detalhada desta questão, poderia-se, por exemplo, reduzir a proporção sólido/líquido realizando os testes com menos material sólido em contato com a mesma quantidade de água.

Outra possível explicação para as baixas concentrações encontradas no líquido, conforme já explicado sucintamente na apresentação dos resultados, reside na precipitação das espécies químicas dissolvidas após formação de complexos, afetando tanto a análise do material sólido quanto da solução.

No procedimento de análise de líquidos, separa-se por filtração o solúvel do particulado. Isso permite que se obtenha um resultado individual para as espécies dissolvidas e para o particulado. No caso das análises deste experimento, foi solicitada apenas a análise do solúvel, descartando-se o particulado que porventura tenha ficado retido no filtro. De qualquer forma, julga-se muito pouco provável que a forma de amostragem utilizada neste experimento, que foi pipetar a solução pela espia da tampa do recipiente, fosse representativa em termos de particulado presente na solução. Talvez seja interessante, no futuro, realizar novamente os testes, encontrando uma maneira mais representativa de se tomar as amostras da solução e, nesse caso, solicitando também a análise do particulado retido no filtro.

Outro aspecto importante relacionado às análises diz respeito às diferenças entre os procedimentos para análise de amostras líquidas e sólidas. De um modo geral, as incertezas associadas às análises de sólidos são maiores visto que é preciso solubilizar os elementos que estão sendo investigados. Dependendo da análise solicitada, pode ser feito um ataque triácido ou a fusão completa da amostra sólida. No caso das amostras líquidas, basta filtrar a amostra e fazer o procedimento de análise diretamente.

Com relação à diferença de granulometria entre os testes, os resultados não apresentaram uma clara relação com esse parâmetro. De fato, quando considera-se que no Teste 2 não houve um aumento significativo da lixiviação quando comparado com o Teste 1, imagina-se que a situação de possível excesso de material sólido em relação à água pode ser muito mais significativa do que a área de contato aumentada do Teste 1 para o Teste 2.

Com respeito à montagem do aparato experimental, durante os testes foi percebido que, apesar de cada um dos dois testes ter sido realizado em triplicata, houve uma diferença visível na coloração da água dentro dos recipientes. De fato, a água no Recipiente 2 tornou-se mais amarelada em ambos os testes. Além disso, os valores de pH no Recipiente 2 foram ligeiramente menores que nos outros recipientes, principalmente para o Teste 2, conforme visto na Figura 4.5 (na página 72).

Visto que o ar vindo do compressor é dividido por uma conexão em forma de cruz e ajustado individualmente pelas torneiras, conclui-se que houve um fluxo preferencial para a mangueira central que foi conectada ao Recipiente 2. Este fluxo preferencial forneceu mais oxigênio ao Recipiente 2 em comparação com os outros e provavelmente aumentou a taxa da reação de oxidação da pirita. Portanto, na *Terceira Montagem do Experimento*, o fornecimento de ar deverá ser mais precisamente controlado para cada recipiente, por exemplo através do uso de um rotâmetro (que indica a vazão volumétrica instantânea de ar) para cada um.

Finalmente, seria interessante melhorar o aparato experimental levando em consideração as melhorias sugeridas nesta seção. Quatro testes são sugeridos, combinando dois tamanhos de partícula e duas condições biológicas: com o material esterilizado (para eliminar a ação bacteriológica) e não-esterilizado (para acompanhar a ação bacteriológica). Essas melhorias foram implementadas na *Terceira Montagem do Experimento*, mostrada na próxima seção.

## 4.4 Terceira Montagem do Experimento

A presente seção apresenta uma melhora da metodologia e do aparato experimental utilizados na Seção 4.3, sendo que além de trabalhar com duas granulometrias, os testes foram realizados ora esterilizando e ora não-esterilizando o material. Além disso, novamente cada teste foi executado em triplicata e cada um dos três recipientes recebeu ar numa vazão controlada individualmente através de rotômetros.

### 4.4.1 Materiais e métodos

Repetindo a mesma concepção da *Primeira* e da *Segunda Montagem*, apresentadas nas Seções 4.2 e 4.3, para simular as condições de oxidação da pirita, o material dentro da granulometria desejada foi imerso em água destilada e ar foi borbulhado dentro do sistema. Diferentemente das montagens anteriores, para estes novos testes foi utilizada uma linha de ar comprimido filtrado e com pressão regulada. O fluxo de ar para cada recipiente foi controlado por rotômetros individuais.

Quatro testes foram concebidos, resultantes da combinação de duas faixas de granulometria com duas condições biológicas, conforme mostrado na Tabela 4.9. Note-se que as granulometrias utilizadas foram as mesmas da *Segunda Montagem*. Para cada teste, seriam necessários 15 kg de material dentro da granulometria especificada. Assim, aproximadamente 70 kg de amostra foram enviados para o Laboratório de Preparação de Amostras Sólidas do LAPOC/CNEN para serem moídos, peneirados e homogeneizados conforme a especificação.

Tabela 4.9: Classificação das amostras.

	Tamanho de partícula entre	Biologia
Teste 1	25,4 mm e 19 mm	esterilizado
Teste 2	25,4 mm e 19 mm	não-esterilizado
Teste 3	9,51 mm e 6,35 mm	esterilizado
Teste 4	9,51 mm e 6,35 mm	não-esterilizado

Seguindo uma das observações da Seção 4.2, cada teste foi conduzido em triplicata, ou seja, com três recipientes montados e preenchidos de forma exatamente igual para realizar o processo de oxidação. Este procedimento leva a resultados mais confiáveis e poderia inclusive propiciar uma análise estatística dos mesmos, apesar de este não ter sido o foco deste trabalho.

Cada recipiente consiste de um reservatório cilíndrico comum de armazenamento de água em laboratório (conhecido como barrilete), com capacidade de 10 dm<sup>3</sup>, equipado com um tubo auxiliar de plástico transparente para a verificação do nível de líquido no interior, além de uma torneira na parte lateral inferior e uma tampa com espia removível. Os recipientes foram devidamente identificados com etiquetas, recebendo as denominações Recipiente 1, Recipiente 2 e Recipiente 3.

A linha de ar comprimido foi toda montada com tubulações e conexões de ferro galvanizado na medida de 1/2 polegada, tendo como fonte um compressor de ar<sup>7</sup> industrial com reservatório de 350 dm<sup>3</sup> acoplado, capaz de produzir mais de 1000 dm<sup>3</sup> de ar comprimido por minuto numa pressão de 175 libras por polegada quadrada (12 bar = 1,2 · 10<sup>6</sup> Pa). Esse compressor já se encontrava instalado numa área de utilidades do LAPOC/CNEN e foi preciso apenas criar a nova linha para o laboratório onde o experimento foi executado. Com o objetivo de remover as impurezas e a umidade do ar comprimido vindo do reservatório do compressor, além de regular a pressão da linha, foram utilizados dois filtros reguladores<sup>8</sup>, um na entrada do laboratório e outro imediatamente antes dos rotômetros. O filtro na entrada do laboratório regula a pressão geral do ar que alimenta todo o laboratório, enquanto o segundo filtro garante a queda de pressão e a limpeza necessária do ar que é utilizado para borbulhar os recipientes.

<sup>7</sup>Foi utilizado um compressor marca Schulz, modelo MS-V2-40/380, motor de 4 polos com dois pistões em V, potência de 10 HP, rotação de 580 rpm, 1919 cm<sup>3</sup> de cilindrada, deslocamento teórico de ar de 1114 dm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, pressão máxima de 175 lbf·pol<sup>-2</sup>.

<sup>8</sup>Foram utilizados filtros reguladores de ar comprimido marca Werk-Shot, série 322 médio com manômetro acoplado com escala de 0 a 160 lbf·pol<sup>-2</sup>, pressão de trabalho de 0 a 10 bar (145 lbf·pol<sup>-2</sup>), regulagem de pressão entre 0,2 e 8 bar, com elemento filtrante de 20 μm e dreno.

Após o segundo filtro regulador de ar, a linha foi dividida em quatro e foi instalado um rotâmetro<sup>9</sup> em cada ramificação. Note-se que foram instalados quatro rotômetros para que um ficasse sobressalente e também para no futuro ser possível realizar algum teste com quatro recipientes simultaneamente. Os rotômetros foram selecionados a partir do catálogo do fabricante e o modelo escolhido possui escala dupla em pés cúbicos por hora (SCFH – Standard Cubic Feet per Hour) e litros (dm<sup>3</sup>) por minuto, variando de 2 a 20 dm<sup>3</sup> por minuto, além de uma válvula de agulha de aço inox instalada na parte inferior do corpo do rotâmetro para regular a intensidade do fluxo. Esta faixa de vazão foi escolhida em função da experiência das montagens anteriores com compressores de laboratório, de modo que fosse possível produzir um borbulhamento bastante intenso em cada recipiente. Uma fotografia de um dos rotômetros, já instalado na linha, pode ser vista na Figura 4.18. Observe-se que a fotografia mostra a escala de 2 a 24 dm<sup>3</sup> por minuto, porém o próprio fabricante não recomenda a regulação do rotâmetro acima de 20 dm<sup>3</sup> por minuto.

O manual de operação dos rotômetros informa que a leitura da vazão na escala do instrumento pressupõe que o mesmo estará operando em condições padrão de pressão e temperatura, condições estas que eram as da calibração do rotâmetro. Caso contrário, a leitura precisa ser corrigida utilizando-se a Equação (4.3) abaixo.

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{P_1 \times T_2}{P_2 \times T_1}} \quad (4.3)$$

onde

$Q_1$  = vazão lida no rotâmetro;

$Q_2$  = vazão corrigida pela pressão e pela temperatura;

$P_1$  = pressão absoluta (atmosférica + manométrica) real na saída do rotâmetro;

$P_2$  = pressão atmosférica padrão (= 10,18 mca ou mH<sub>2</sub>O);

$T_1$  = temperatura real (em kelvin);

$T_2$  = temperatura padrão (= 294,4 K).

---

<sup>9</sup>Foram utilizados rotômetros marca Dwyer, modelo RMB-52D-SSV, com escala de 2 a 20 dm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, erro de 3% do fundo de escala, com todas as partes em contato com o ar em aço inox.



Figura 4.18: Detalhe do rotâmetro instalado na linha de ar comprimido.

Após a finalização da montagem da linha de ar comprimido com os rotômetros e manômetro, foi conectada uma mangueira plástica transparente em cada par rotâmetro-recipiente. Para facilitar a montagem, as torneiras dos recipientes foram posicionadas de cabeça para baixo. De acordo com cuidados anteriores para impedir que por uma eventual falta de pressão na linha – por exemplo por falta de energia elétrica ou falha no compressor – a água dos recipientes subisse pelas mangueiras e atingisse os rotômetros, os mesmos foram montados acima do nível dos recipientes. A Figura 4.19 ilustra a montagem final do aparato experimental.

Depois que o material foi separado nas duas granulometrias e homogeneizado, ele foi guardado em sacos plásticos até que chegasse o momento de usá-lo num determinado teste. Em função da definição apresentada na Tabela 4.9, o material utilizado nos Testes 1 e 3 (material esterilizado) foi tratado de forma diferente do material utilizado nos Testes 2 e 4 (material não-esterilizado).

No caso do material sólido que seria utilizado num teste esterilizado, foram adotados exata-



Figura 4.19: Aparato experimental utilizado.

mente os mesmos procedimentos de esterilização, incluindo a lavagem anterior e a secagem pós-esterilização, que foram estabelecidos quando da *Segunda Montagem do Experimento*. Por outro lado, no caso do material sólido que seria utilizado num teste não-esterilizado, foi feita apenas a lavagem com água destilada para remover o pó fino resultante da moagem. Após a lavagem o material foi deixado secar ao ar, já acondicionado em béqueres de vidro.

Como o objetivo dos quatro testes envolvia entre outras coisas avaliar o efeito da presença e ausência de três espécies específicas de bactérias, novamente foram tomados os cuidados para esterilizar ou limpar todos os materiais que poderiam entrar em contato com o material sólido, mesmo para o caso dos testes com material não-esterilizado.

Após a nova montagem do aparato ser finalizada, a sequência de quatro testes foi iniciada. Em cada teste foram colocados 5 kg de amostra em cada recipiente, conforme a Tabela 4.9 (na

página 89). As massas de material foram pesadas em balança digital<sup>10</sup> com capacidade máxima de 30 kg e incerteza de medida igual a 5 g.

Em cada teste, para iniciar o processo de oxidação e marcar o início da contagem de tempo do experimento, foram adicionados 5 dm<sup>3</sup> de água destilada em cada recipiente e os três rotômetros foram abertos. Esta quantidade de água destilada foi suficiente para cobrir totalmente o material de cada recipiente. Os volumes de água foram medidos em uma proveta com capacidade de 2 dm<sup>3</sup> e escala com a menor divisão igual a 20 cm<sup>3</sup>. O fluxo de ar foi ajustado em cada rotômetro para fornecer 8 dm<sup>3</sup> de ar por minuto para cada recipiente. Durante todo o experimento, os rotômetros foram mantidos abertos. Os quatro testes foram planejados para serem executados durante 8 dias (192 horas), sendo que por razões práticas o Teste 1 foi encerrado com 215,4 horas, o Teste 2 foi encerrado com 191,8 horas, o Teste 3 foi encerrado com 221,8 horas e o Teste 4 foi encerrado com 191,5 horas.

O nível inicial de água dentro de cada recipiente foi marcado na lateral externa, permitindo assim a reposição de água destilada e esterilizada que se fez necessária devido às amostragens e à evaporação natural que ocorreu mesmo mantendo-se os recipientes tampados todo o tempo (exceto nos curtos períodos de medida e amostragem). Para levar em conta o efeito da diluição das espécies químicas em função da reposição de água, as concentrações obtidas nas análises foram corrigidas seguindo o mesmo procedimento adotado na *Segunda Montagem do Experimento*, mostrado na página 68.

Durante a execução dos testes, foram acompanhadas as variações na acidez (pH), no potencial de redução, na condutividade elétrica e na temperatura da água dos três recipientes, através de medidas realizadas uma vez ao dia.

As medidas de pH e potencial de redução foram feitas utilizando-se os mesmos peagômetros de bancada utilizados na *Primeira* e na *Segunda Montagens*, seguindo também os mesmos procedimentos de calibração, limpeza antes e após o uso e descanso. A condutividade elétrica foi medida através de um condutímetro de bancada<sup>11</sup> equipado com um eletrodo de vidro com constantes de célula  $K = 0,98$  e  $\alpha = 0,02$ , capaz de realizar medida de condutividade elétrica numa faixa de 2 a 20000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Do mesmo modo que nos peagômetros utilizados para as medidas de pH e potencial de redução, o condutímetro também conta com um eletrodo tipo PT100 para medida de temperatura, com o qual o equipamento faz a correção automática da leitura. Os procedimentos de limpeza antes e após o uso resumem-se a lavar o eletrodo com água destilada e secar. O descanso desse eletrodo é ao ar.

---

<sup>10</sup>Foi utilizada uma balança digital marca Filizola modelo MF-30/3.

<sup>11</sup>Para a medida da condutividade elétrica, foi utilizado um condutímetro de bancada microprocessado marca Quimis modelo Q-795M2.

A amostragem da água dentro dos recipientes foi realizada ao longo dos experimentos, sendo que em cada teste foram extraídas cinco amostras de 100 cm<sup>3</sup> de cada recipiente para o Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN e uma amostra com o total da solução remanescente em cada recipiente ao final dos testes (aproximadamente 4,5 dm<sup>3</sup>, já que o restante não pôde ser coletado e foi descartado) para o Laboratório de Radioquímica do LAPOC/CNEN. Além disso, nos Testes 1 e 3 (com material esterilizado), foram feitas duas amostragens (uma no primeiro dia e outra no último dia) de 25 cm<sup>3</sup> de cada recipiente para o Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN, para confirmar a ausência de bactérias. Com o objetivo de fazer a contagem de bactérias das três espécies consideradas, nos Testes 2 e 4 (com material não-esterilizado), foram feitas três amostragens de 25 cm<sup>3</sup> de cada recipiente e enviadas para o Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN: uma no primeiro dia, outra no dia central e outra no último dia.

Amostras do material sólido foram tomadas e enviadas para os mesmos laboratórios (exceto biologia) para as determinações dos elementos químicos estáveis e radioativos, antes e depois de cada experimento. A amostra extraída antes do início de cada experimento foi única para os três recipientes (mas não foi retirada dos 5 kg que foram colocados em cada um, e sim do excedente do material preparado), enquanto que no final dos experimentos foi retirada uma amostra de cada recipiente. Nos dois testes, as massas das quatro amostras (inicial mais três finais) foram tomadas conforme especificação fornecida pelos laboratórios de análises em função das determinações que foram solicitadas. De modo geral, as amostras para o Laboratório de Química Analítica foram maiores que 100 g, enquanto que para o Laboratório de Radioquímica as amostras foram maiores que 300 g.

Para as amostras líquidas enviadas ao Laboratório de Química Analítica, foram solicitadas as análises para determinação das concentrações de ferro (Fe), íon ferro bivalente (ferroso, Fe<sup>2+</sup>), íon ferro trivalente (férico, Fe<sup>3+</sup>), silício (Si), íon sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), urânio total (U) e tório total (Th). No caso das amostras sólidas, foram solicitadas as análises para determinação dos mesmos elementos, exceto Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Para as amostras líquidas e sólidas enviadas ao Laboratório de Radioquímica, foram solicitadas as análises para determinação das atividades dos isótopos rádio-226 (<sup>226</sup>Ra), rádio-228 (<sup>228</sup>Ra) e chumbo-210 (<sup>210</sup>Pb).

As análises químicas e radioquímicas foram realizadas pelos laboratórios já citados, seguindo procedimentos estabelecidos com métodos apropriados para cada elemento, conforme já apresentado na Seção 4.2 na página 59 e na Seção 4.3 na página 71. Como de costume, os resultados foram apresentados através de Certificados de Análises emitidos por cada laboratório.

Da mesma maneira que na *Segunda Montagem*, as análises biológicas foram realizadas pelo Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN, como trabalho da pesquisadora responsável por

esse laboratório. O procedimento para a quantificação dos três grupos foi ligeiramente modificado em relação à *Segunda Montagem*, em virtude do processo de incubação da espécie que havia sido muito pouco prático, além de menos eficiente. Desta maneira, a seguir é apresentada a descrição sucinta da nova metodologia que foi adotada. De fato, basicamente foi reduzido o volume da amostra de 100 cm<sup>3</sup> da *Segunda Montagem* para 25 cm<sup>3</sup>, seguido de reduções nos volumes tomados das alíquotas em cada diluição. Isto foi possível porque a incubação não foi mais em tubos de cultura (que precisavam ser agitados um por um várias vezes ao dia), sendo agora em frascos erlenmeyers que foram agitados continuamente em mesa agitadora orbital.

Para a determinação da densidade populacional de bactérias heterotróficas acidofílicas, foi utilizada a técnica de diluição do Número Mais Provável (NMP) usando-se uma série de cinco tubos de ensaio em diluições seriadas, com cinco repetições para cada diluição (amostra bruta mais diluições de 10<sup>1</sup>, 10<sup>2</sup>, 10<sup>3</sup> e 10<sup>4</sup> vezes). Três meios de cultura líquidos do tipo CPS foram preparados, com três valores de pH, ajustados em 3, 5 e 7 [adaptado de Jones (1979)]. Esses meios de cultura foram aplicados para o crescimento das bactérias. Depois, alíquotas de 1 cm<sup>3</sup> de cada diluição foram transferidas para os tubos de ensaio contendo cada um 9 cm<sup>3</sup> do meio de cultura CPS. Finalmente, cada tubo foi incubado por 10 dias a 25 °C.

Após período de incubação, a ocorrência de bactérias heterotróficas acidofílicas foi avaliada através de observação visual, verificando-se a turvação do meio. Baseando-se no número de tubos positivos a densidade populacional dos referidos microrganismos foi determinada utilizando-se tabela de Número Mais Provável.

Para determinar a densidade populacional de bactérias das espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans* nas amostras de água, novamente foi utilizada a técnica de diluição do Número Mais Provável (NMP) com uma série de três erlenmeyers em diluições seriadas, com três repetições para cada diluição (amostra bruta mais diluições de 10<sup>1</sup>, 10<sup>2</sup> e 10<sup>3</sup> vezes). Para a detecção de *A. ferrooxidans*, alíquotas com volume de 1 cm<sup>3</sup> de cada diluição foram transferidas para erlenmeyers contendo cada um 9 cm<sup>3</sup> do meio T & K com pH ajustado em 1,8 (através de ácido sulfúrico), com íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>) a 5% como fonte de energia. Para a detecção de *A. thiooxidans*, foram utilizados erlenmeyers contendo o mesmo meio basal com pH ajustado em 3,5, com enxofre a 5% como fonte de energia (TUOVINEN; KELLY, 1973). As amostras preparadas foram incubadas à temperatura ambiente em mesa agitadora<sup>12</sup> orbital programada a 150 rpm, durante 21 dias.

Após período de incubação, a ocorrência de *A. ferrooxidans* foi avaliada através de observação visual, verificando-se a presença ou ausência de ferro férrico (Fe<sup>3+</sup>) através da alteração da

---

<sup>12</sup>Foi utilizada uma mesa agitadora microprocessada marca Marconi modelo MA376, potência de 200 W, rotação regulável entre 0 e 300 rpm, com capacidade para 176 erlenmeyers de 125 cm<sup>3</sup>.

cor do meio de cultura de verde para vermelho. Para a avaliação visual de *A. thiooxidans* foi avaliada a presença de enxofre oxidado ( $S^{2+}$ ), verificando-se a presença ou ausência de precipitado no fundo do frasco, bem como a turvação do meio. Além disso, alíquotas de todas as amostras frescas e também após incubadas em meio líquido foram avaliadas quanto aos tipos morfológicos presentes, através da técnica de gota pendente utilizando-se microscópio ótico com aumento de 1000 vezes<sup>13</sup>. Baseando-se no número de tubos positivos a densidade populacional dos referidos microorganismos foi determinada utilizando-se tabela de número mais provável.

#### 4.4.2 Correção da leitura da vazão nos rotâmetros

Antes de apresentar os resultados obtidos nos quatro testes desta *Terceira Montagem*, cabe aqui fazer uma discussão sobre a correção da leitura de vazão de ar comprimido através dos rotômetros.

No caso dos testes realizados, a pressão absoluta na saída dos rotômetros não seria simplesmente a atmosférica. Seria equivalente à pressão atmosférica local mais a pressão da coluna d'água dentro de cada recipiente. Para a pressão atmosférica local, foi adotado o mesmo valor do manual dos rotômetros. Para a temperatura real, foi utilizada a média de todos os valores observados com os três instrumentos de leitura direta (pH, potencial de redução e condutividade elétrica) durante cada teste, que ficou muito próxima dos 294 K (21,3 °C) indicados como padrão na calibração do rotômetro. Faltava apenas um manômetro para informar a pressão manométrica na saída do rotômetro. Este manômetro precisaria medir pressões da ordem de 0,2 metro de coluna d'água (mca), então foi definido que o manômetro deveria possuir escala de 0 a 1 metro de coluna d'água. Após não encontrar no mercado um manômetro de ar com esta escala e, pelo alto custo de uma única peça sob encomenda, optou-se por instalar apenas um manômetro<sup>14</sup> na saída do rotômetro que alimenta o Recipiente 3 (mais a montante na linha de ar), com o objetivo apenas de conferir o valor da pressão.

A altura da coluna de água dentro do recipiente foi medida como sendo de 19,5 centímetros. Medindo a pressão após o rotômetro através do manômetro, foi interessante observar que a indicação flutuava fortemente, devido ao processo de formação e liberação de bolhas. Durante o Teste 1, após o ajuste da vazão em 8 dm<sup>3</sup> de ar por minuto, a indicação no manômetro oscilou entre 0,1 e 0,3 mca. Ao final do Teste 1, percebeu-se que o ponteiro do manômetro não mais retornou ao zero da escala. É importante observar que este manômetro é muito sensível e frágil, tendo como

---

<sup>13</sup>Marca Ortoplan, modelo LEITZ.

<sup>14</sup>Foi utilizado um manômetro marca Asta com fundo de escala de 1 metro de coluna d'água (mca) e divisões de 0,02 mca.

fundo de escala um valor muito baixo de pressão. E esta fragilidade certamente permitiu a descalibração do manômetro já durante este primeiro teste, devido às fortes oscilações que ele sofreu. Na verdade, o correto teria sido especificar o manômetro com interior preenchido de glicerina para suavizar as oscilações, conforme sugerido posteriormente pelo próprio representante. De qualquer forma, a indicação do manômetro durante o Teste 1 já serviu para verificar que a medida de pressão pela coluna de água no interior dos recipientes é até mais precisa.

Sendo assim, considerando  $T_1 = T_2$  e substituindo os valores na Equação (4.3) (na página 90, repetida aqui apenas para facilitar a leitura), tem-se:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{P_1 \times T_2}{P_2 \times T_1}} = Q_1 \sqrt{\frac{(10,18 + 0,195)}{10,18}} \approx Q_1 \times 1,0095$$

Este resultado indica que, a partir de uma leitura no rotâmetro, deve-se corrigir a vazão aumentando-a em 1%. No caso, esta correção torna-se irrelevante, visto que a própria incerteza do rotâmetro é de 3% do fundo de escala.

#### 4.4.3 Resultados e discussões

Os valores de pH, potencial de redução, condutividade elétrica e temperatura registrados ao longo dos experimentos estão plotados nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente. É importante observar que, para cada conjunto de gráficos, os eixos foram mantidos idênticos para facilitar a comparação entre as curvas.

Conforme já esperado em função do que foi observado nos experimentos anteriores, discutidos nas Seções 4.2 e 4.3, a Figura 4.20 mostra uma queda nos valores do pH nos três recipientes, logo no início dos quatro testes. Entretanto, esta queda não foi tão brusca quanto ocorreu na *Segunda Montagem*. Além disso os valores logo no início de cada um dos quatro testes não foram tão baixos quando comparados com os testes naquela ocasião (ver Figura 4.5 na página 72). Observando a Figura 4.20, pode-se dizer que durante todos os testes o pH teve comportamento semelhante, à exceção do Teste 2 (Figura 4.20b), onde ocorreu uma queda abrupta logo antes das 100 horas do Teste, em todos os recipientes, com o pH em seguida retornando ao patamar anterior. Esta queda abrupta certamente não se deve a erro de leitura e provavelmente é fruto de uma descalibração momentânea do peagâmetro. Ainda sobre o Teste 2, observa-se uma leve tendência de aumento do pH no fim da rodada, o que não ocorreu nos outros testes.

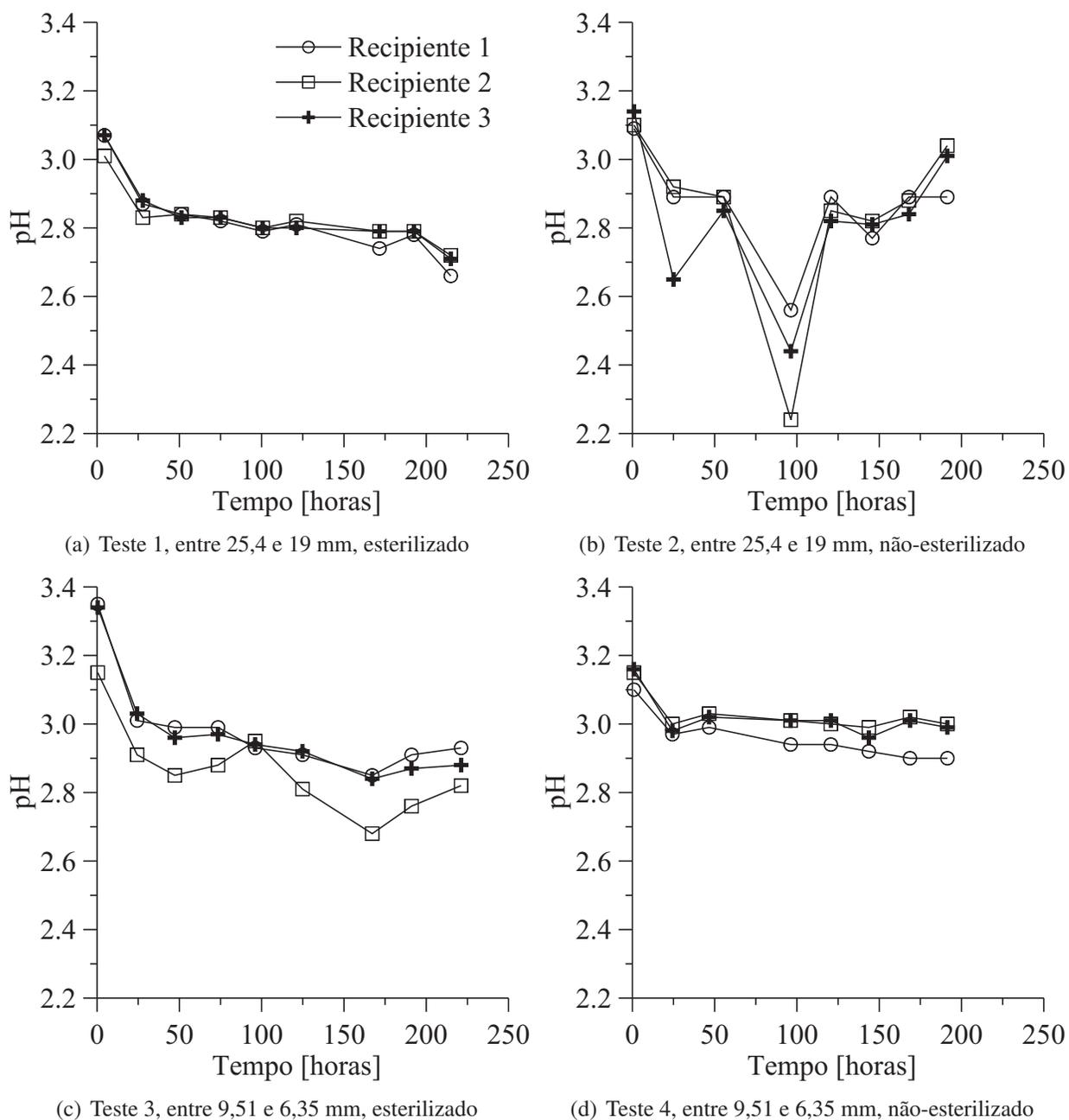
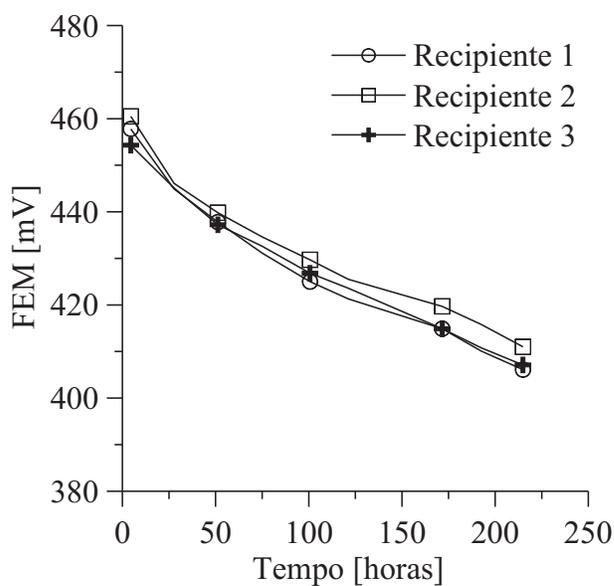


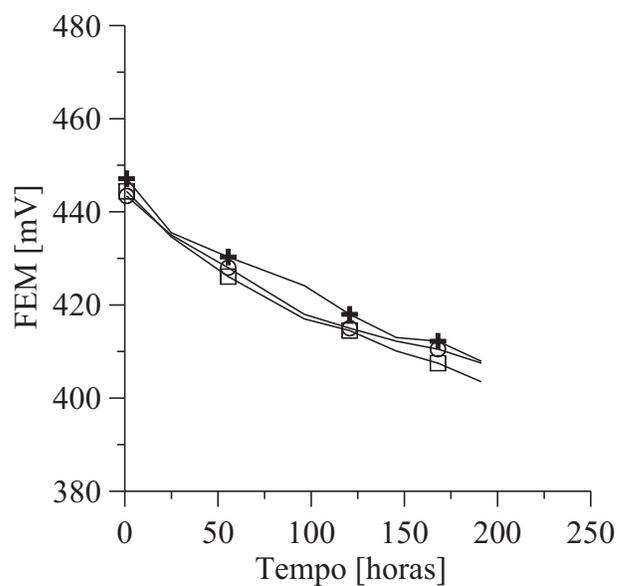
Figura 4.20: Variação do pH com o tempo.

A Figura 4.21 mostra que nos quatro testes o potencial de redução teve o mesmo comportamento. Todos os gráficos apresentam valores de potencial de redução com a mesma magnitude, além de comportamento decrescente do início até o final dos testes. Isto quer dizer que a intensidade das reações foi sempre decrescente, porém esse decréscimo não foi muito acentuado, já que

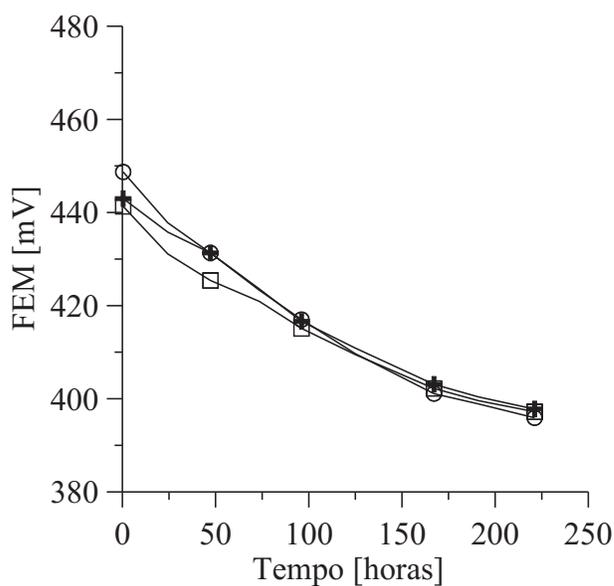
a diferença entre os valores máximo e mínimo foi da ordem de 40 a 60 mV, ou menos de 10% da magnitude. É interessante observar também que nos Testes 1 e 4 o potencial de redução partiu de um valor ligeiramente maior (460 mV) se comparado à partida dos valores nos Testes 2 e 3 (entre 400 e 450 mV).



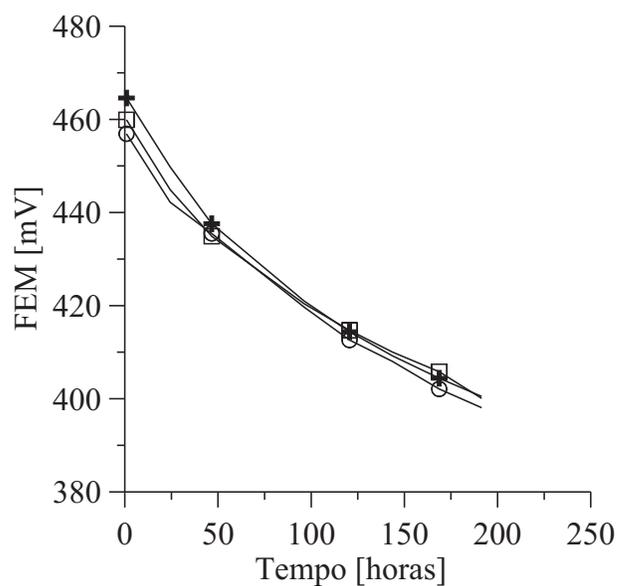
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



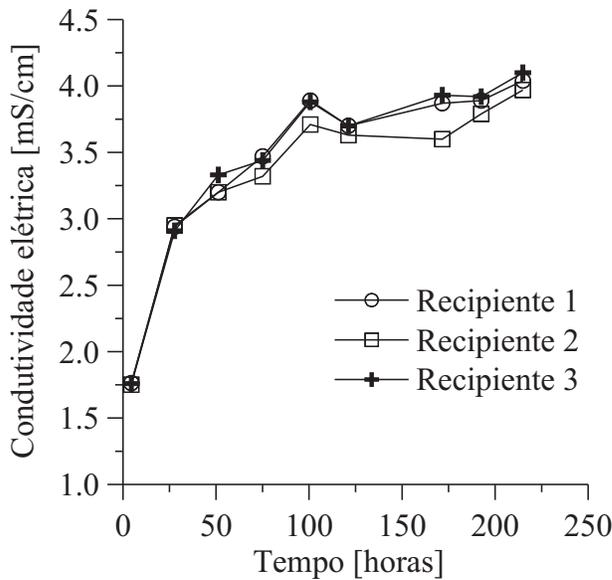
(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado



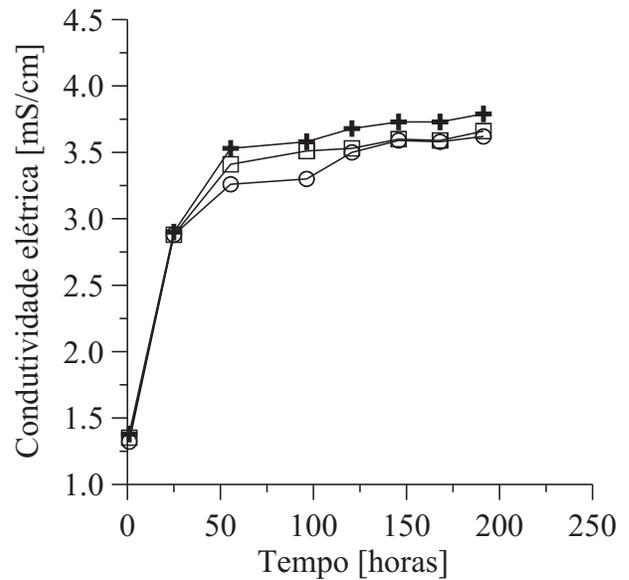
(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

Figura 4.21: Variação do potencial de redução com o tempo.

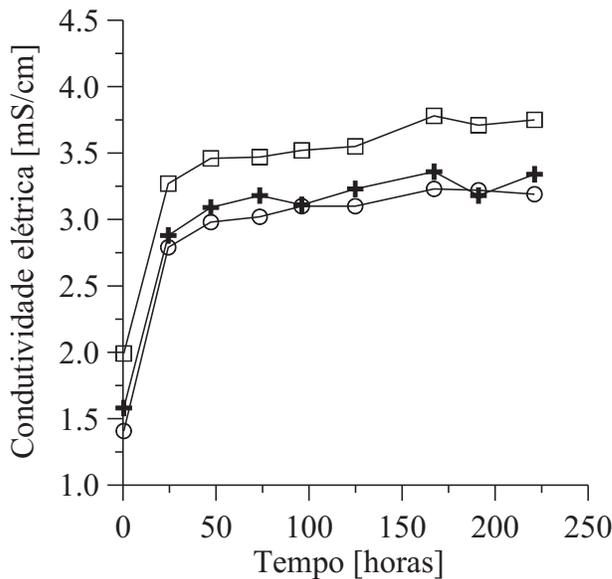
A Figura 4.22 mostra que nos quatro testes a condutividade elétrica da solução no interior dos três recipientes sofreu um aumento mais acentuado no início, seguido de um crescimento mais lento com tendência assintótica até o fim dos testes. O comportamento crescente era esperado, já que a solubilização de metais e outros compostos do material sólido disponibiliza íons na água, aumentando a quantidade de elétrons livres e, por consequência, a condutividade elétrica.



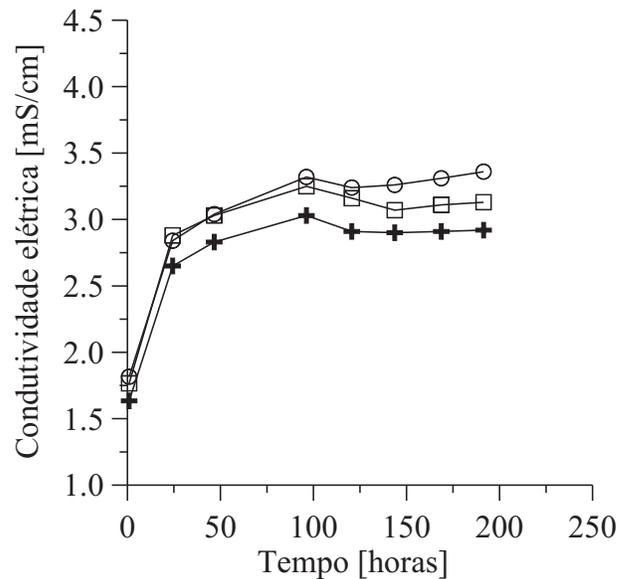
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado

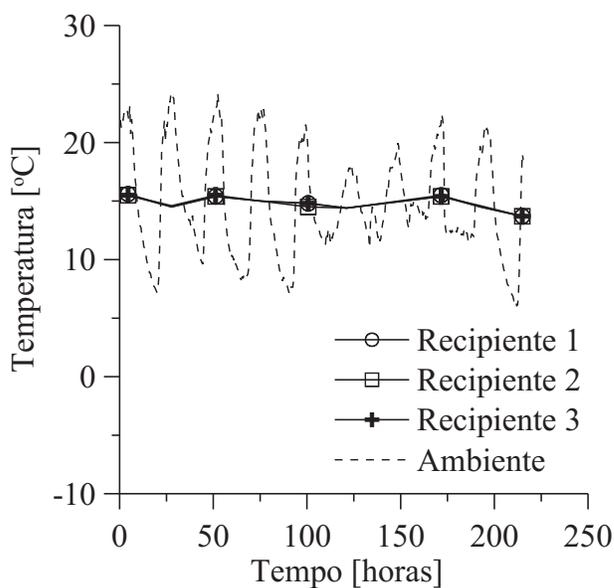


(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

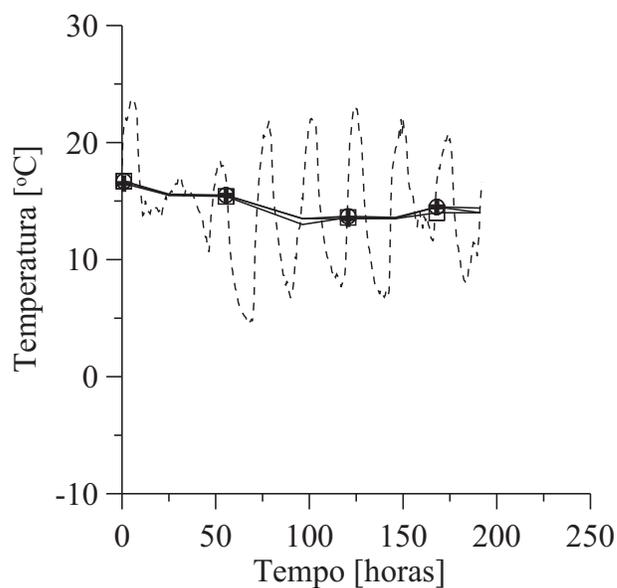


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

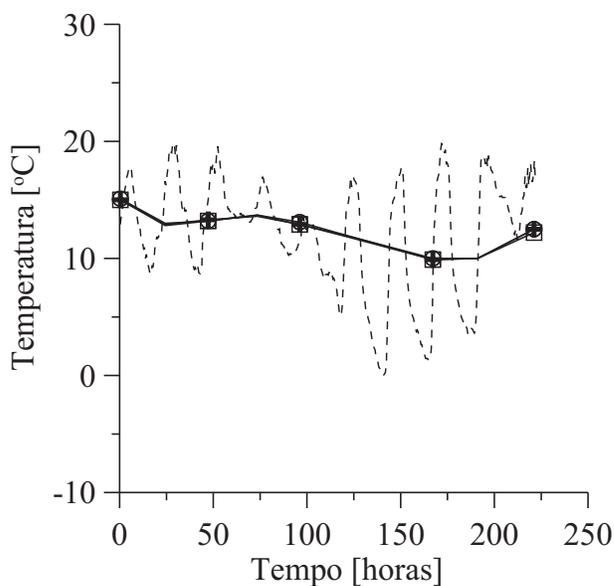
Figura 4.22: Variação da condutividade elétrica com o tempo.



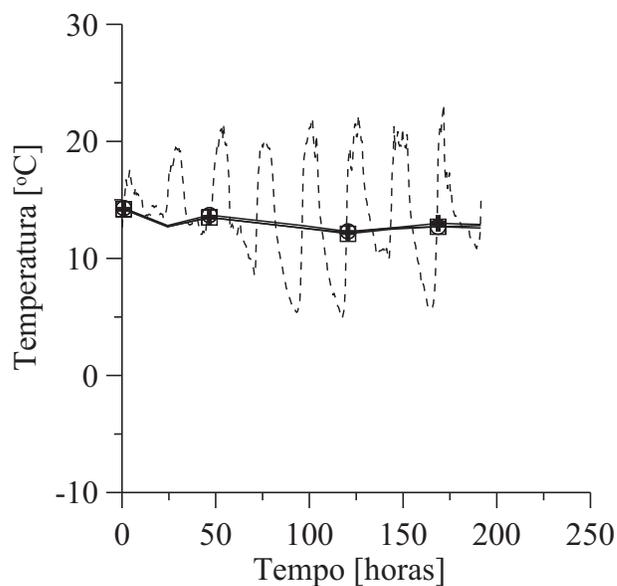
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado



(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

Figura 4.23: Variação da temperatura com o tempo.

A Figura 4.23 apresenta os valores da temperatura da solução no interior de cada recipiente, registrados ao longo dos testes. Nos gráficos, a linha tracejada apresenta a temperatura registrada pela estação meteorológica do LAPOC/CNEN. É possível dizer que a temperatura no interior dos recipientes variou em função da temperatura externa, porém de modo mais suave. Além disso

nota-se que a temperatura da solução teve um comportamento bastante semelhante tanto entre os recipientes de um mesmo teste, quanto entre os testes.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados das determinações químicas e radioquímicas no material sólido, antes e depois dos Testes 1, 2, 3 e 4. Conforme visto na *Segunda Montagem*, a expectativa era que ficasse clara a lixiviação de algumas espécies, através da diminuição dos valores obtidos nos três recipientes ao final dos testes, quando comparados com a amostra inicial tomada antes dos testes.

Para extrair o máximo de informações dos resultados, o mais interessante é analisar a Tabela 4.10 elemento por elemento. Começando pelo ferro, é possível dizer que todos os valores são compatíveis, sendo que no Teste 1 as concentrações foram ligeiramente maiores. Considerando as incertezas associadas, pode-se dizer que em todos os testes houve tendência de redução nas concentrações entre as amostras iniciais e finais. Observando o silício, houve uma grande diferença entre o Teste 1 e os demais, sendo que no Teste 1 as concentrações foram uma ordem de grandeza menores. Sobre o íon sulfato, pode-se dizer que as concentrações diferiram um pouco entre os testes, porém entre as amostras iniciais e finais a tendência geral foi de queda. Urânio e tório tiveram comportamentos semelhantes ao silício. No caso do urânio, os Testes 1 e 2 apresentaram concentrações compatíveis, porém muito maiores que as concentrações nos Testes 3 e 4, que foram compatíveis entre si. Para o tório, os Testes 1, 3 e 4 apresentaram concentrações compatíveis, ao contrário do Teste 2, que apresentou valores bem menores. Sobre rádio-226, rádio-228 e chumbo-210 pode-se dizer que nos quatro testes as concentrações de cada um destes radionuclídeos foram compatíveis entre si.

De um modo geral, salvo em alguns poucos casos, a Tabela 4.10 indica que houve uma tendência de redução nas concentrações entre as amostras sólidas iniciais e finais. Entretanto, quantificar precisamente essa redução é muito difícil, visto que as incertezas associadas às medidas são relativamente grandes em alguns casos. Por exemplo, fazendo-se a diferença entre as concentrações nas amostras iniciais e finais respectivas, em vários casos o resultado será negativo. Desta forma, fica claro que a metodologia utilizada não é útil para a determinação de um balanço de massa preciso.

Antes de discutir a associação entre as concentrações no sólido e no líquido e conforme já feito na seção anterior, é interessante fazer a comparação dos resultados apresentados na Tabela 4.1 (na página 56) com os resultados da Tabela 4.10. Novamente a expectativa é que os valores sejam compatíveis. Será possível fazer isso apenas para ferro, silício, urânio e tório.

Tomando os valores da Tabela 4.1 já convertidos para as mesmas unidades da Tabela 4.10 (ver como foi feita a conversão na página 86), temos:  $[Fe] = 1,88\%$ ;  $[Si] = 24,8\%$ ;  $[U] = 13127 \text{ Bq kg}^{-1}$

e  $[Th] = 394 \text{ Bq kg}^{-1}$ , onde os colchetes indicam concentração. Comparando esses valores com os da Tabela 4.10, é possível dizer que para ferro e silício (exceto para o Teste 1) os valores estão dentro da mesma faixa. Para urânio os valores da Tabela 4.10 estão uma ordem de grandeza abaixo e para tório os valores da Tabela 4.10 são aproximadamente a metade, exceto no caso do Teste 2, no qual as concentrações foram ainda menores. Novamente é importante lembrar que esta discrepância para urânio e tório está dentro do esperado, visto que convertendo as incertezas da Tabela 4.1 temos  $\pm 23375$  para urânio e  $\pm 365$  para tório. Considerando-se os intervalos de confiança, os valores das duas tabelas ficam compatíveis.

Tabela 4.10: Determinações nas amostras de sólido, antes e depois dos testes.

	Espécie	Unidade	Amostra Inicial	Amostras Finais		
				Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Fe	%	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,5	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,1
	Si	%	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,3	3,4 ± 0,7	3,4 ± 0,2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	7,6 ± 0,7	6,1 ± 0,6	3,8 ± 0,8	3,5 ± 0,7
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	2769 ± 279	3320 ± 453	1981 ± 198	3254 ± 326
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	192 ± 25	168 ± 17	209 ± 20	233 ± 23
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	3551 ± 295	2985 ± 266	2480 ± 204	3019 ± 266
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	230 ± 33	193 ± 21	264 ± 24	237 ± 25
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	3000 ± 260	2086 ± 163	1900 ± 162	2049 ± 174
Teste 2	Fe	%	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2
	Si	%	26 ± 3	26 ± 3	23 ± 2	25 ± 2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	2,6 ± 0,5	2,6 ± 0,5	2,5 ± 0,5	2,2 ± 0,4
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	3322 ± 166	3476 ± 174	3126 ± 156	2396 ± 120
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	13 ± 2	14 ± 1	14 ± 1	24 ± 2
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	3412 ± 329	3119 ± 310	2752 ± 260	2788 ± 267
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	206 ± 19	186 ± 17	211 ± 10	200 ± 12
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	2683 ± 209	2372 ± 194	2220 ± 178	2150 ± 166
Teste 3	Fe	%	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	Si	%	24 ± 2	25 ± 1	25 ± 3	25 ± 1
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	3,7 ± 0,7	4,7 ± 0,9	4,2 ± 0,8	2,4 ± 0,5
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	545 ± 47	513 ± 88	500 ± 120	568 ± 27
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	155 ± 13	166 ± 16	205 ± 7	145 ± 10
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	3168 ± 253	2859 ± 283	3024 ± 303	3143 ± 308
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	192 ± 17	192 ± 14	188 ± 20	191 ± 18
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	1929 ± 132	2327 ± 197	2510 ± 192	2566 ± 185
Teste 4	Fe	%	1,7 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1
	Si	%	27,1 ± 0,6	26,6 ± 0,7	22,6 ± 0,5	22 ± 1
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	4,6 ± 0,9	3,7 ± 0,7	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,4
	U	Bq kg <sup>-1</sup>	647 ± 29	398 ± 34	388 ± 31	457 ± 20
	Th	Bq kg <sup>-1</sup>	169 ± 18	126 ± 7	170 ± 8	178 ± 11
	Ra-226	Bq kg <sup>-1</sup>	3122 ± 293	3095 ± 267	3368 ± 326	3210 ± 300
	Ra-228	Bq kg <sup>-1</sup>	173 ± 17	173 ± 17	175 ± 22	186 ± 19
	Pb-210	Bq kg <sup>-1</sup>	2516 ± 205	2447 ± 222	2478 ± 178	2497 ± 203

A Tabela 4.11 apresenta os resultados das análises radioquímicas das soluções remanescentes após cada teste. Pode ser observado que o rádio-228 não foi dissolvido durante os Testes 1 e 3, sendo que nos Testes 2 e 4 nem todos os recipientes apresentaram concentrações acima do limite de detecção. Por outro lado, rádio-226 e chumbo-210 foram solubilizados. Conforme já visto na análise da Tabela 4.10, não foi possível identificar uma diferença nítida entre os testes com granulometrias diferentes. Isto porque, apesar do fato de os Testes 3 e 4 terem sido executados usando-se amostras com tamanho de partícula menor e portanto com mais área de contato para a reação de oxidação, as concentrações dos contaminantes na água nem sempre foram as maiores.

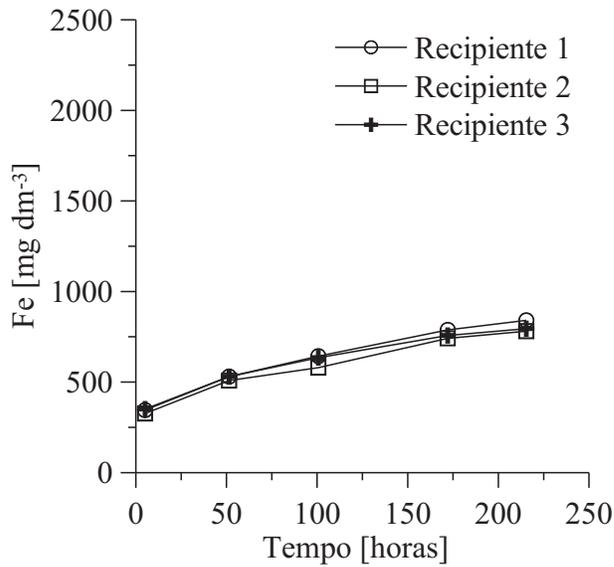
Tabela 4.11: Determinações radioquímicas na água após o experimento.

	Espécie	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	3,6 ± 0,7	2,3 ± 0,3	3,1 ± 0,4
Teste 2	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	2,0 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,9 ± 0,4
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	1,5 ± 0,4	1,6 ± 0,4	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	3,7 ± 0,6	2,8 ± 0,3	3,2 ± 0,3
Teste 3	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	2,1 ± 0,2	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,2
Teste 4	Ra-226	Bq dm <sup>-3</sup>	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,7 ± 0,2
	Ra-228	Bq dm <sup>-3</sup>	1,5 ± 0,5	< 0,02	< 0,02
	Pb-210	Bq dm <sup>-3</sup>	1,9 ± 0,2	2,8 ± 0,4	3,7 ± 0,4

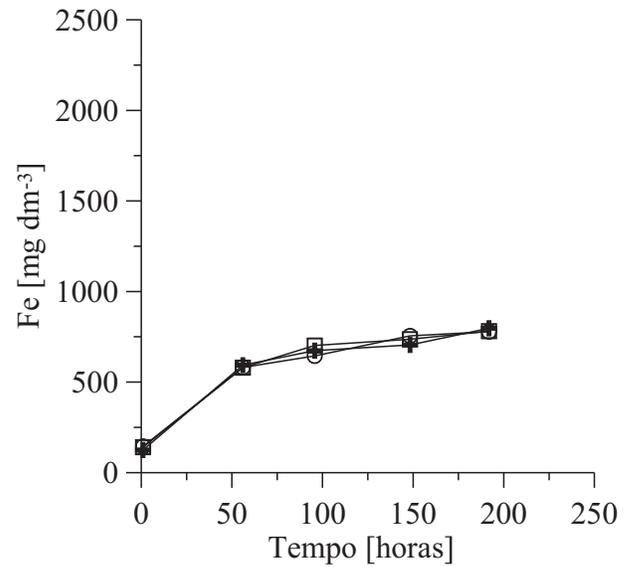
As Figuras 4.24 a 4.30 apresentam os resultados das análises químicas das amostras das soluções coletadas dos três recipientes durante os quatro testes. São apresentados os resultados para ferro (Fe), íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>), íon férrico (Fe<sup>3+</sup>), silício (Si), íon sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), urânio (U) e tório (Th). Para cada uma destas figuras, os gráficos (a), (b), (c) e (d) foram plotados com a mesma escala para facilitar a comparação dos valores.

A Figura 4.24 mostra que o comportamento da concentração do ferro ao longo dos quatro testes foi o mesmo, com um crescimento mais acentuado nas primeiras 50 horas, seguido de um

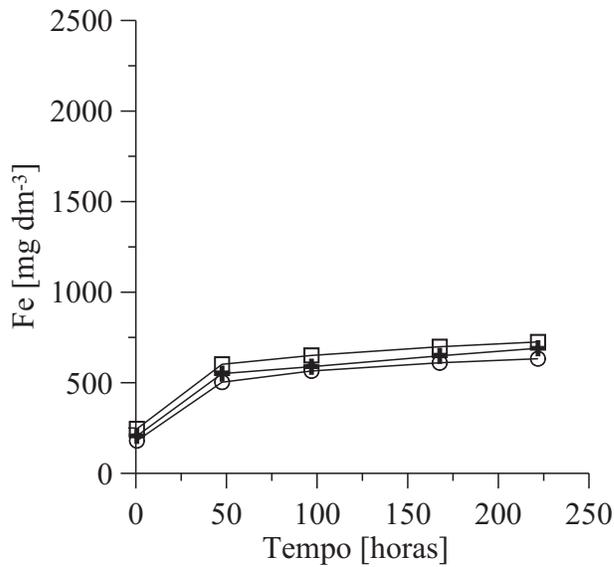
crescimento mais suave até o fim de cada teste. Inclusive as magnitudes das concentrações foram as mesmas nos Testes 1, 2 e 3, sendo razoavelmente maiores no Teste 4.



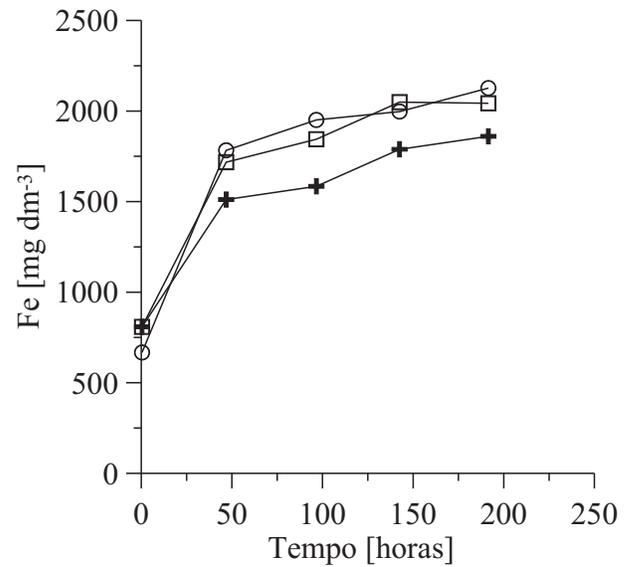
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado

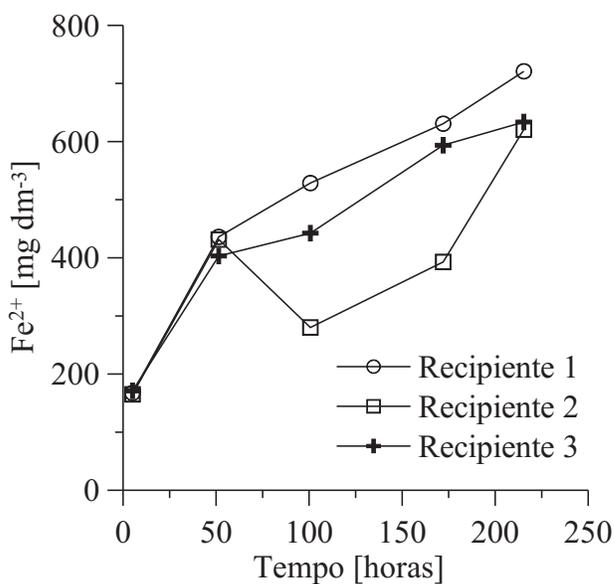


(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

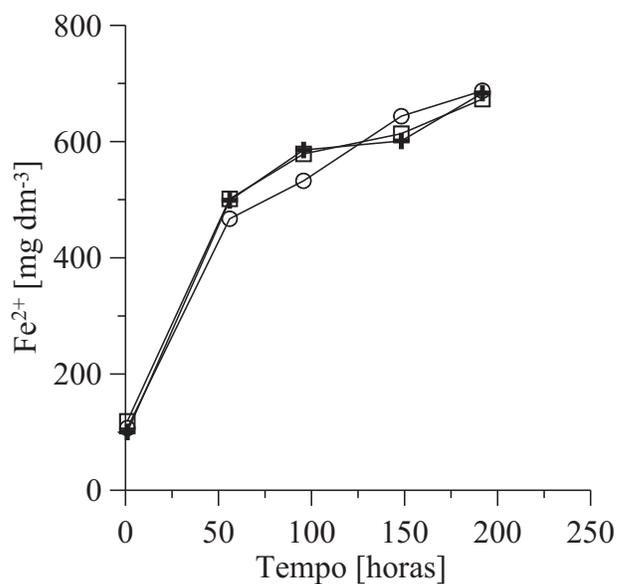


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

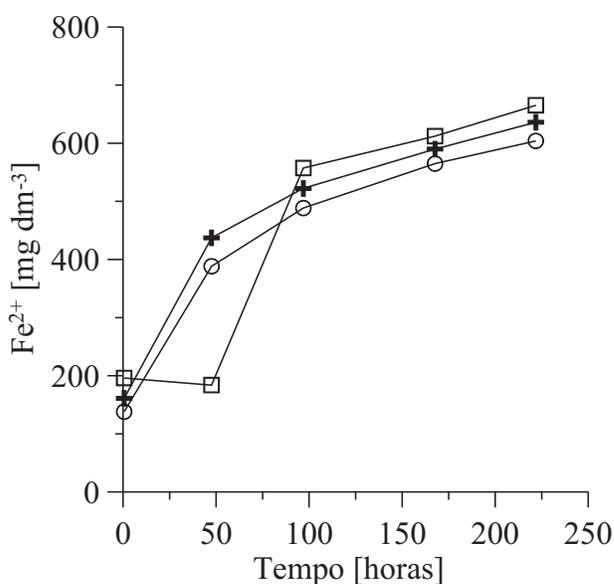
Figura 4.24: Concentração de ferro (Fe) nas amostras de água.



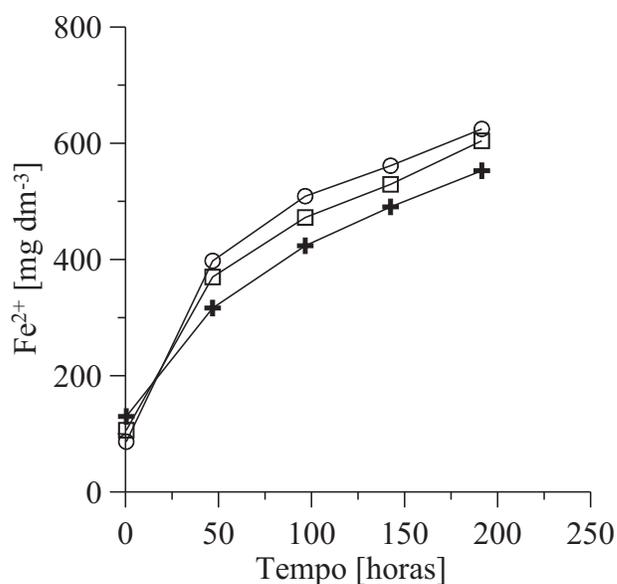
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

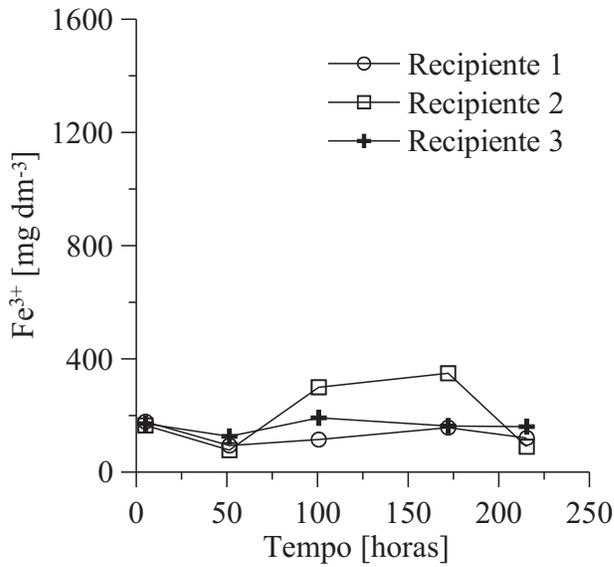


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

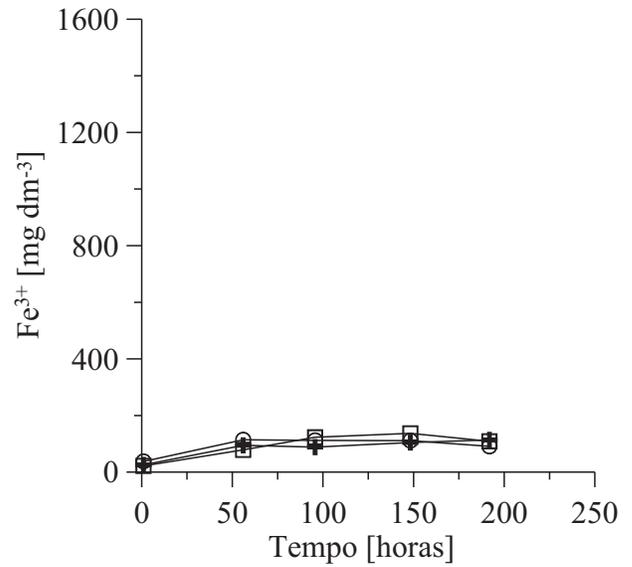
Figura 4.25: Concentração de íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nas amostras de água.

Na Figura 4.25, observa-se que o comportamento da concentração do íon ferroso ao longo dos testes foi exatamente igual, à exceção do Recipiente 2 no Teste 1 que sofreu uma redução momentânea na concentração entre 50 e 100 horas. Relembrando que a concentração do íon férrico é a diferença entre a concentração do ferro total e do íon ferroso, a Figura 4.26 mostra um comportamento geral bastante semelhante ao da Figura 4.24, com o Teste 4 apresentando concentrações

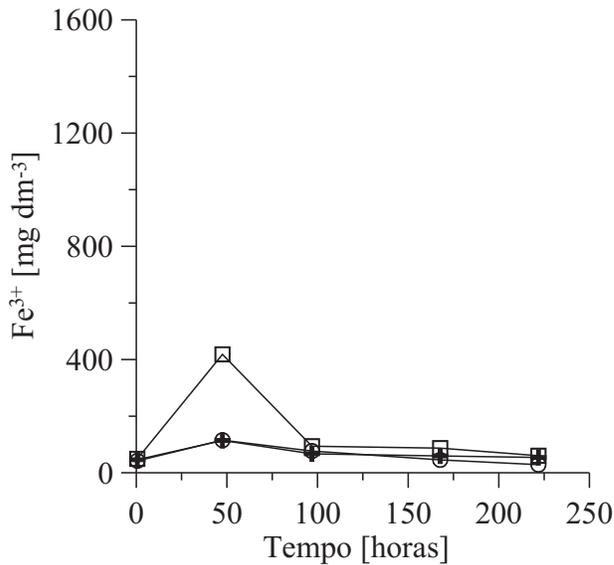
bem mais elevadas que os demais.



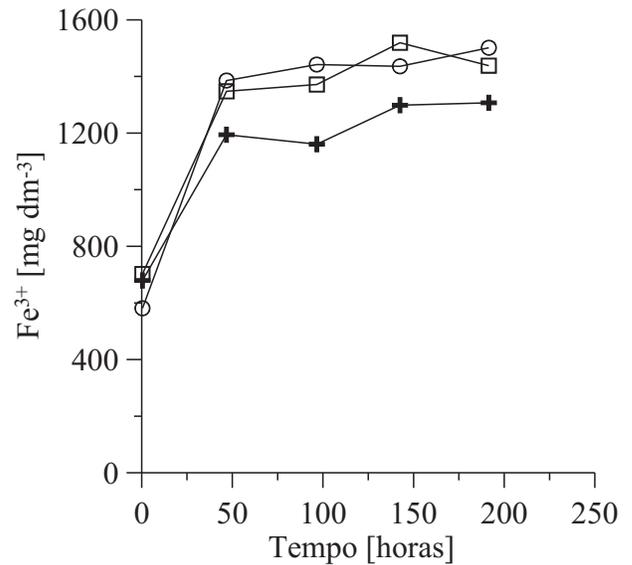
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

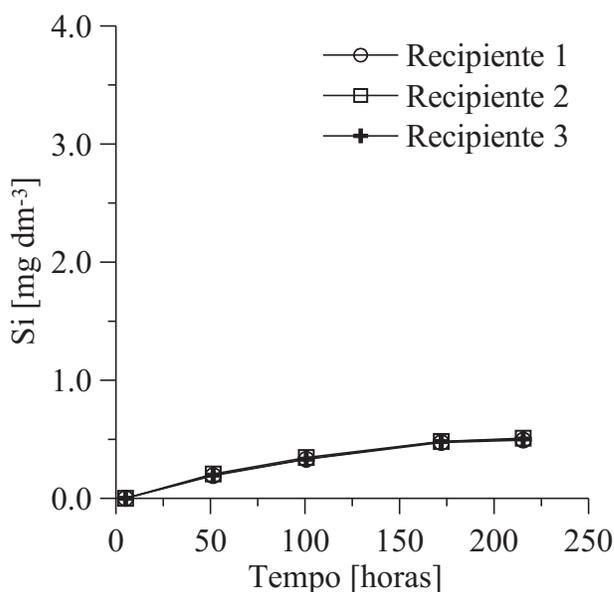


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

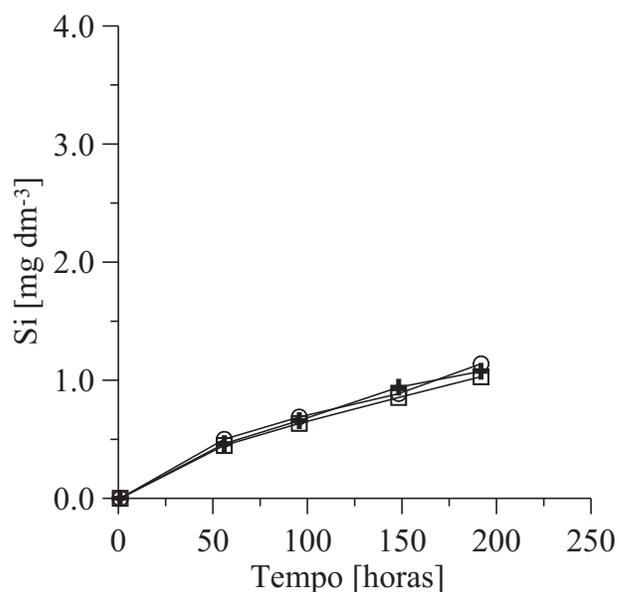
Figura 4.26: Concentração de íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) nas amostras de água.

A Figura 4.27 mostra que o comportamento da concentração do silício ao longo dos quatro testes foi de crescimento contínuo, porém com características diferentes entre si. No Teste 1 o crescimento foi mais suave, sendo que observando os Testes 2, 4 e 3, nesta ordem, verifica-se

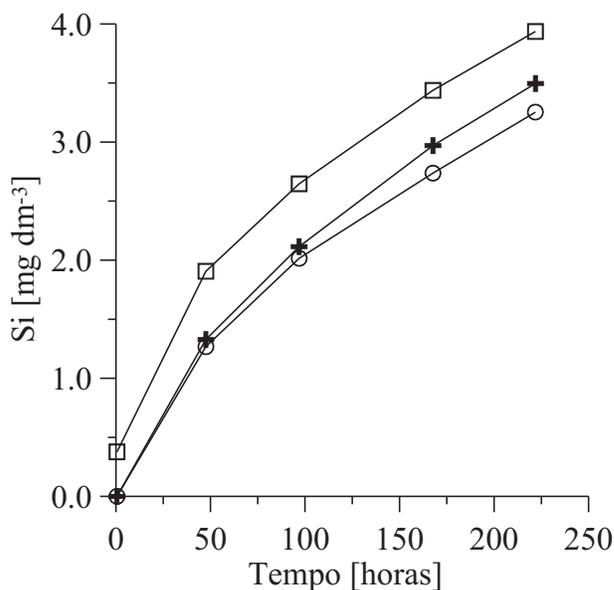
padrões de crescimento cada vez mais acentuados. Apesar das magnitudes dos quatro valores máximos estarem dentro da mesma ordem de grandeza, observa-se uma diferença de mais de quatro vezes entre o valor máximo do Teste 3 e o valor máximo do Teste 1.



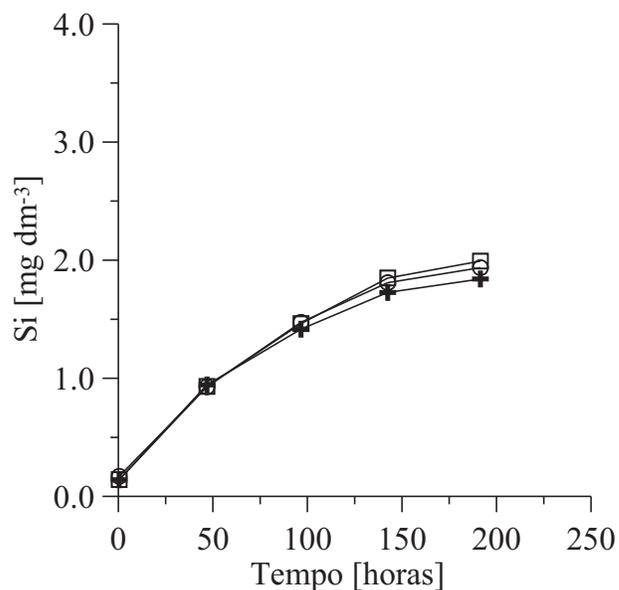
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado

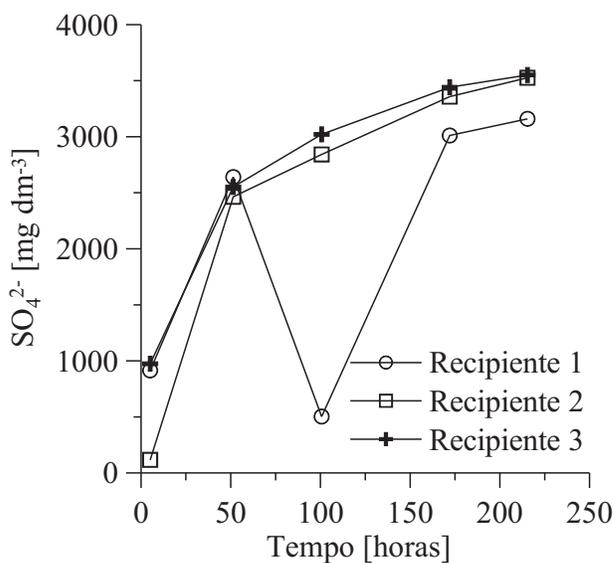


(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

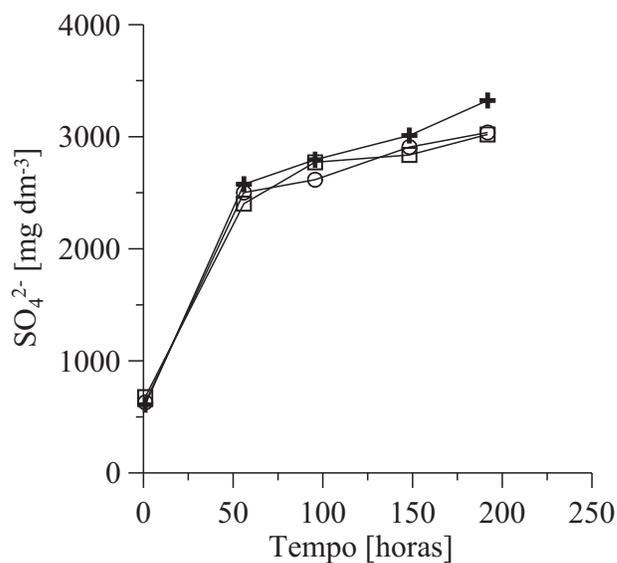


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

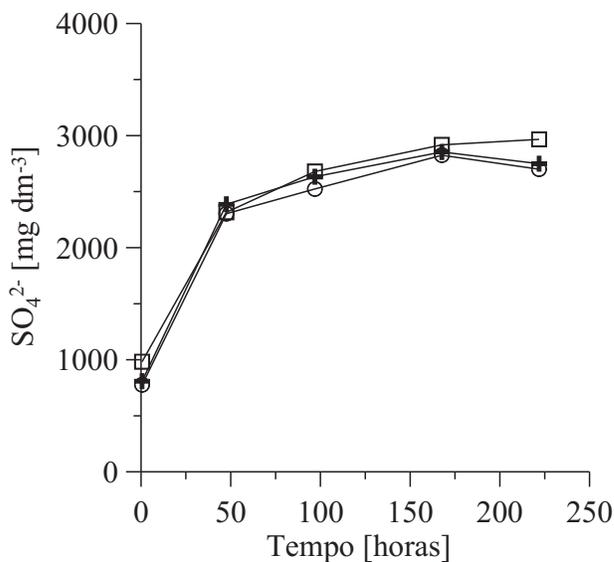
Figura 4.27: Concentração de silício (Si) nas amostras de água.



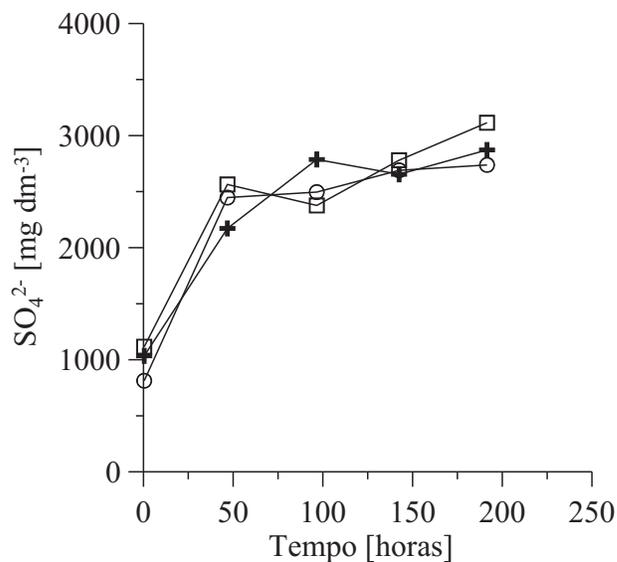
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

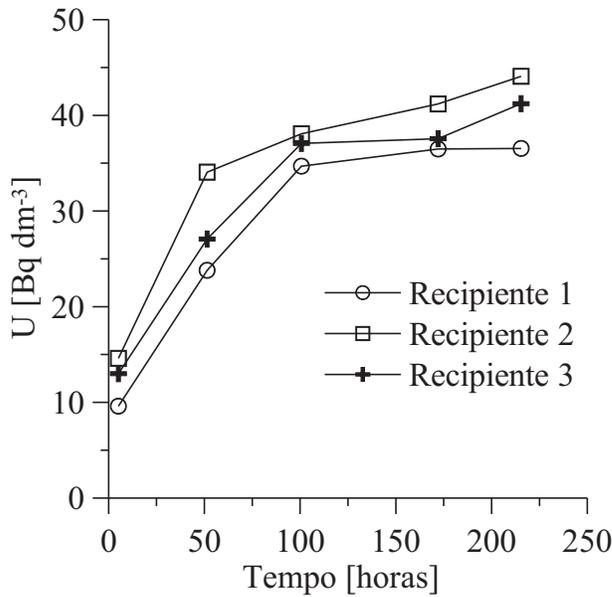


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

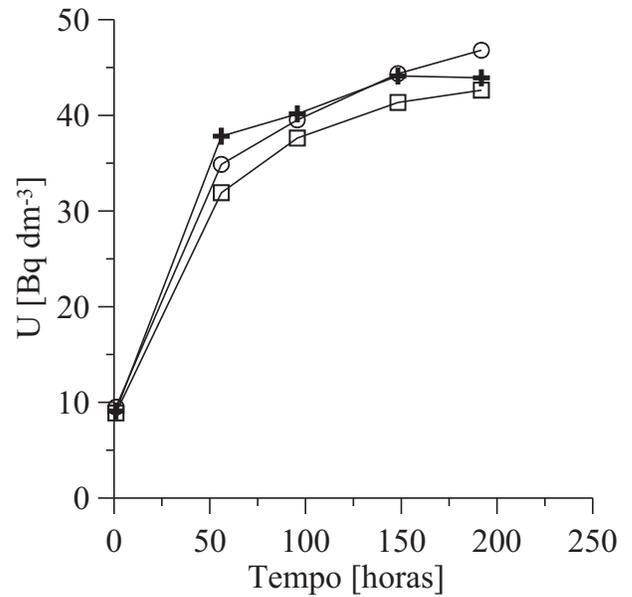
Figura 4.28: Concentração de íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas amostras de água.

A Figura 4.28 mostra um comportamento geral muito parecido em todos os testes para as concentrações do íon sulfato, inclusive com as magnitudes compatíveis. Nota-se ainda uma queda brusca na concentração do Recipiente 1 no Teste 1 entre 50 e 100 horas. Na verdade, esta queda na concentração deve-se unicamente ao resultado da terceira amostragem (ao redor de 100 horas), o que pode indicar que tenha havido algum problema isolado nesta análise.

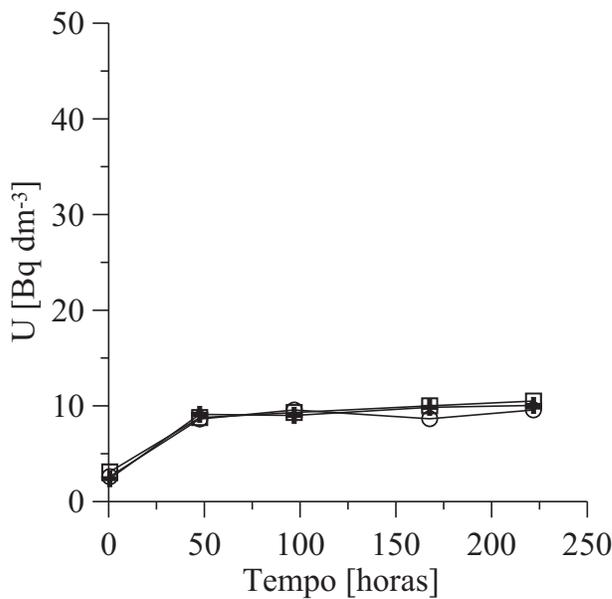
A Figura 4.29 mostra um comportamento crescente muito parecido para a concentração de urânio em todos os testes, sendo que no Teste 3 a magnitude foi muito menor que nos demais.



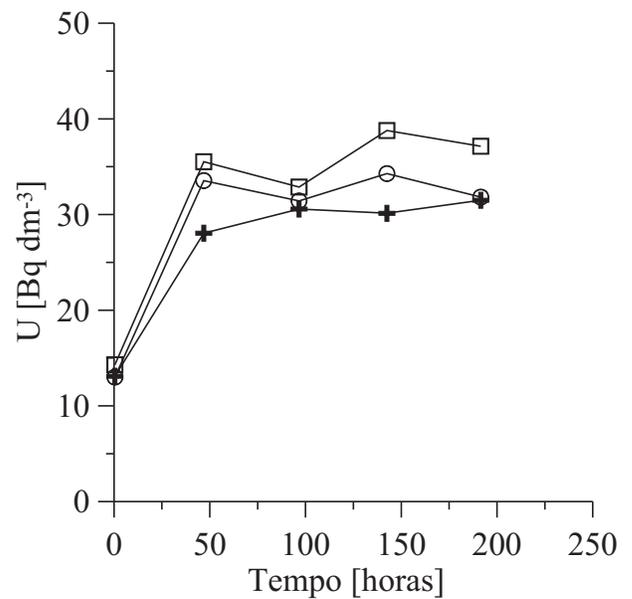
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado

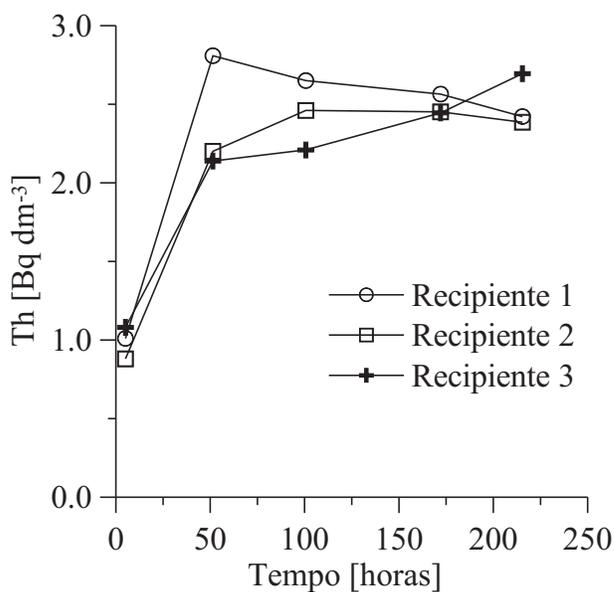


(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado

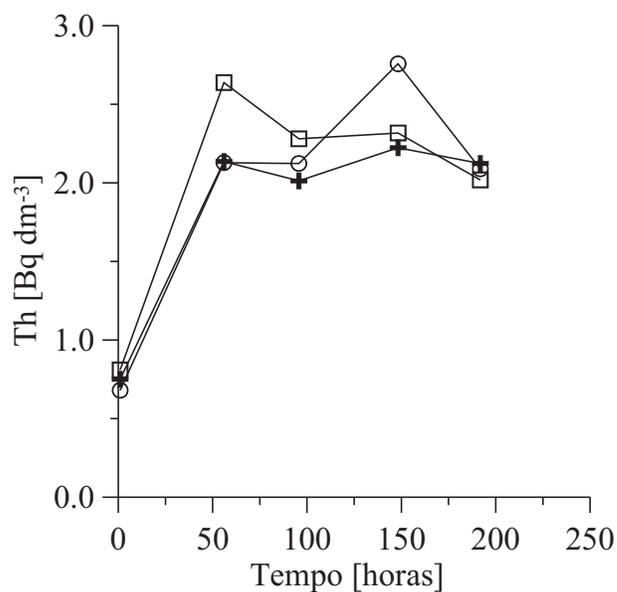


(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

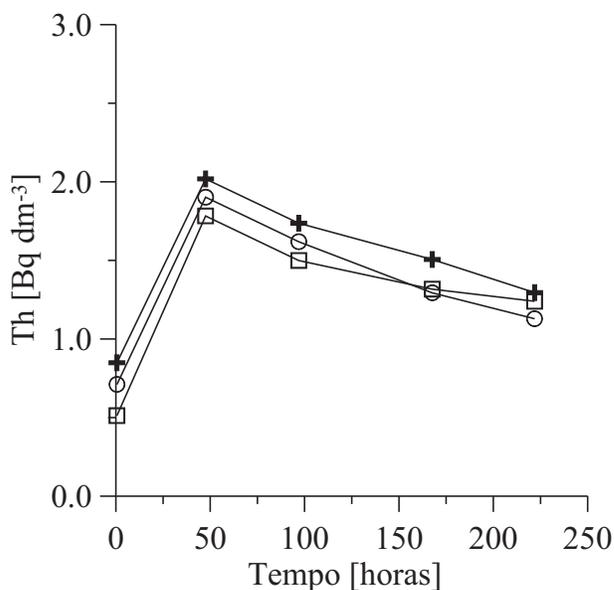
Figura 4.29: Concentração de urânio total (U) nas amostras de água.



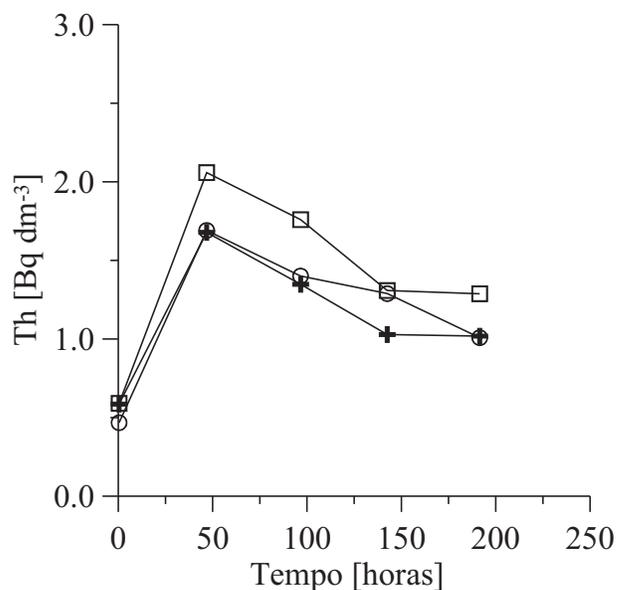
(a) Teste 1, entre 25,4 e 19 mm, esterilizado



(b) Teste 2, entre 25,4 e 19 mm, não-esterilizado



(c) Teste 3, entre 9,51 e 6,35 mm, esterilizado



(d) Teste 4, entre 9,51 e 6,35 mm, não-esterilizado

Figura 4.30: Concentração de tório total (Th) nas amostras de água.

Por fim, a Figura 4.30 mostra dois padrões de comportamento diferentes para a concentração de tório. Nos Testes 1 e 2 (Figuras 4.30a e b), os três recipientes apresentaram um rápido crescimento de tório até em torno das 50 horas, seguido de tendências diferentes. No Teste 1, os Recipientes 1 e 2 apresentaram decréscimo enquanto o Recipiente 3 continuou com tendência de

crescimento, porém mais lento se comparado ao início do teste. No Teste 2, os Recipientes 1 e 3 apresentaram um comportamento oscilatório, enquanto o Recipiente 2 apresentou um decréscimo leve. Com respeito aos Testes 3 e 4 (Figuras 4.30c e d), houve um crescimento moderado nas primeiras 50 horas, seguido de um decréscimo constante porém menos acentuado que o crescimento anterior.

Comparando as Figuras 4.29 e 4.30, e observando os eixos das ordenadas, é possível dizer que o urânio (com concentração máxima de quase  $50 \text{ Bq dm}^{-3}$ ) é mais facilmente solubilizado que o tório (com concentração máxima de menos de  $3 \text{ Bq dm}^{-3}$ ). Comparando agora a Figura 4.30 com a Tabela 4.11 (na página 105), pode-se concluir que tório, rádio-226, rádio-228 (em alguns casos) e chumbo-210 são solubilizados com a mesma intensidade.

É interessante fazer o mesmo tipo de comparação de magnitudes com as Figuras 4.24, 4.27 e 4.28, nas páginas 106, 109 e 110, respectivamente. A Figura 4.24 mostra que o ferro teve concentrações máximas ao redor de  $750 \text{ mg dm}^{-3}$  nos Testes 1, 2 e 3, e uma concentração máxima atípica – porém na mesma ordem de grandeza – de  $2000 \text{ mg dm}^{-3}$  no Teste 4. A Figura 4.27 mostra que o silício teve aumento de concentração cada vez mais acentuado quando observa-se os Testes 1, 2, 4 e 3, nesta ordem, sendo que o máximo encontrado foi de quase  $4 \text{ mg dm}^{-3}$  no Recipiente 2 do Teste 3. Já a Figura 4.28 mostra que o íon sulfato teve máximos muito próximos, ficando ao redor de  $3000$  a  $3500 \text{ mg dm}^{-3}$  nos quatro testes. A princípio, esses resultados mostram que o íon sulfato é produzido em grande quantidade na reação de oxidação, atingindo as maiores concentrações dentre as espécies estudadas. Este é seguido (ainda na mesma ordem de grandeza) pelo ferro, solubilizado diretamente na oxidação da pirita. E por último, com concentrações três ordens de grandeza menores, está o silício. As concentrações dos íons ferroso e férrico não foram consideradas já que ambas somadas resultam na concentração do ferro.

Além de comparar as magnitudes das concentrações dos diversos íons e elementos encontrados na solução ao longo dos testes, é preciso agora comparar as concentrações encontradas no líquido com as concentrações encontradas no material sólido antes e depois dos testes, conforme já dito anteriormente. A expectativa é que uma concentração elevada de um determinado elemento na água seja acompanhada por uma redução na concentração do sólido entre o início e o fim do teste.

Sendo assim, observando a Tabela 4.10 (na página 104) e as Figuras 4.24 a 4.30 (nas páginas 106 a 112), é possível tecer alguns comentários. Todavia, note-se que esse exercício de comparação pode ser feito apenas para ferro, silício, íon sulfato, urânio e tório. No caso do rádio-226, rádio-228 e chumbo-210, deve-se comparar a Tabela 4.10 (sólido) com a Tabela 4.11 (líquido, na página 105).

Observe-se que as concentrações no sólido e no líquido puderam ser comparadas diretamente visto que a proporção sólido-líquido utilizada foi de 5 kg de sólido para 5 dm<sup>3</sup> de água, ou seja, relação um para um.

Tomando como exemplo o ferro, nos comentários sobre a Tabela 4.10 (tabela na página 104 e comentários na página 102) foi dito que todas as concentrações encontradas no sólido antes e depois dos testes foram compatíveis, sendo que no Teste 1 as concentrações foram ligeiramente maiores. Tomando como exemplo o Teste 1, uma leitura mais detalhada da Tabela 4.10 (porém a princípio ignorando a incerteza) informa que não houve lixiviação de ferro no Recipiente 1 e que nos Recipientes 2 e 3 houve lixiviação de 2000 e 3000 mg kg<sup>-1</sup> (já multiplicando-se por 10000, que é a conversão de % para mg kg<sup>-1</sup>) respectivamente. Entretanto, analisando a Figura 4.24a, não só esta diferença entre os três recipientes deixa de existir, como também a concentração final não é a mesma obtida pela Tabela 4.10. Na verdade, a Figura 4.24a mostra uma concentração final praticamente idêntica para todos os recipientes, com valor um pouco maior que 750 mg dm<sup>-3</sup>. Essa discrepância corrobora com a conclusão de que as incertezas das medidas apresentadas na Tabela 4.10 são relativamente grandes, dificultando muito um balanço de massa mais preciso.

A Tabela 4.12 apresenta a massa (no caso das espécies estáveis) ou atividade (no caso dos radionuclídeos) total solubilizada no final dos testes. Esses valores são obtidos multiplicando-se as concentrações finais encontradas no líquido pelo volume total de água em cada recipiente. Observe-se que os resultados das multiplicações foram inseridos na tabela com todos os algarismos para evitar erros de arredondamento que poderiam ser propagados para as duas tabelas que serão apresentadas a seguir. Com respeito às espécies estáveis, a Tabela 4.12 mostra que o íon sulfato é o que se encontra mais dissolvido em todos os recipientes e em todos os testes, seguido pelo ferro e pelo silício. É interessante notar que houve uma solubilização aproximadamente três vezes maior do ferro no Teste 4 se comparado aos demais testes. Com respeito aos radionuclídeos, é possível dizer que o urânio foi dissolvido em maior quantidade, seguido por tório e chumbo-210 com quantidades sempre compatíveis e depois por rádio-226. Os valores inexistentes para rádio-228 são fruto dos resultados apresentados na Tabela 4.11 (na página 105), que tiveram concentração abaixo do limite de detecção do equipamento.

A Tabela 4.13 apresenta a taxa de solubilização das espécies em cada teste. Estas taxas foram calculadas dividindo-se as massas ou atividades totais solubilizadas pelo tempo total de cada teste, lembrando que esses tempos foram de 215,4 horas para o Teste 1, 191,8 horas para o Teste 2, 221,8 horas para o Teste 3 e 191,5 horas para o Teste 4. É importante observar que as taxas são médias, já que consideram apenas a última concentração acumulada obtida. Observando as Figuras 4.24 a 4.30 (nas páginas 106 a 112), essas taxas calculadas representam uma reta ligando a origem dos

eixos ao último ponto de cada curva. A taxa real num dado instante de tempo seria dada pela inclinação da reta tangente à curva naquele ponto. De qualquer forma, as taxas apresentadas na Tabela 4.13 são úteis para que se tenha a ordem de grandeza da velocidade com que as diferentes espécies são solubilizadas. Os resultados indicam que o íon sulfato é a espécie solubilizada mais rapidamente com taxas entre 60 e 80 mg h<sup>-1</sup>. Em seguida está o ferro, que foi solubilizado com taxas de 15 a 20 mg h<sup>-1</sup> nos Testes 1, 2 e 3, e ao redor de 50 mg h<sup>-1</sup> no Teste 4. Por último, tanto o silício quanto os isótopos radioativos foram solubilizados com taxas significativamente menores.

A Tabela 4.14 apresenta o percentual de solubilização de cada espécie considerada. Os valores foram calculados dividindo-se a massa ou atividade total solubilizada pela concentração obtida na amostra inicial multiplicada pela massa total de material utilizada em cada teste. Em outras palavras, os valores apresentados na Tabela 4.14 indicam o quanto um elemento foi solubilizado com respeito à quantidade disponível antes do teste. Nos três recipientes do Teste 1, mais de 4% do íon sulfato disponível foi solubilizado e mais de 3% do ferro foi solubilizado. No Teste 2, foram solubilizados ao redor de 16% do tório, 12% do íon sulfato e 5% do ferro. No Teste 3, foram solubilizados ao redor de 7,5% do íon sulfato e 5% do ferro. No Teste 4, foram solubilizados ao redor de 11% do ferro, 6% do íon sulfato e 5% do urânio. As demais espécies não citadas foram solubilizadas em quantidades bem menores. É interessante observar que o alto percentual de solubilização de tório no Teste 2 se deve à baixa concentração deste isótopo nas amostras iniciais (conforme pode ser visto na Tabela 4.10 na página 104), visto que as atividades totais solubilizadas foram compatíveis entre os testes.

Tabela 4.12: Massa ou atividade total solubilizada.

	Espécie	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Fe	mg	4204,4	3905,4	3974,1
	Si	mg	2,5	2,5	2,5
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg	15799,8	17631,1	17757,1
	U	Bq	182,7	220,4	206,1
	Th	Bq	12,1	11,9	13,5
	Ra-226	Bq	7,5	7,0	8,0
	Ra-228	Bq	-	-	-
	Pb-210	Bq	18,0	11,5	15,5
Teste 2	Fe	mg	3891,7	3905,1	3984,8
	Si	mg	5,7	5,1	5,4
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg	15190,4	15101,6	16614,8
	U	Bq	234,0	213,2	219,6
	Th	Bq	10,4	10,1	10,6
	Ra-226	Bq	10,0	8,0	9,5
	Ra-228	Bq	7,5	8,0	-
	Pb-210	Bq	18,5	14,0	16,0
Teste 3	Fe	mg	3162,1	3625,8	3452,6
	Si	mg	16,3	19,7	17,5
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg	13503,3	14834,2	13744,6
	U	Bq	47,9	52,6	50,2
	Th	Bq	5,6	6,2	6,5
	Ra-226	Bq	11,0	7,5	8,0
	Ra-228	Bq	-	-	-
	Pb-210	Bq	10,5	17,0	8,5
Teste 4	Fe	mg	10633,1	10212,4	9302,1
	Si	mg	9,7	10,0	9,2
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg	13690,9	15575,0	14362,3
	U	Bq	159,1	185,7	157,4
	Th	Bq	5,0	6,4	5,1
	Ra-226	Bq	11,0	10,5	13,5
	Ra-228	Bq	7,5	-	-
	Pb-210	Bq	9,5	14,0	18,5

Tabela 4.13: Taxa de solubilização.

	Espécie	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Fe	mg h <sup>-1</sup>	19,52	18,13	18,45
	Si	mg h <sup>-1</sup>	0,01	0,01	0,01
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg h <sup>-1</sup>	73,35	81,85	82,44
	U	Bq h <sup>-1</sup>	0,85	1,02	0,96
	Th	Bq h <sup>-1</sup>	0,06	0,06	0,06
	Ra-226	Bq h <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,04
	Ra-228	Bq h <sup>-1</sup>	-	-	-
	Pb-210	Bq h <sup>-1</sup>	0,08	0,05	0,07
Teste 2	Fe	mg h <sup>-1</sup>	20,29	20,36	20,78
	Si	mg h <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,03
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg h <sup>-1</sup>	79,20	78,74	86,63
	U	Bq h <sup>-1</sup>	1,22	1,11	1,14
	Th	Bq h <sup>-1</sup>	0,05	0,05	0,06
	Ra-226	Bq h <sup>-1</sup>	0,05	0,04	0,05
	Ra-228	Bq h <sup>-1</sup>	0,04	0,04	-
	Pb-210	Bq h <sup>-1</sup>	0,10	0,07	0,08
Teste 3	Fe	mg h <sup>-1</sup>	14,26	16,35	15,57
	Si	mg h <sup>-1</sup>	0,07	0,09	0,08
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg h <sup>-1</sup>	60,88	66,88	61,97
	U	Bq h <sup>-1</sup>	0,22	0,24	0,23
	Th	Bq h <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,03
	Ra-226	Bq h <sup>-1</sup>	0,05	0,03	0,04
	Ra-228	Bq h <sup>-1</sup>	-	-	-
	Pb-210	Bq h <sup>-1</sup>	0,05	0,08	0,04
Teste 4	Fe	mg h <sup>-1</sup>	55,53	53,33	48,57
	Si	mg h <sup>-1</sup>	0,05	0,05	0,05
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg h <sup>-1</sup>	71,49	81,33	75,00
	U	Bq h <sup>-1</sup>	0,83	0,97	0,82
	Th	Bq h <sup>-1</sup>	0,03	0,03	0,03
	Ra-226	Bq h <sup>-1</sup>	0,06	0,05	0,07
	Ra-228	Bq h <sup>-1</sup>	0,04	-	-
	Pb-210	Bq h <sup>-1</sup>	0,05	0,07	0,10

Tabela 4.14: Percentual de solubilização.

	Espécie	Unidade	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Teste 1	Fe	%	3,66	3,40	3,46
	Si	%	0,002	0,002	0,002
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	4,16	4,64	4,67
	U	%	1,32	1,59	1,49
	Th	%	1,26	1,24	1,40
	Ra-226	%	0,04	0,04	0,05
	Ra-228	%	-	-	-
	Pb-210	%	0,12	0,08	0,10
Teste 2	Fe	%	5,19	5,21	5,31
	Si	%	0,0004	0,0004	0,0004
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	11,68	11,62	12,78
	U	%	1,41	1,28	1,32
	Th	%	16,07	15,53	16,33
	Ra-226	%	0,06	0,05	0,06
	Ra-228	%	0,73	0,78	-
	Pb-210	%	0,14	0,10	0,12
Teste 3	Fe	%	4,52	5,18	4,94
	Si	%	0,0014	0,0017	0,0015
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	7,38	8,11	7,51
	U	%	1,76	1,93	1,84
	Th	%	0,73	0,80	0,84
	Ra-226	%	0,07	0,05	0,05
	Ra-228	%	-	-	-
	Pb-210	%	0,11	0,18	0,09
Teste 4	Fe	%	12,16	11,68	10,64
	Si	%	0,0007	0,0007	0,0007
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	%	5,90	6,71	6,19
	U	%	4,92	5,74	4,87
	Th	%	0,60	0,76	0,60
	Ra-226	%	0,07	0,07	0,09
	Ra-228	%	0,87	-	-
	Pb-210	%	0,08	0,11	0,15

Nos Testes 1 e 3, todos os resultados de análise bacteriana nas amostras de água foram negativos, indicando que de fato não havia nenhuma das três espécies avaliadas presente na água. Nos Testes 2 e 4, as contagens foram positivas e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16, respectivamente. Nessas tabelas, são apresentados os resultados das determinações de densidade populacional das bactérias heterotróficas acidofílicas nos três pH's definidos, assim como das espécies *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, conforme descrito na Subseção 4.4.1, na página 95.

Tabela 4.15: Determinações biológicas no Teste 2, unidades em contagem por cm<sup>3</sup>.

	Espécie / acidez do meio	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Primeira Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	1400	680	1100
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	1400	1100	2200
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	680	680	110
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	400	400	700
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1500	400	700
Segunda Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	6800	6800	4000
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	1100	1400	1100
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	93	40	93
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	400	1500	1500
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	400	700	400
Terceira Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	6800	4000	6800
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	680	680	400
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	68	680	68
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	400	400	900
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1500	400	1500

A Tabela 4.15 mostra uma diversidade de comportamentos, incluindo crescimento seguido de estabilização e crescimento seguido de decréscimo. Por exemplo, para o Recipiente 1 é possível dizer que as heterotróficas acidofílicas em pH 3 cresceram da primeira para a segunda coleta, depois mantiveram-se estáveis. Em pH 5 e 7 elas reduziram continuamente a população. Os *A. ferrooxidans* se mantiveram estáveis e os *A. thiooxidans* reduziram a população da primeira para

a segunda coleta, voltando a crescer até a terceira coleta. A mesma análise pode ser repetida para os Recipientes 2 e 3, porém sem gerar nenhuma informação adicional relevante.

De fato, a mesma leitura pode ser feita para a Tabela 4.16, entretanto segundo a experiência do Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN (que realizou as contagens bacterianas), o correto é associar as densidades populacionais às leituras de pH e potencial de redução, além de alguns nutrientes específicos consumidos pelas bactérias, como por exemplo oxigênio (O<sub>2</sub>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Infelizmente, esse tipo de análise não estava disponível quando da realização dos testes da *Terceira Montagem*, o que impossibilitará uma avaliação mais completa dos resultados das Tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.16: Determinações biológicas no Teste 4, unidades em contagem por cm<sup>3</sup>.

	Espécie / acidez do meio	Recipiente 1	Recipiente 2	Recipiente 3
Primeira Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	40	68	400
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	680	680	400
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	400	680	68
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	400	1500	1500
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	400	700	400
Segunda Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	6800	4000	6800
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	680	400	680
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	400	680	680
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1500	400	1500
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	900	400	400
Terceira Coleta	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 3)	6800	6800	4000
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 5)	680	680	400
	Heterotróficas Acidofílicas (pH = 7)	6800	400	680
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	400	400	900
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1500	400	1500

#### 4.4.4 Medida do oxigênio dissolvido na água

Conforme já dito anteriormente, a concentração de oxigênio dissolvido na água é um parâmetro muito importante para a reação de oxidação da pirita. Infelizmente, quando da *Terceira Montagem* apresentada na Seção 4.4, não estava disponível no LAPOC/CNEN um equipamento para esta medida. Posteriormente, um equipamento capaz de realizar esta medida foi adquirido pelo Laboratório de Radioecologia do LAPOC/CNEN. Desta forma decidiu-se verificar o comportamento deste parâmetro nas mesmas condições da *Terceira Montagem*.

Um dos recipientes usados na *Terceira Montagem* foi preenchido com 5 kg de material da PE4 separado na menor granulometria apresentada na Tabela 4.9 (na página 89). Em seguida foram adicionados 5 dm<sup>3</sup> de água destilada e o insuflamento de ar foi regulado em 8 dm<sup>3</sup> de ar por minuto. Imediatamente começaram a ser tomadas medidas de oxigênio dissolvido<sup>15</sup> e temperatura da água. A verificação foi executada durante três dias e duas noites consecutivas, sendo que as medidas foram tomadas apenas durante o dia.

A Figura 4.31 apresenta um gráfico com as medidas de oxigênio dissolvido na água do recipiente tomadas ao longo da verificação. No gráfico, as medidas são marcadas pelos símbolos, enquanto a curva sólida representa apenas uma linha de tendência. Os dois trechos da curva que aparecem sem símbolos representam as duas noites, enquanto os três dias são os trechos com símbolos. Com o objetivo de estabelecer uma comparação, o insuflamento de ar foi mantido desligado na primeira noite e ligado na segunda noite. A diferença fica clara observando o valor de 5,7 mg dm<sup>-3</sup> assinalado na Figura 4.31, que representa a primeira medida na manhã seguinte à primeira noite. Este valor foi quase tão baixo quanto o primeiro valor obtido logo após o início da verificação (aproximadamente 5,25 mg dm<sup>-3</sup>). Isso indica que uma certa quantidade de oxigênio foi consumida durante a primeira noite, não sendo reposta. Por outro lado, a primeira medida após a segunda noite indica que a concentração de oxigênio dissolvido não havia variado significativamente durante esta noite, ficando na média diurna que foi da ordem de 7,5 mg dm<sup>-3</sup>. Soma-se a isto o fato de que durante os dias a concentração de oxigênio dissolvido variou muito pouco e houve uma estabilização muito rápida no início da verificação. Desta forma, conclui-se que o consumo de oxigênio pela reação de oxidação é menor que o fornecimento de oxigênio pelo insuflamento de ar na vazão de 8 dm<sup>3</sup> por minuto. Além disso, fica claro que durante os testes da *Terceira Montagem* havia sempre oxigênio dissolvido disponível para a reação de oxidação da pirita ocorrer.

---

<sup>15</sup>Foi utilizado um oxímetro de campo marca WTW, modelo Oxi 315i, capaz de medir a concentração de oxigênio dissolvido com correção automática de temperatura e pressão atmosférica.

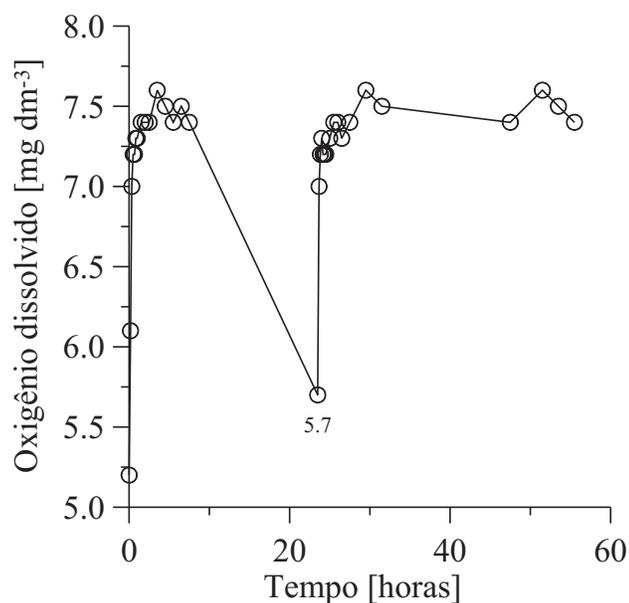


Figura 4.31: Medida de oxigênio dissolvido.

A Figura 4.32 apresenta a temperatura da água medida pelo oxímetro, juntamente com a temperatura registrada pela estação meteorológica instalada no LAPOC/CNEN. Na curva sólida, que mostra as medidas de temperatura da água, novamente os trechos com símbolos são os períodos diurnos e os trechos sem símbolos são os períodos noturnos. Observando as duas curvas simultaneamente, um comportamento muito interessante da temperatura da água no recipiente é evidenciado. Durante a primeira noite, na qual o insuflamento de ar foi mantido desligado, nota-se um aumento da temperatura da água, contrastando com a temperatura externa que sofreu decréscimo nesse período. Durante a segunda noite (com insuflamento ligado) isto não ocorreu e a temperatura da água acompanhou a redução da temperatura externa, porém com menos intensidade. Conclui-se então que o insuflamento de ar no recipiente aumenta a taxa de troca de calor da água com o ambiente externo, fazendo com que a energia liberada pela reação exotérmica de oxidação da pirita seja transferida para o ambiente.

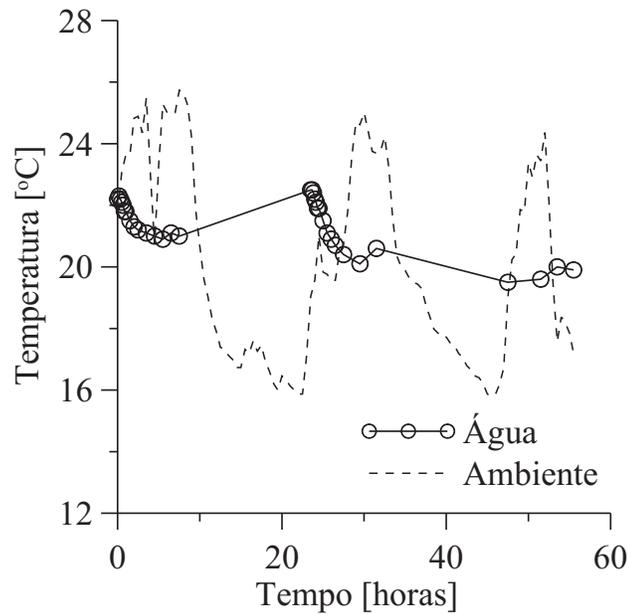


Figura 4.32: Medida de oxigênio dissolvido: variação de temperatura.

#### 4.4.5 Conclusões e sugestões sobre a *Terceira Montagem*

Como primeira conclusão desta *Terceira Montagem* do experimento de drenagem ácida, pode-se dizer que, ao contrário do que era esperado, não houve um padrão claro diferenciado de comportamento nas concentrações das espécies químicas no líquido dos Testes 1 e 2 quando confrontadas com as dos Testes 3 e 4. Isto indica que, dentro das faixas de granulometria escolhidas, o tamanho das partículas do material sólido não teve influência no processo de lixiviação.

Outro aspecto muito importante foi a irregularidade encontrada nas concentrações das espécies no material sólido, em contraste com a boa regularidade encontrada nas concentrações das espécies no líquido ao longo de todos os testes. A explicação mais provável para este fato está na falta de representatividade das amostras sólidas, o que inviabiliza o fechamento de um balanço de massa dos testes.

Com respeito à informação agregada pela análise bacteriana nos testes, não foi possível quantificar a influência desses organismos no processo de oxidação da pirita, apesar de ter ficado comprovado que é possível eliminá-los do processo (Testes 1 e 3) ou acompanhar sua evolução (Testes 2 e 4).

Por fim, como conclusão final desta *Terceira Montagem*, ficou claro quais espécies químicas são mais solubilizadas no processo e quais devem ser acompanhadas nos estudos de contaminação

que dizem respeito a PE4 da INB Caldas. Dentre as espécies estáveis estudadas, é muito importante acompanhar o ferro e o íon sulfato. Dentre os isótopos radioativos, em ordem decrescente, é importante acompanhar urânio, chumbo-210, tório, rádio-226 e rádio-228.

Como sugestão para um trabalho futuro considera-se que o aparato experimental utilizado na *Terceira Montagem* está adequado, embora seja possível introduzir algumas melhorias no controle dos testes. Por exemplo, pode-se:

- acompanhar outros contaminantes de interesse;
- alterar a relação sólido-líquido com o objetivo de reduzir as irregularidades encontradas nas análises do material sólido;
- acompanhar os nutrientes consumidos pelas bactérias com o objetivo de quantificar sua atuação.

## 4.5 Conclusões e Sugestões do Capítulo 4

Na *Primeira Montagem*, foi executado um teste montado com três recipientes, sendo que cada um continha material proveniente da PE4 com granulometria diferente. Após acompanhar o pH ao longo do teste e analisar os resultados das determinações químicas e radioquímicas nas soluções remanescentes ao final do teste, ficou definido que seria importante avaliar a ação de algumas espécies de bactérias que poderiam atuar como catalisadores da reação de oxidação da pirita. Além disso, seria preciso melhorar a distribuição granulométrica do material e realizar os testes em triplicata. Por fim, ficou definido que deveriam ser tomadas amostras das soluções dos recipientes ao longo de cada teste, além de tomar amostras do material sólido antes e depois dos testes para fazer comparações.

Da *Primeira* para a *Segunda Montagem* melhorou-se a distribuição granulométrica, dividindo-se as amostras de material da PE4 em duas faixas estreitas bem definidas. Para cada granulometria o teste foi executado em triplicata e com o material totalmente esterilizado em autoclave para eliminar a ação catalisadora das bactérias. Durante os testes foram acompanhados pH e potencial de redução, além de serem tomadas amostras do líquido. Assim puderam ser traçados gráficos com a evolução desses parâmetros e das concentrações de algumas espécies químicas ao longo de cada teste. Também foram tomadas amostras do sólido antes e depois dos testes. A comparação das concentrações encontradas no sólido antes e depois dos testes com as concentrações encontradas no líquido no fim dos testes não se traduziu em um balanço de massa consistente. Por fim, esperava-se encontrar uma relação clara entre a quantidade de elementos e espécies químicas solubilizadas e a

granulometria do material, porém isto não foi verificado. Na verdade, após o segundo teste com material esterilizado, encontrou-se uma deficiência visível no sistema de injeção de ar, que privilegiava o recipiente central. Sendo assim, ficou definido que o aparato experimental precisaria ser melhorado antes de prosseguirem os testes.

Para a *Terceira Montagem* foi criada uma linha de ar comprimido para alimentar a injeção de ar nos recipientes, com ajuste individual de vazão através de um rotâmetro para cada recipiente. Desta forma, foi possível realizar os quatro testes previstos, resultantes da combinação de duas granulometrias com duas situações biológicas para o material: esterilizado e não-esterilizado. Além de pH e potencial de redução, também foi acompanhada a condutividade elétrica da solução no interior dos recipientes.

As concentrações das espécies químicas medidas no líquido ao longo de cada teste foram bastante consistentes, apresentando comportamentos previstos. A partir dos resultados obtidos, foram determinadas a massa ou atividade total solubilizada, a taxa de solubilização e o percentual de solubilização de cada espécie estudada.

Nessa *Terceira Montagem*, ainda era esperado encontrar uma relação clara entre a granulometria do material e a concentração das espécies químicas solubilizadas. Entretanto, isto não foi possível a partir dos resultados obtidos, o que indica que a diferença entre as granulometrias não foi suficiente para gerar resultados distinguíveis.

Por fim, as análises bacterianas comprovaram a ausência das três espécies estudadas no material esterilizado e foram capazes de contabilizar a densidade populacional das espécies no material não-esterilizado. Era esperado quantificar a intensidade com que as espécies de bactérias catalisadoras atuam no processo, entretanto esta informação adicional não pôde ser extraída em virtude da falta de informações sobre as concentrações dos nutrientes que alimentam os grupos de bactérias estudados.

## Capítulo 5

# Estimativa de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos

Com as informações obtidas no Capítulo 4, foi possível realizar ensaios de transporte de solutos em colunas. O objetivo desses ensaios é a determinação dos parâmetros hidráulicos do material da Pilha de Estéreis número 4 e dos parâmetros de transporte de solutos neste material. Neste trabalho, a determinação dos parâmetros foi realizada através do Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros. Este é um método inverso e encontra-se implementado no código de simulação computacional Hydrus-1D. Desta maneira o experimento de transporte de solutos foi associado ao Hydrus-1D, tal como descrito por Skaggs et al. (2002). Os ensaios foram reproduzidos diversas vezes para que se pudesse avaliar parâmetros como por exemplo a granulometria do material e as dimensões da coluna utilizada.

A Seção 5.1 apresenta com detalhes todo o aparato experimental utilizado, incluindo a preparação e a execução dos ensaios. Na Seção 5.2 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios, bem como os resultados das estimativas obtidos através do Hydrus-1D.

### 5.1 Materiais e Métodos

O aparato experimental utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa fabricante *Soil Measurement Systems* e é chamado de Equipamento de Lixiviação em Coluna. Este aparato é aquele descrito por Skaggs et al. (2002), adequado a 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 5.1 para melhor entendimento do experimento.

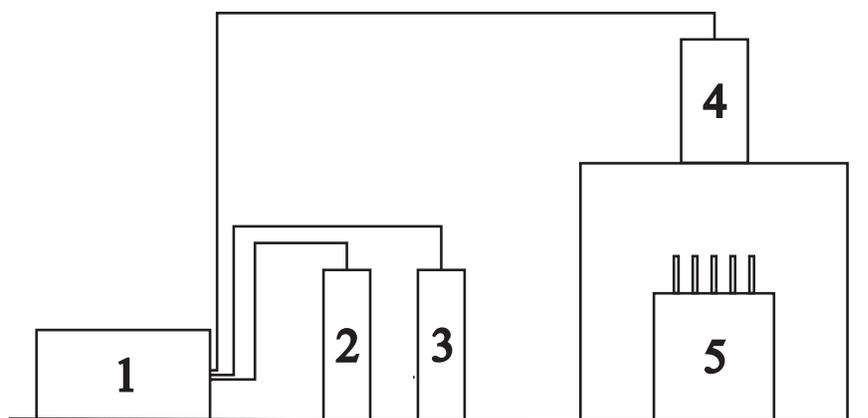


Figura 5.1: Desenho esquemático do experimento.

1. **Bomba Seringa.** Realiza a injeção tanto da solução residente quanto da solução de deslocamento na coluna a uma vazão determinada.
2. **Reservatório da Solução Residente.** Foi utilizado um reservatório de vidro com capacidade de  $1 \text{ dm}^3$  contendo a solução residente.
3. **Reservatório da Solução de Deslocamento.** Foi utilizado um reservatório de vidro com capacidade de  $1 \text{ dm}^3$  contendo a solução de deslocamento.
4. **Coluna.** Coluna de acrílico na qual o material de estudo é acondicionado.
5. **Coletor de Frações.** Equipamento para realizar a coleta automática do efluente da coluna em intervalos de tempo pré-determinados.

A bomba seringa consiste em 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 tubulação conectada a este; e quando o êmbolo é empurrado para frente, a solução é injetada na coluna por uma tubulação conectada a esta. 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 esta foi a maneira utilizada neste trabalho. Desta 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 duas colunas com mesmo diâmetro interno de 10,16 cm, porém com duas alturas diferentes, 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 a 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;
- um anel cilíndrico de acrílico de 1 cm de espessura, diâmetro interno ligeiramente maior que o diâmetro externo da coluna e diâmetro externo igual ao diâmetro do disco de acrílico. Possui um anel de vedação de borracha embutido e seis furos para fixação ao disco;
- seis parafusos curtos com porcas do tipo borboleta para fixação do disco de acrílico ao anel de acrílico. São utilizados três parafusos desse tipo para cada terminação;
- três parafusos longos tipo rosca sem-fim com duas porcas cada, para fixação do conjunto.

A Figura 5.2 apresenta uma fotografia de uma coluna desmontada. Na fotografia, é mostrada uma coluna de 6,35 cm de diâmetro por 15,24 cm de altura. Observe-se que na lateral da coluna existem plugues rosqueáveis instalados em furos. Na execução de experimentos em condição de não-saturação hidráulica, estes furos servirão para que sejam instalados tensiômetros com o objetivo de medir a pressão naquelas respectivas posições da coluna.



Figura 5.2: Fotografia de uma coluna desmontada.

Apenas para ilustrar a montagem de uma terminação, considere a extremidade inferior de uma coluna que esteja na posição vertical. A montagem da terminação é 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 náilon 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 coloca-se os três parafusos de fixação, apertando firmemente.

A montagem completa da coluna é feita da seguinte maneira: após a montagem de cada uma das duas terminações separadamente, coloca-se a coluna em uma das terminações para realizar o enchimento desta com o material de estudo. Após finalizar o enchimento, 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 náilon 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 esta membrana só funcionaria com esta finalidade na terminação inferior da coluna, o mesmo é válido para a terminação superior. Isto 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. Mais detalhes sobre o procedimento de saturação da coluna com a solução residente serão apresentados mais adiante.

O coletor de frações<sup>1</sup> 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 é 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 apertado 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. Desta forma, no momento da troca das soluções, basta desconectar o engate rápido, trocando a tubulação de um reservatório pela outra. Este procedimento impede vazamentos e contaminações indesejados.

Na saída da coluna, é 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 5.3 apresenta uma fotografia do aparato experimental montado para um ensaio. Nesta fotografia, a coluna apresentada é a de 10,16 cm de diâmetro por 15,24 cm de altura.

---

<sup>1</sup>Conforme 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 milissegundos.



Figura 5.3: Fotografia do aparato experimental montado.

Conforme já explicado anteriormente, o experimento de transporte de soluto tem por objetivo encontrar a curva de concentração do soluto no efluente da coluna ao longo do tempo. Isto permitirá a estimativa de parâmetros hidráulicos do material que preenche a coluna, além de parâmetros de transporte deste soluto naquele material.

O material de estudo é o próprio material da PE4 da INB Caldas. Para executar os testes de transporte de soluto foram selecionadas arbitrariamente quatro faixas de granulometria em função das peneiras disponíveis no Laboratório de Preparação de Amostras Sólidas do LAPOC/CNEN. Foram utilizadas amostras tomadas junto com aquelas utilizadas nos experimentos de drenagem ácida apresentados no Capítulo 4. Então, uma quantidade suficiente de amostra foi enviada a esse laboratório para que o material fosse moído, peneirado e homogeneizado.

Em virtude de terem sido escolhidas quatro faixas de granulometria, a combinação com os dois tamanhos de coluna disponíveis resultou num total de oito testes que deveriam ser executados. A Tabela 5.1 apresenta os oito testes programados, com uma codificação que foi criada para facilitar a apresentação dos resultados, incluindo as granulometrias selecionadas.

Tabela 5.1: Testes programados.

Teste	Dimensões da coluna D [cm] x A [cm]	Granulometria	Tamanho de partícula entre [mm]
1A	10,16 x 7,62	A	5,60 e 2,80
1B	10,16 x 7,62	B	2,80 e 2,00
1C	10,16 x 7,62	C	2,00 e 1,40
1D	10,16 x 7,62	D	1,40 e 0,85
2A	10,16 x 15,24	A	5,60 e 2,80
2B	10,16 x 15,24	B	2,80 e 2,00
2C	10,16 x 15,24	C	2,00 e 1,40
2D	10,16 x 15,24	D	1,40 e 0,85

A Figura 5.4 apresenta uma fotografia de amostras das quatro granulometrias utilizadas. Da esquerda para a direita, na parte superior da fotografia vê-se as granulometrias A e B, e na parte inferior da fotografia vê-se as granulometrias C e D.



Figura 5.4: Fotografia das quatro granulometrias utilizadas.

O próximo passo foi definir o soluto que seria injetado na coluna. Para acompanhar a concentração do soluto no efluente, pode-se coletar amostras e enviá-las para análise química. Entretanto, este procedimento é lento e custoso, visto que as amostras precisam passar por um processo normal de análise. Além disso, no experimento 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 da coluna durante a execução do ensaio. Por esses motivos, utilizou-se inicialmente um soluto que pôde ser acompanhado no efluente de maneira mais rápida, ao longo da execução do experimento. Uma das maneiras de se conseguir isso é utilizando um sal dissolvido em água, de tal forma que a concentração pode ser correlacionada com a condutividade elétrica da solução. Assim, por facilidade de uso, optou-se por utilizar cloreto de potássio (KCl) dissolvido em água destilada, numa certa concentração, como solução de deslocamento para os oito testes propostos na Tabela 5.1.

Para medir a condutividade elétrica da solução de deslocamento e do efluente da coluna foi utilizado o mesmo condutivímetro de bancada que foi utilizado quando da execução dos testes da *Terceira Montagem* do Capítulo 4.

### 5.1.1 Preparação do experimento

A preparação para a execução do experimento envolve os seguintes itens: montagem e enchimento das colunas com o material de estudo, saturação das colunas com a solução residente, preparação da solução de deslocamento e preparação do material de suporte para a execução do experimento. Toda a preparação está baseada no procedimento recomendado por Skaggs et al. (2002), mas alguns detalhes foram adaptados para a situação do presente trabalho.

Após a montagem das duas terminações da coluna, é medida a massa da coluna completa, vazia, para obter a tara da balança<sup>2</sup>. Com a terminação inferior da coluna já montada na mesma, é feito o preenchimento da coluna com o material. Após o enchimento completo, instala-se a terminação superior da coluna, vedando-a completamente. Em seguida mede-se novamente a massa da coluna para calcular a massa de material acondicionado. Dividindo-se a massa de material pelo volume da coluna, obtém-se a densidade aparente do material. Note-se que os volumes das duas colunas utilizadas foram obtidos previamente preenchendo-as com água destilada e medindo o volume de água em proveta. As colunas, ambas com diâmetro interno de 10,16 cm e alturas de 7,62 cm e 15,24 cm, possuem respectivamente volumes de 456 cm<sup>3</sup> e 950 cm<sup>3</sup>.

Após a montagem da coluna é preciso realizar a saturação das mesmas com a solução residente. Neste trabalho optou-se por utilizar água destilada como solução residente. Vale lembrar

---

<sup>2</sup>Foi utilizada uma balança analítica marca Digimed, modelo KN4000, com capacidade máxima de 4 kg e precisão de leitura de centésimo de grama.

que os experimentos realizados neste trabalho foram todos em condição de saturação hidráulica, entretanto mesmo para experimentos em condição de não-saturação recomenda-se (SKAGGS et al., 2002) partir da condição de saturação. Para realizar a saturação foi utilizado um procedimento que visa garantir a inexistência de bolsas de ar dentro da coluna. Conecta-se a saída inferior da coluna à parte inferior de um reservatório de solução residente, mantendo a entrada superior da coluna à pressão atmosférica, porém com uma mangueira conectada para direcionar para o descarte o efluente que sairá por ali. Como reservatório de solução residente foi utilizado um funil de separação de vidro, que possui uma tomada inferior conectável a uma mangueira plástica e uma válvula para interromper o fluxo. A Figura 5.5a apresenta uma fotografia do aparato montado para realizar a saturação da coluna.

Para iniciar a saturação, abre-se a válvula do reservatório e lentamente ergue-se o mesmo, de modo que a solução infiltre de baixo para cima na coluna, empurrando o ar contido nos espaços vazios para o topo. No caso de solos compactados, que possuem frações de vazios muito pequenas (baixa condutividade hidráulica), o reservatório deve ser elevado muito lentamente (ao longo de 24 horas ou mais), para evitar o aprisionamento de ar e a formação de bolhas; pode-se até aplicar uma pressão manométrica negativa na entrada da coluna para facilitar o processo. No caso do material utilizado neste trabalho, as faixas de granulometria escolhidas permitiram que o processo de saturação fosse muito rápido, com a solução residente facilmente ocupando os espaços e removendo o ar. A Figura 5.5b apresenta uma fotografia do processo de saturação da coluna. Observe-se que parte do material já está em contato com a solução residente, apresentando uma coloração mais escura, enquanto o restante do material na parte superior da coluna está seco, com uma coloração mais clara.

Com a coluna já saturada, fecha-se a entrada e a saída da coluna e novamente mede-se a massa do conjunto, com o objetivo de conhecer a massa de água necessária para saturar o material. Dividindo-se a massa de água pelo volume da coluna, obtém-se o conteúdo de água  $\theta_i$  que será utilizado como condição inicial no Hydrus-1D.

O último passo da preparação do experimento é a preparação da solução de deslocamento contendo o soluto escolhido, no caso cloreto de potássio. Aqui é importante uma explicação detalhada sobre a concentração de cloreto de potássio que foi escolhida como solução de deslocamento.

Os resultados apresentados no Capítulo 4, mais especificamente as curvas de condutividade elétrica apresentadas na Figura 4.22 da *Terceira Montagem* (na página 100) indicam que o material da PE4, quando em contato com água destilada, gera uma condutividade elétrica na mesma. Observando estas curvas, nota-se que a condutividade elétrica varia de aproximadamente 1,5 a 2,0 mS cm<sup>-1</sup> no início dos testes, chegando até em torno de 4,0 mS cm<sup>-1</sup> no final de alguns tes-



(a) Aparato para saturação da coluna

(b) Coluna durante a saturação

Figura 5.5: Fotografia da saturação da coluna.

tes. Visto isso, para que o cloreto de potássio da solução de deslocamento funcione de fato como um traçador, é preciso que a concentração dele na solução produza uma condutividade elétrica que seja maior que a condutividade elétrica gerada naturalmente pelo próprio material, de modo a minimizar este efeito. É interessante observar, entretanto, que passando a solução residente pela coluna, o fato da coluna representar um sistema aberto e não fechado (como no caso dos testes do Capítulo 4) fez com que a condutividade elétrica produzida pelo material fosse significativamente menor. Na verdade, esta condutividade medida varia até uma ordem de grandeza, ficando entre 50 e 500  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Para efeitos comparativos, note-se que a condutividade elétrica da água destilada fica em torno de 5  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

Com estes dados em mente, preparou-se uma solução de cloreto de potássio dissolvido em água destilada na concentração de 0,1 M (molar, mol por  $\text{dm}^3$ ), que produziu uma condutividade elétrica de 4,5  $\text{mS cm}^{-1}$ . Adotou-se então esta concentração de 0,1 M como padrão para todos os testes executados. Em cada teste, foi feita uma reta de ajuste entre a concentração de cloreto de potássio na solução de deslocamento e a condutividade elétrica medida.

Para cada experimento foi preparada uma nova solução de deslocamento de cloreto de potássio na concentração de 0,1 M. 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 g, mede-se 7,46 g de cloreto de potássio em pó e dilui-se esta massa em água destilada utilizando-se um balão volumétrico com capacidade de 1  $\text{dm}^3$ . Em seguida a solução é transferida para o reservatório da solução de deslocamento.

O último item da preparação do experimento é a identificação dos tubos de ensaio para a coleta do efluente da coluna.

### 5.1.2 Execução do experimento

Após a preparação do aparato experimental, o passo seguinte é a execução do experimento. Os detalhes da realização de um experimento são apresentados a seguir.

Conforme já explicado, o experimento de transporte de soluto em meio poroso saturado hidraulicamente consiste em estabelecer uma condição de fluxo permanente alimentando a entrada da coluna com a solução residente e então introduzir a solução de deslocamento, mantendo a mesma condição de fluxo. Amostras do efluente da coluna são coletadas e analisadas para determinar a concentração do soluto, de modo que seja possível realizar a estimativa dos parâmetros.

Antes de dar início ao experimento, todo o sistema deve ser montado de acordo com o esquema apresentado na Figura 5.1. Para isso todos os itens necessários para a execução do experimento devem estar disponíveis, a saber: bomba seringa, reservatórios com as soluções residente e de deslocamento, a coluna de meio poroso montada, preenchida com o material de estudo e saturada, o coletor de frações com os tubos de ensaio identificados e o condutivímetro.

Para iniciar o teste, conecta-se o reservatório contendo a solução residente à entrada da coluna, mantendo a saída da coluna aberta para a atmosfera, posicionada sobre o primeiro tubo de ensaio. Em seguida liga-se a bomba seringa e o coletor de frações e marca-se este instante de tempo como sendo  $t = 0$ . Em todos os experimentos realizados neste trabalho, a bomba seringa foi programada para realizar o ciclo de injeção ininterruptamente e o coletor de frações foi programado para realizar a troca de tubos a cada 2 minutos. A partir do instante  $t = 0$  a solução residente começa a fluir para dentro da coluna, ocasionando um efluente na saída da mesma. Como as quatro granulometrias utilizadas permitem boa passagem da solução residente, após 8 a 10 minutos o regime permanente já havia sido atingido. A condição de regime permanente é verificada medindo-se o volume coletado em cada tubo de ensaio. Além disso, ao longo de todo o teste é medido o volume coletado em cada tubo de ensaio para que se calcule o fluxo médio de solução que atravessa a coluna. Este dado é utilizado pelo Hydrus-1D. E também a partir do tempo  $t = 0$  faz-se a medição da condutividade elétrica da solução efluente coletada em cada tubo de ensaio.

Após esse período inicial, e coincidindo com a entrada de um novo tubo de ensaio, faz-se a troca da solução residente para a solução de deslocamento. O procedimento de troca já foi explicado anteriormente, e para tal utiliza-se o conector de engate rápido. É importante observar que a solução de entrada precisa ser trocada rapidamente para que a interrupção do fluxo seja minimizada (SKAGGS et al., 2002). Após a troca de soluções, deve-se continuar monitorando o efluente

até que se observe a condutividade elétrica aumentar, tendendo à da solução de deslocamento. Em virtude de o material de estudo utilizado neste trabalho ser reativo, já era esperado que na verdade a condutividade elétrica do efluente fosse maior que a condutividade elétrica da solução de deslocamento. Sendo assim, a solução de deslocamento é aplicada na coluna até que a condutividade elétrica medida no efluente fique estável, significando que a frente de concentração de soluto somada à frente de concentração dos íons liberados pelas reações químicas no material já tenham atingido o regime permanente.

No momento em que a condutividade elétrica do efluente fica estável, troca-se a solução de deslocamento pela solução residente e faz-se o acompanhamento da redução da condutividade elétrica do efluente até que esta volte a ficar próxima daquela medida no início do experimento, antes da injeção da solução de deslocamento.

## 5.2 Resultados

Após a finalização de cada experimento, os dados são inseridos no programa Hydrus-1D para realizar a estimativa dos parâmetros. A Tabela 5.2 apresenta alguns dos dados que são inseridos, sendo eles a densidade aparente do material acondicionado na coluna, o fluxo médio da solução calculado ao longo do teste e o conteúdo de água inicial  $\theta_i$ . Observe-se que o fluxo é calculado na unidade de centímetros por minuto, que na verdade é uma unidade de velocidade. Isto é feito desta maneira em virtude de o Hydrus ser unidimensional, então divide-se o fluxo em  $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$  pela área da seção transversal da coluna. Como nos oito testes realizados o diâmetro da coluna era o mesmo, todas as velocidades ficaram muito próximas entre si. Conforme explicado na Seção 5.1.1, o conteúdo de água inicial é calculado dividindo-se o volume de água adicionada na coluna para saturar o material pelo volume da coluna.

Como estimativa inicial para os parâmetros  $\theta_s$  e  $K_s$ , foi utilizado um recurso do Hydrus-1D que faz uma predição via redes neurais (ŠIMŮNEK et al., 2008) dos valores de  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $\alpha$ ,  $n$ ,  $K_s$  e  $l$ , dados 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. Em todos os casos estudados, foram utilizados os valores de 100% de areia, 0% de argila e 0% de silte, mais a densidade aparente apresentada na Tabela 5.2. Naturalmente, esta predição via redes neurais foi desenvolvida para solos, por isso foi escolhido o valor de 100% de areia, que seria o solo que mais se aproxima do material de estudo utilizado. Após obter os resultados da predição, são intencionalmente atribuídos valores nulos para  $\theta_r$  e  $\alpha$ , conforme já explicado na Seção 3.4.1, com o intuito de direcionar o Hydrus para a condição de saturação hidráulica. E os valores de  $n$  e

Tabela 5.2: Dados dos testes.

Teste	Densidade aparente [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Fluxo [ $\text{cm min}^{-1}$ ]	$\theta_i$ [ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ]
1A	1,36	0,112	0,51
1B	1,32	0,111	0,52
1C	1,38	0,112	0,50
1D	1,33	0,109	0,48
2A	1,34	0,110	0,43
2B	1,30	0,111	0,43
2C	1,28	0,111	0,45
2D	1,32	0,111	0,44

$l$  são mantidos fixos conforme a predição. A Tabela 5.3 apresenta as estimativas iniciais utilizadas para  $\theta_s$  e  $K_s$ , além dos valores de  $n$  utilizados. Para todos os testes, a predição forneceu o mesmo valor de  $l$  igual a 0,5, já que este é um valor típico para solos (ŠIMŮNEK et al., 2008). Nesta tabela, o superescrito 0 indica a estimativa inicial para aquele parâmetro. Note-se que foram mantidos todos os algarismos informados pela predição via redes neurais. Observe-se que os valores dos parâmetros foram diferentes entre os testes em função apenas das variações na densidade aparente, exceto para os Testes 1B e 2D, onde a densidade aparente foi a mesma.

Tabela 5.3: Estimativas iniciais para  $\theta_s$  e  $K_s$ , e valores de  $n$ .

Teste	$\theta_s^0$ [ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ]	$K_s^0$ [ $\text{cm min}^{-1}$ ]	$n$ [-]
1A	0,4281	1,12367	4,3586
1B	0,4407	1,09343	4,1491
1C	0,4219	1,13224	4,4492
1D	0,4376	1,10258	4,2045
2A	0,4344	1,11069	4,2580
2B	0,4470	1,07206	4,0339
2C	0,4533	1,04677	3,9143
2D	0,4407	1,09343	4,1491

Como estimativa inicial para o coeficiente de dispersão  $D$ , foi utilizado sempre o mesmo valor igual a  $0,1 \text{ cm}^2$  por minuto. Além dos valores e parâmetros já mencionados, é também inserido no Hydrus-1D o conjunto de pontos (tempo; concentração) medidos ao longo de cada teste, juntamente com as informações sobre a duração do teste e a duração do período de injeção da solução de deslocamento.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados das estimativas simultâneas dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$ , juntamente com os respectivos desvios-padrão  $\sigma_{\theta_s}$ ,  $\sigma_{K_s}$  e  $\sigma_D$  que são calculados automaticamente pelo Hydrus-1D para cada parâmetro estimado.

Tabela 5.4: Parâmetros estimados pelo Hydrus-1D.

Teste	$\theta_s$	$\sigma_{\theta_s}$	$K_s$	$\sigma_{K_s}$	$D$	$\sigma_D$
	[ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ ]		[ $\text{cm min}^{-1}$ ]		[ $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ]	
1A	0,38	0,04	18,36	0,09	0,56	0,31
1B	0,38	0,03	64,22	2,18	0,65	0,39
1C	0,41	0,02	0,26	0,06	0,17	0,09
1D	0,44	0,02	0,96	0,04	0,10	0,09
2A	0,28	0,06	41,13	5,37	2,66	2,00
2B	0,39	0,02	0,14	0,09	0,20	0,16
2C	0,41	0,02	0,0007	0,0008	0,11	0,10
2D	0,38	0,01	9,61	0,31	0,02	0,02

Com respeito ao parâmetro  $\theta_s$ , a Tabela 5.4 mostra valores compatíveis entre os testes, com desvios-padrão bastante pequenos em relação ao parâmetro estimado. Com respeito ao parâmetro  $D$  (que é o coeficiente de dispersão do soluto no material), observa-se que as estimativas foram boas, com valores compatíveis entre os testes; inclusive fica clara uma redução dos valores conforme se reduz a granulometria do material (de A até D), considerando-se uma mesma coluna. A única exceção é o aumento observado do Teste 1A para o Teste 1B. Essa redução nos valores de  $D$  está de acordo com a expectativa de um material com maior granulometria permitir maior dispersão do soluto se comparado com um material com menor granulometria. Por último, considerando a condutividade hidráulica de saturação ( $K_s$ ), era esperado um comportamento semelhante ao do coeficiente de dispersão. Entretanto isto não foi verificado. De fato, os valores de  $K_s$  não apresentaram um comportamento regular, variando muito de um teste para outro, sem um padrão claro

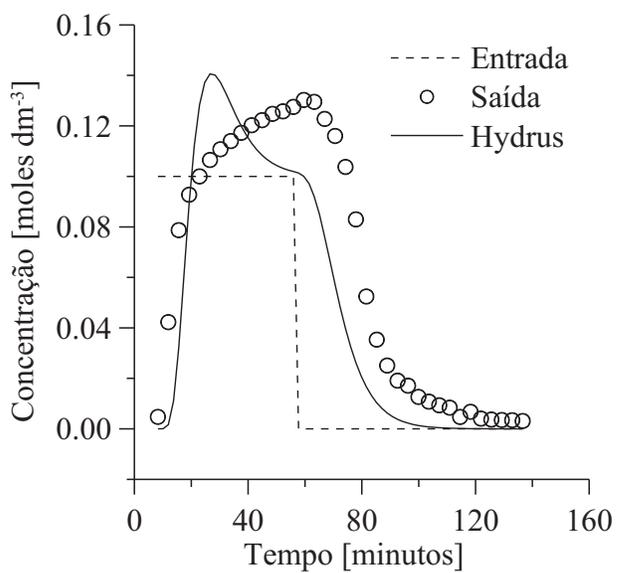
compatível com a granulometria do material.

Na verdade, as estimativas de  $K_s$  mostram que a solução numérica do problema é pouco sensível a esse parâmetro, ou seja, uma faixa grande de valores é capaz de produzir soluções muito próximas. Além disso, considerando-se que está sendo feita a estimativa simultânea de três parâmetros, a função objetivo minimizada pela técnica inversa é extremamente não-linear, possuindo provavelmente muitos mínimos locais, que inclusive podem ser muito próximos (em termos de magnitude) do mínimo global. Isto também faz com que o processo de estimativa seja muito dependente das estimativas iniciais fornecidas (ÖZISIK; ORLANDE, 2000).

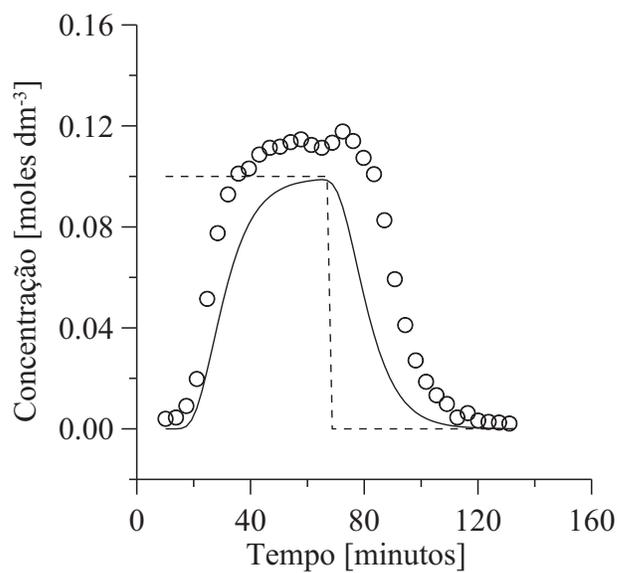
As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam os gráficos de concentração ao longo do tempo para cada teste executado, sendo que a Figura 5.6 apresenta os Testes 1A, 1B, 1C e 1D, enquanto a Figura 5.7 apresenta os Testes 2A, 2B, 2C e 2D. Em todos os gráficos, a curva com a linha tracejada representa a concentração da solução aplicada na entrada da coluna, os círculos representam as concentrações medidas no efluente da coluna e a curva com a linha sólida representa a concentração calculada pelo Hydrus-1D (solução do problema direto) utilizando os parâmetros estimados. Para facilitar a visualização dos resultados, os círculos foram impressos a cada duas medidas obtidas.

Analisando primeiramente a Figura 5.6, nos testes com as granulometrias B, C e D o Hydrus estimou os parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$  encontrando valores que reproduziram perfeitamente o comportamento experimental. Entretanto, o modelo não foi capaz de recuperar a magnitude da concentração medida no efluente, já que a concentração calculada com os parâmetros estimados (doravante denominada concentração estimada) ficou sempre limitada à concentração da solução aplicada na entrada da coluna. No Teste 1A, entretanto, o Hydrus estimou parâmetros que produziram uma concentração estimada com maior magnitude na primeira metade do teste, porém superestimando a concentração medida.

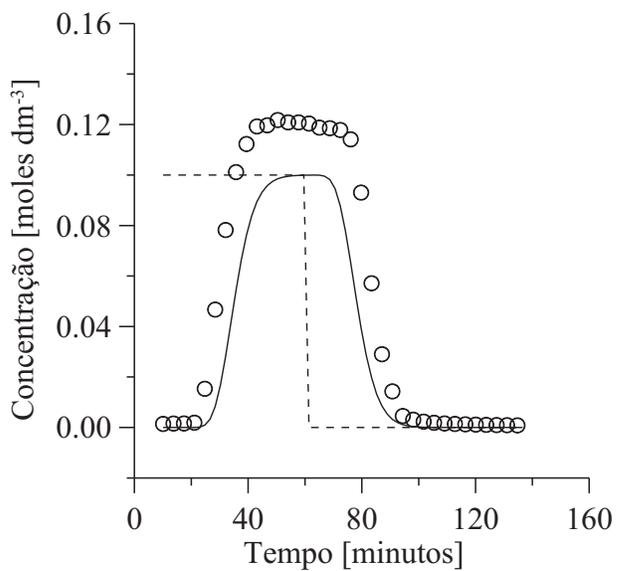
Analisando agora a Figura 5.7, é possível dizer que nos testes com as granulometrias A, B e C o Hydrus também estimou os três parâmetros encontrando valores que reproduziram bastante bem o comportamento experimental, porém não alcançando a magnitude da concentração medida no efluente. O Teste 2D foi um pouco diferente, já que o Hydrus estimou os parâmetros produzindo uma concentração estimada que apresentou uma oscilação no primeiro trecho da curva. Observe-se contudo que, proporcionalmente, a concentração medida no efluente no caso do Teste 2D foi maior que nos demais casos e provavelmente este é o motivo para a estimativa mais difícil neste caso.



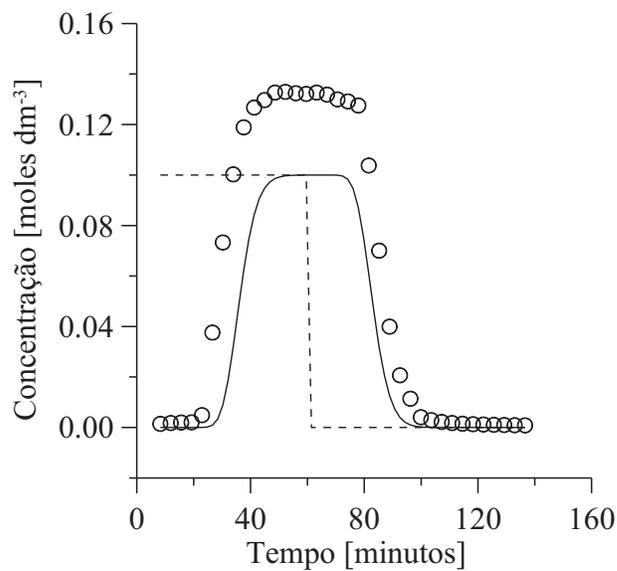
(a) Granulometria A



(b) Granulometria B



(c) Granulometria C



(d) Granulometria D

Figura 5.6: Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 7,62 cm, Testes 1A, 1B, 1C e 1D.

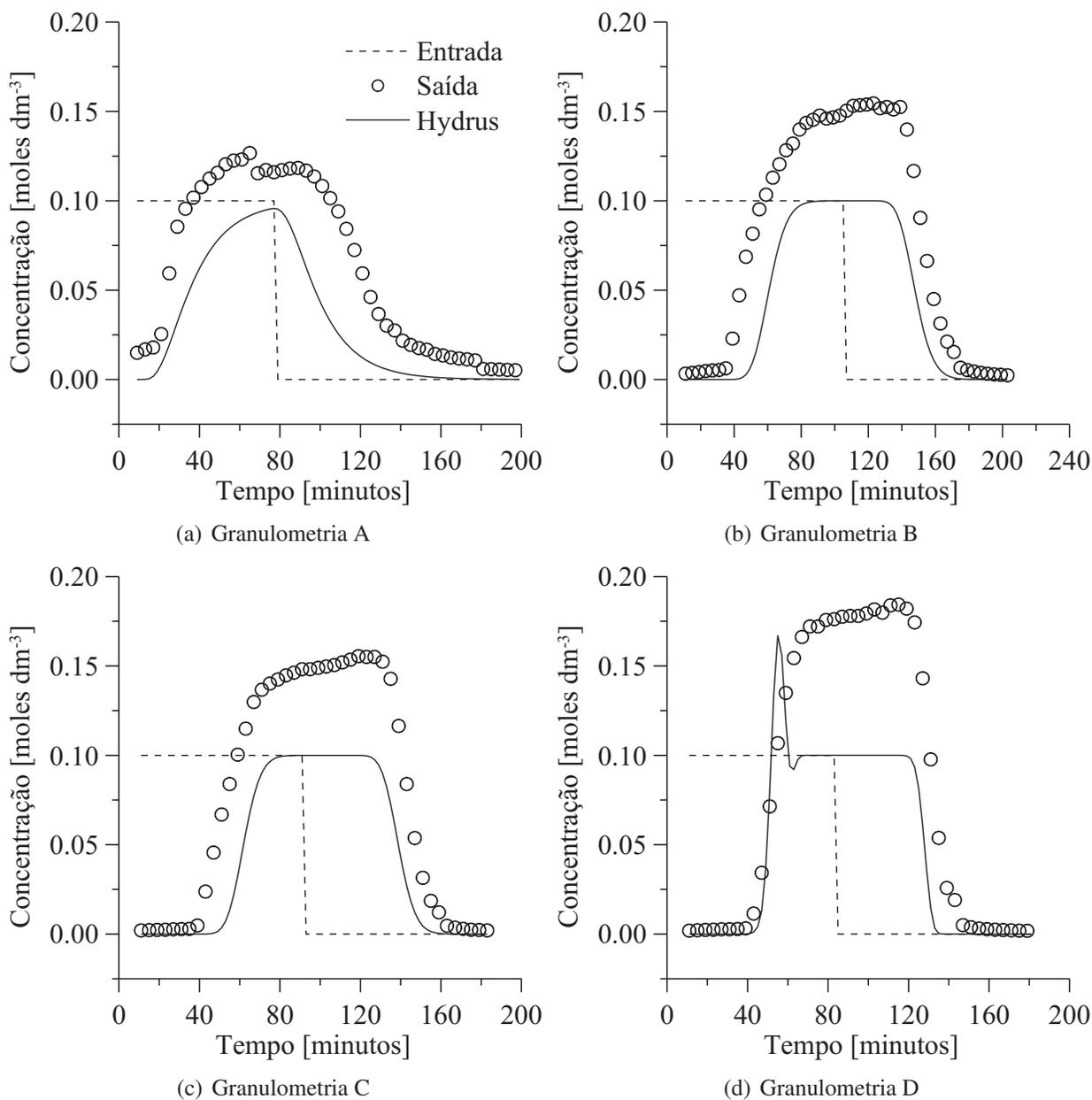


Figura 5.7: Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 15,24 cm, Testes 2A, 2B, 2C e 2D.

Em virtude dos resultados apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, ficou claro que faltava acrescentar mais informações ao Hydrus para que este pudesse realizar melhores estimativas. O modelo de transporte de soluto em meio poroso incorporado no Hydrus-1D, discutido brevemente na Seção 3.4.2 (na página 44), contempla uma série de parâmetros referentes às reações químicas que podem ocorrer nas três fases (sólida, líquida e gasosa), que são inseridos como termos-fonte

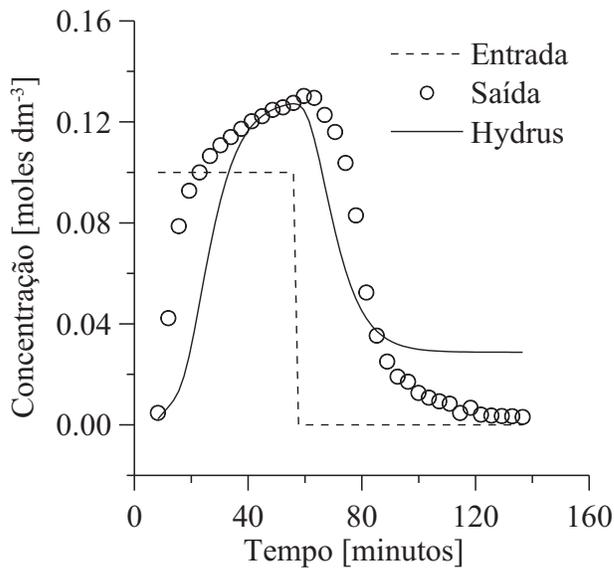
na equação de transporte. Quando a intenção é desconsiderar as reações químicas, basta atribuir valores zero a estes parâmetros. Foi este o procedimento utilizado para obter os resultados das estimativas apresentados anteriormente.

Entretanto, conforme já demonstrado no Capítulo 4, o material em questão é reativo. Ou seja, a fase sólida reage com a fase líquida produzindo outros solutos. Mais especificamente, tanto a solução residente quanto a solução de deslocamento que são aplicadas na entrada da coluna reagem com o material gerando novos componentes. Em virtude de o método de medida da concentração do soluto na solução ser indireto, ou seja, através da condutividade elétrica da mesma, há um efeito de sobreposição da condutividade elétrica devida ao soluto aplicado (cloreto de potássio) com a condutividade elétrica devida aos outros íons presentes na solução do efluente.

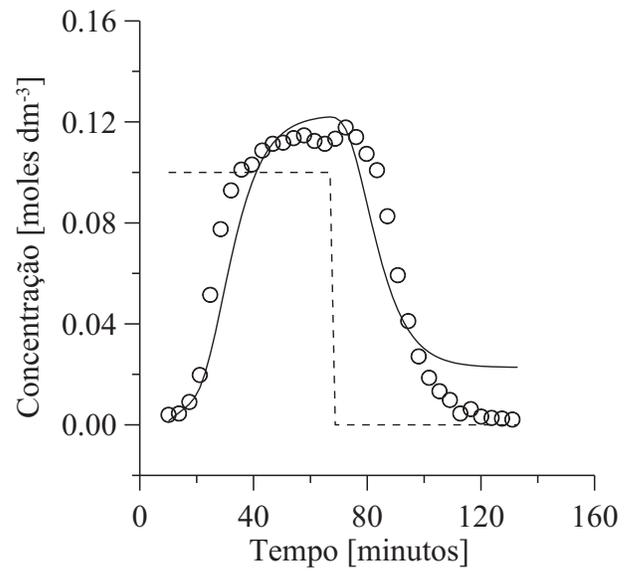
Desta maneira, foi acrescentado mais um parâmetro ao conjunto que estava sendo previamente estimado, de forma que o Hydrus pudesse considerar que o material sólido produz íons. No Hydrus, o parâmetro de transporte  $\gamma_s$  faz exatamente esta função, representando a dissolução da fase sólida. Na equação diferencial parcial que governa o transporte do soluto [Equação (3.7) na página 40], o parâmetro  $\gamma_s$  (com unidade de  $\text{minuto}^{-1}$ ) é introduzido como um termo-fonte multiplicado pela densidade aparente  $\rho_b$ . Assim, o conjunto de parâmetros a serem estimados agora é  $(\theta_s; K_s; D; \gamma_s)$ . Como estimativa inicial para o parâmetro  $\gamma_s$ , após algumas tentativas, foi utilizado sempre o valor  $0,001 \text{ minuto}^{-1}$ .

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os gráficos de concentração ao longo do tempo para cada teste executado nos mesmos moldes das Figuras 5.6 e 5.7, mas agora tendo sido estimado também o parâmetro  $\gamma_s$ . Em ambas as figuras, é possível observar que agora, em quase todos os testes, o Hydrus estimou parâmetros capazes de produzir uma concentração estimada que recupera a magnitude da concentração medida na solução do efluente. Notadamente, no Teste 2D, a concentração estimada ainda foi menor no trecho da curva onde a concentração do efluente alcança o máximo.

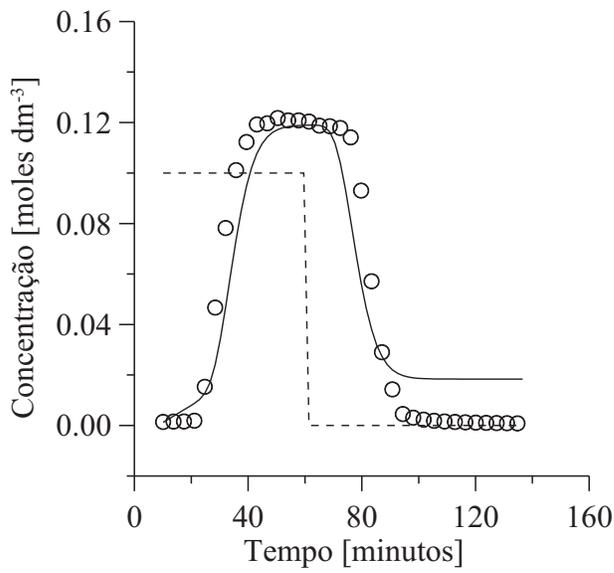
Por outro lado, as Figuras 5.8 e 5.9 mostram que agora a concentração estimada não mais reproduz a magnitude da concentração do efluente quando esta se aproxima de zero no final dos testes. Isto ocorre pelo fato de que o parâmetro  $\gamma_s$  introduz um fator constante na solução do problema direto. Como este valor não é nulo, a concentração do efluente também nunca poderá ser nula, ao contrário do que ocorre na realidade. De fato, apesar de o material estar sempre produzindo novos íons em função da dissolução, ao mesmo tempo o material está sendo lavado pela solução injetada na coluna, proporcionando uma concentração cada vez mais próxima de zero no fim do teste. Em suma, seria preciso um parâmetro  $\gamma_s$  dependente do tempo (o que não mais seria um parâmetro, e sim uma função), para reproduzir mais adequadamente o fenômeno que ocorre dentro da coluna. Infelizmente, este tipo de formulação não está disponível no Hydrus-1D.



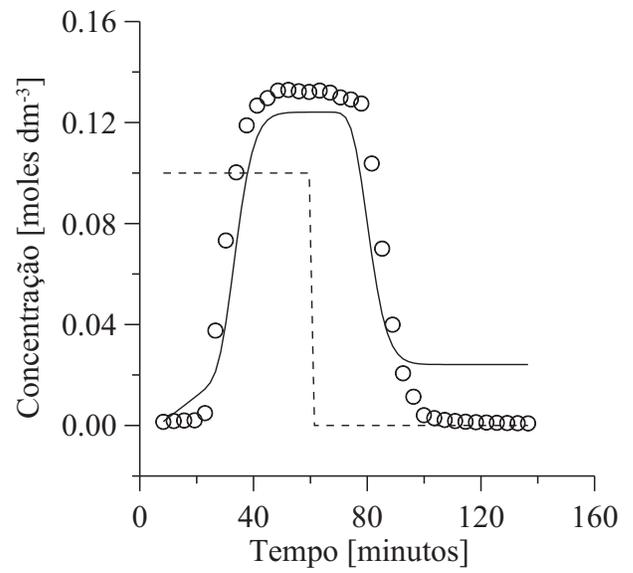
(a) Granulometria A



(b) Granulometria B



(c) Granulometria C



(d) Granulometria D

Figura 5.8: Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 7,62 cm, Testes 1A, 1B, 1C e 1D, com reação na fase sólida.

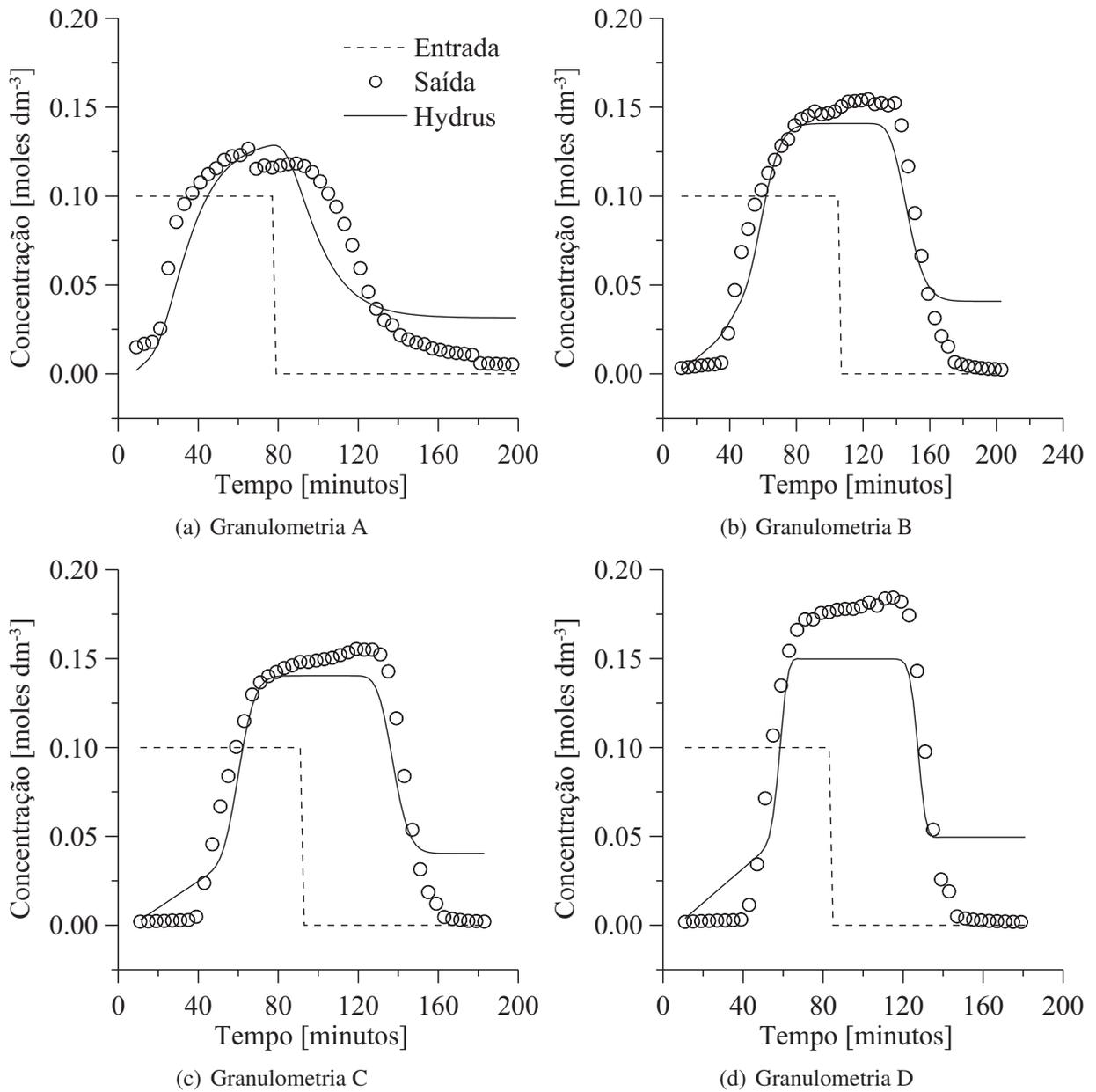


Figura 5.9: Estimativas com a coluna de 10,16 cm x 15,24 cm, Testes 2A, 2B, 2C e 2D, com reação na fase sólida.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das estimativas simultâneas dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$ ,  $D$  e  $\gamma_s$ , juntamente com os respectivos desvios-padrão  $\sigma_{\theta_s}$ ,  $\sigma_{K_s}$ ,  $\sigma_D$  e  $\sigma_{\gamma_s}$  que são calculados automaticamente pelo Hydrus-1D para cada parâmetro estimado.

Com respeito ao parâmetro  $\theta_s$ , assim como observado na Tabela 5.4 (na página 139), a Ta-

bela 5.5 mostra valores compatíveis entre os testes, com desvios-padrão bastante pequenos em relação ao parâmetro estimado. Com respeito ao parâmetro  $D$ , observa-se que as estimativas foram muito boas, com valores compatíveis entre os testes, sendo que houve uma clara redução dos valores conforme a granulometria do material foi reduzida (de A até D), que por sua vez foram acompanhados de desvios-padrão proporcionalmente menores. Da mesma forma que ocorreu nas estimativas sem o parâmetro de reatividade química, a condutividade hidráulica de saturação ( $K_s$ ) foi estimada de maneira irregular, sem um padrão claro compatível com a granulometria do material. Por último, com relação ao parâmetro  $\gamma_s$ , é possível dizer apenas que as estimativas foram boas em função dos desvios-padrão que foram em torno de uma ordem de grandeza menores que os parâmetros estimados.

Tabela 5.5: Parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$ ,  $D$  e  $\gamma_s$  estimados pelo Hydrus-1D.

Teste	$\theta_s$	$\sigma_{\theta_s}$	$K_s$	$\sigma_{K_s}$	$D$	$\sigma_D$	$\gamma_s$	$\sigma_{\gamma_s}$
	[cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> ]		[cm min <sup>-1</sup> ]		[cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ]		[min <sup>-1</sup> ]	
1A	0,36	0,04	0,64	0,30	0,68	0,37	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$6,36 \cdot 10^{-5}$
1B	0,41	0,02	8,56	0,07	0,56	0,17	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$
1C	0,41	0,03	26,61	5,10	0,19	0,09	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-5}$
1D	0,41	0,02	1,44	1,71	0,12	0,06	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$
2A	0,27	0,19	53,44	81,45	2,19	0,80	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-5}$
2B	0,38	0,01	1,78	0,09	0,21	0,08	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$
2C	0,40	0,03	4,13	3,88	0,10	0,06	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-5}$
2D	0,37	0,03	28,16	4,80	0,028	0,005	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$4,76 \cdot 10^{-5}$

### 5.2.1 O sulfato de ferro como traçador

Após a finalização das estimativas utilizando cloreto de potássio como traçador, executou-se um teste com um traçador mais real na solução de deslocamento. Em virtude do que foi estudado no Capítulo 4, determinou-se que, dentre outras espécies, o ferro e o íon sulfato devem ser acompanhados quando se deseja estudar a mobilidade de contaminantes no material da PE4 da INB Caldas. Por isso, foi escolhido utilizar o sal sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ ) como traçador para este novo teste.

Conforme apresentado nas Figuras 4.24 e 4.28 (nas páginas 106 e 110, respectivamente), as concentrações máximas obtidas no líquido ao final dos quatro testes da *Terceira Montagem* foram em torno de  $2 \text{ g dm}^{-3}$  para ferro e  $4 \text{ g dm}^{-3}$  para o íon sulfato. Com o objetivo de eliminar o efeito de sobreposição de concentrações comentado anteriormente, foi preciso preparar o traçador com uma concentração de ferro e íon sulfato que superasse muito a concentração que poderia ser solubilizada do material sólido. Sendo assim, optou-se por preparar o traçador numa concentração 10 vezes maior que a concentração máxima de íon sulfato. Em outras palavras, a solução de deslocamento foi preparada na concentração de  $40 \text{ g dm}^{-3}$  de sulfato de ferro.

No preparo da solução de deslocamento, foi observado que a mesma ficou turva, o que indicava que havia a formação de óxidos de ferro, indesejados. Conforme recomendação do Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN, foi adicionado 1% de ácido sulfúrico, o que tornou a solução límpida.

A concentração do traçador no efluente da coluna não mais foi correlacionada com a condutividade elétrica da solução. Agora, as concentrações de ferro e íon sulfato foram obtidas através de análise química das amostras do efluente da coluna. Os procedimentos de análise já foram apresentados no Capítulo 4, sendo que novamente todas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Química Analítica do LAPOC/CNEN. Desta forma, a determinação da concentração do traçador no efluente via análises químicas permitiu que fossem realizados dois processos de estimativa distintos a partir de um único teste. Ou seja, puderam ser feitas as estimativas utilizando as concentrações do ferro e do íon sulfato separadamente.

Para executar o teste de laboratório, foi selecionado um tamanho de coluna e uma granulometria que forneceram boas estimativas quando foi utilizado o cloreto de potássio como traçador. Visto que o Teste 1C apresentou bons resultados, este foi o escolhido. Sendo assim, o teste com sulfato de ferro foi realizado com a coluna de 10,16 cm de diâmetro por 7,62 cm de altura, preenchida com material na granulometria entre 2,00 mm e 1,40 mm.

Ao longo deste teste seria impossível acompanhar o comportamento da concentração do traçador no efluente da coluna, visto que as concentrações seriam determinadas através de análises químicas. Nem uma medida ilustrativa através da condutividade elétrica foi possível, visto que o

eletrodo utilizado no condutivímetro não foi capaz de registrar uma leitura quando analisou-se a solução de deslocamento pura. Desse modo, foi preciso determinar previamente qual seria o período de injeção da solução de deslocamento e qual seria o período de acompanhamento do efluente após o retorno da injeção para a solução residente. Em função da experiência obtida nos Testes 1A, 1B, 1C e 1D, foi determinado um tempo de injeção de 60 minutos, seguido de um período de mais 60 minutos injetando a solução residente para que a concentração do efluente pudesse retornar ao valor inicial.

Para os dois processos de estimativa, os valores de entrada para o Hydrus-1D são: densidade aparente igual a  $1,37 \text{ g cm}^{-3}$ ; fluxo igual a  $0,113 \text{ cm min}^{-1}$ ; conteúdo de água inicial  $\theta_i$  igual a  $0,44 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ;  $\theta_s^0 = 0,425 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ;  $K_s^0 = 1,12852 \text{ cm min}^{-1}$ ;  $n = 4,4053$ ;  $l = 0,5$ ; e  $D^0 = 1 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ . Diferem apenas os valores das concentrações de ferro e íon sulfato na solução de deslocamento (também determinadas através dos mesmos processos de análises químicas), assim como as concentrações de cada espécie medidas no efluente da coluna.

A Figura 5.10 apresenta os gráficos com as concentrações de ferro e íon sulfato ao longo do tempo para o teste executado utilizando-se sulfato de ferro como traçador. É interessante observar que, apesar de as concentrações terem magnitudes diferentes (não só pela massa atômica dos elementos mas também por conta da adição de ácido sulfúrico na solução de deslocamento), o comportamento transiente delas foi o mesmo. Além disso, as duas curvas de concentração estimada também apresentam o mesmo comportamento, indicando que os parâmetros estimados através das duas espécies foram concordantes entre si. Por outro lado, nos dois gráficos, as curvas com as medidas experimentais apresentaram um comportamento irregular, provavelmente dificultando os processos de estimativa em relação ao observado nas estimativas utilizando cloreto de potássio como traçador. Isso pode ser confirmado quando nota-se que cada curva de concentração estimada conseguiu recuperar apenas razoavelmente a respectiva curva de concentração medida.

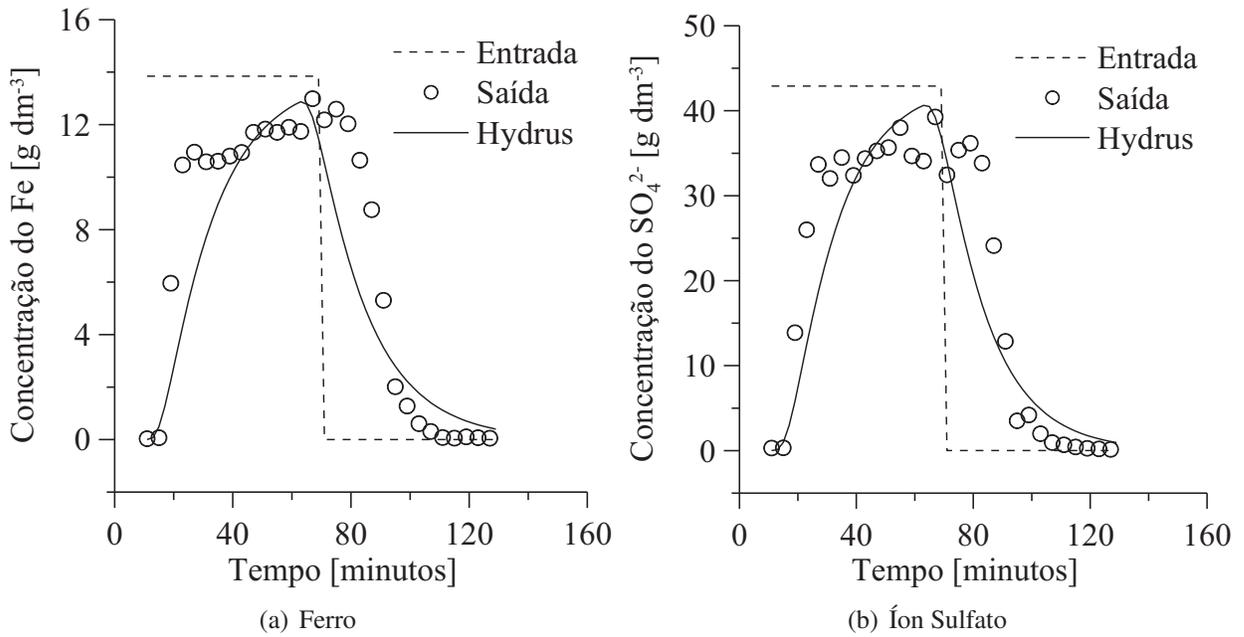


Figura 5.10: Estimativas utilizando sulfato de ferro como traçador.

A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros estimados nos dois processos de estimativa, acompanhados dos desvios-padrão correspondentes. De fato, levando-se em conta os respectivos desvios-padrão, os valores estimados tanto para  $\theta_s$  quanto para  $D$  em cada processo de estimativa foram concordantes. O mesmo não ocorreu para  $K_s$ . E conforme comentado na análise da Figura 5.10, as estimativas do coeficiente de dispersão utilizando sulfato de ferro como traçador apresentaram desvios-padrão maiores se comparados com as estimativas utilizando cloreto de potássio. De qualquer modo, isto não significa que se deve preferir cloreto de potássio ao invés de sulfato de ferro, dado que o coeficiente de dispersão é uma propriedade do soluto atravessando um material.

Tabela 5.6: Parâmetros estimados pelo Hydrus-1D utilizando sulfato de ferro como traçador.

Espécie	$\theta_s$	$\sigma_{\theta_s}$	$K_s$	$\sigma_{K_s}$	$D$	$\sigma_D$
	[cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> ]		[cm min <sup>-1</sup> ]		[cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> ]	
Fe	0,70	0,27	153,5	12,0	4,35	2,96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,55	0,15	40,6	3,5	2,79	1,59

# Capítulo 6

## Conclusões e Sugestões

### 6.1 Conclusões

#### 6.1.1 Experimento de drenagem ácida

Como conclusão do Experimento de Drenagem Ácida realizado neste trabalho, conforme já comentado nas Seções 4.4.5 e 4.5 (nas páginas 123 e 124), ficou claro quais espécies químicas são mais solubilizadas no processo e quais devem ser acompanhadas nos estudos de contaminação que dizem respeito a PE4 da INB Caldas. Dentre as espécies estáveis estudadas na *Terceira Montagem*, é muito importante acompanhar o ferro e o íon sulfato. Dentre os isótopos radioativos, em ordem decrescente, é importante acompanhar urânio, chumbo-210, tório, rádio-226 e rádio-228.

#### 6.1.2 Estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto

Através de Experimentos de Transporte de Solute associado ao código de simulação computacional Hydrus-1D, que possui implementado o Método de Levenberg-Marquardt para estimativa de parâmetros, foram simultaneamente estimados o conteúdo de água de saturação  $\theta_s$ , a condutividade hidráulica de saturação  $K_s$  e o coeficiente de dispersão  $D$  de amostras do material da PE4 da INB Caldas em diferentes granulometrias. Para isso foi primeiramente utilizado o sal cloreto de potássio como traçador. Os resultados mostraram que o parâmetro  $D$  foi mais bem estimado se comparado às estimativas de  $\theta_s$  e  $K_s$ . Entretanto, devido a uma questão de sobreposição de concentrações, o modelo implementado no Hydrus-1D não foi capaz de recuperar adequadamente as magnitudes das curvas com as concentrações medidas, apesar de recuperar o comportamento das mesmas. Por isso, foi acrescentado mais um parâmetro ( $\gamma_s$ ) ao modelo, sendo que este novo parâmetro representa a reação de dissolução da fase sólida. As estimativas dos quatro parâme-

tros simultaneamente foram muito boas, sendo que novamente o coeficiente de dispersão  $D$  teve as menores incertezas associadas e portanto este parâmetro foi o mais bem estimado. Além disso, utilizando este parâmetro adicional, as curvas com as concentrações estimadas foram capazes de reproduzir adequadamente as curvas com as concentrações medidas nos experimentos, exceto para tempos próximos do final do experimento. Concluiu-se que o parâmetro representando a dissolução da fase sólida precisaria ser modelado como uma função dependente do tempo, de tal forma que sua atuação pudesse ser minimizada próximo do final do experimento.

Empregando o sulfato de ferro como traçador, também foi possível realizar a estimativa simultânea dos parâmetros  $\theta_s$ ,  $K_s$  e  $D$ . Na verdade, a partir de um único teste, foi possível realizar dois processos de estimativa distintos, um utilizando as concentrações medidas de ferro e outro utilizando as concentrações medidas de íon sulfato. As estimativas foram concordantes entre si para  $\theta_s$  e  $D$ , o mesmo não ocorrendo para  $K_s$ .

Os resultados das estimativas deixaram claro que o coeficiente de dispersão  $D$  e o conteúdo de água de saturação  $\theta_s$  podem ser bem estimados pela metodologia utilizada neste trabalho, ao passo que para a condutividade hidráulica de saturação  $K_s$  as estimativas apresentaram incertezas relativamente grandes.

## 6.2 Sugestões

### 6.2.1 Experimento de drenagem ácida

Como sugestões para um próximo trabalho visando o estudo da oxidação da pirita no material da PE4 (ou materiais semelhantes) é possível destacar:

- avaliar outros potenciais contaminantes que sejam de interesse;
- alterar a relação sólido-líquido com o objetivo de verificar a influência da granulometria do material;
- avaliar os nutrientes consumidos pelas bactérias catalisadoras, tais como oxigênio dissolvido e íon nitrato, para que possa ser quantificada a atuação desse organismos no processo de oxidação da pirita.

Uma breve revisão de literatura (LEFEBVRE et al., 2001; SRACEK et al., 2004) indica que a evolução natural deste trabalho, no sentido de obter-se um entendimento mais completo dos fenômenos que ocorrem no interior das pilhas de estéreis da INB Caldas, será realizar uma caracterização geoquímica completa de cada pilha. Tal trabalho envolverá a avaliação dos processos geoquímicos

incluindo o mecanismo de drenagem ácida e o papel de minerais secundários no processo. Conforme realizado por Sracek et al. (2004), será preciso portanto investigar as pilhas propriamente ditas em campanhas experimentais dispendiosas, usando traçadores e realizando amostragens através de lisímetros instalados nas mesmas. Porém, antes de realizar um trabalho tão extenso, provavelmente será interessante realizar uma caracterização geoquímica de amostras do material das pilhas, tal como realizado por Tran et al. (2003).

### **6.2.2 Estimativa de parâmetros hidráulicos e de transporte de soluto**

Para trabalhos futuros, sugere-se realizar as estimativas a partir de experimentos realizados com outros traçadores, estáveis e radioativos e com outras granulometrias do material da PE4 da INB Caldas. Isto seria útil no sentido de obter um entendimento mais completo da mobilidade dos diversos contaminantes envolvidos no processo de drenagem ácida na Pilha de Estéreis número 4.

Como sugestões para um próximo trabalho visando a estimativa dos parâmetros hidráulicos e de transporte de materiais com características semelhantes as do material da PE4, recomenda-se determinar a condutividade hidráulica de saturação em experimentos à parte ou mesmo no campo, conforme sugerido por exemplo por Libardi (2005) e por Reynolds et al. (2002). Através de instrumentação, seria possível também medir o conteúdo de água. Desta forma, os dados experimentais seriam utilizados pelo Hydrus-1D apenas para estimar o coeficiente de dispersão, o que certamente faria a estimativa melhorar, apresentando menores incertezas.

Outra estratégia seria modificar o método de estimativa, usando por exemplo algoritmos genéticos conforme pode ser visto por exemplo em Massoudieh, Mathew e Ginn (2008). Este tipo de algoritmo tem a vantagem de convergir mais facilmente para o mínimo global da função objetivo, eliminando as estimativas baseadas em mínimos locais, que por sua vez resultam em parâmetros estimados com grandes incertezas e muito dependentes das estimativas iniciais utilizadas para os parâmetros. Salienta-se, entretanto, que para implementar um modelo baseado neste tipo de algoritmo seria necessário desenvolver toda a formulação matemática para o modelo selecionado para o problema, incluindo aí todos os passos subsequentes tais como a derivação da solução numérica e a implementação de todo o processo de estimativa num código computacional.

Seria interessante também determinar as condições experimentais ótimas no sentido de fornecer as estimativas com incertezas mínimas, tal como explicado na Seção 3.5.3 (na página 52) e realizado por Catania e Paladino (2009). Por exemplo, realizando a otimização do experimento, valores ótimos para o tempo de duração do período de injeção da solução de deslocamento e para o tempo total de duração do ensaio poderiam ser determinados. Novamente, para isso seria preciso implementar a metodologia de otimização do experimento e demais passos em um código

computacional.

De posse de mais informações reais sobre o material da PE4, tais como parâmetros hidráulicos e de transporte estimados, distribuição granulométrica da pilha, etc, será importante aumentar a complexidade dos modelos considerados. Neste sentido, certamente será útil considerar modelos de transporte geoquímico, tal como descrito por Šimůnek e Valocchi (2002), já que este tipo de modelo incorpora as equações com as reações geoquímicas envolvidas, tais como complexação, reações de troca de cátions, reações de adsorção e precipitação-dissolução, entre outras. De fato, conforme comentado na revisão de literatura, recentemente Franklin (2007) fez uma modelagem hidrológica bidimensional da PE4 utilizando o Hydrus-2D, usando informações do código de modelagem geoquímica STEADYQL. Entretanto, esta modelagem foi desacoplada, ou seja, executando o Hydrus-2D e o STEADYQL separadamente. Atualmente, uma alternativa possível seria utilizar o código computacional HP1, que é o acoplamento do código Hydrus-1D com o código PHREEQC (PARKHUST, 1995), este último capaz de modelar reações geoquímicas. Desta forma, o código HP1 é capaz de modelar o escoamento de solutos em meios porosos variavelmente saturados, considerando reações biogeoquímicas cinéticas ou em equilíbrio.

## 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.

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.

CHELLAM, S.; CLIFFORD, D. A. Physical-chemical treatment of groundwater contaminated by leachate from surface disposal of uranium tailings. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 10, p. 942–952, October 2002.

- 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.
- CONAMA. *Resolução Número 357*. Março 2005.
- COTTA, R. M.; MIKHAILOV, M. D.; RUPERTI JR., N. J. Analysis of radioactive waste contamination in soils: solution via symbolic manipulation. In: *International Conference on the Radiological Accident of Goiânia — 10 years later*. Goiânia, GO, Brazil: [s.n.], 1997.
- 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. Radioecological characterization of a uranium mining site located in a semi-arid region in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 88, n. 2, p. 140–157, 2006.
- 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 estéril 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.

FURRER, G.; SOLLINS, P.; WESTALL, J. C. The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: II. acidity of soil solution. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 2263–2374, 1990.

FURRER, G.; WESTALL, J. The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: I. mathematical definition of the model. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 595–601, 1989.

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.

GARCIA JUNIOR, O. *Estudo da Biolixiviação de Urânio por Thiobacillus ferrooxidans*. Tese (Doutorado) — Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1989.

HANCOCK, G. R. et al. A methodology for the assessment of rehabilitation success of post mining landscapes — sediment and radionuclide transport at the former Nabarlek uranium mine, Northern Territory, Australia. *Science of the Total Environment*, v. 354, p. 103–119, 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.

JOHNSON, W. H. et al. Variations in depleted uranium sorption and solubility with depth in arid soils. *Soil & Sediment Contamination*, v. 13, p. 533–544, 2004.

JONES, J. G. Aguid to methods for estimating microbial numbers and biomass in fresh water. *Scientific Publications on Freshwater Biology Assessment*, v. 39, 1979.

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.

LEAL, M. A.; RUPERTI JR., N. J.; COTTA, R. M. A two-dimensional model for the analysis of radioactive waste contamination in soils: the integral transform method. In: *International Conference on the Radiological Accident of Goiânia — 10 years later*. Goiânia, GO, Brazil: [s.n.], 1997.

LEDIN, M.; PEDERSEN, K. The environmental impact of mine wastes — roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, v. 41, p. 67–108, 1996.

LEFEBVRE, R. et al. Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage. 1: Conceptual model and system characterization. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 52, p. 137–164, 2001.

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.

LI, L. et al. Mineral transformation and biomass accumulation associated with uranium bioremediation at Rifle, Colorado. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 14, p. 5429–5435, 2009.

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

LIDE, D. R. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 84<sup>th</sup> Edition, 2003 – 2004. ed. [S.l.]: CRC Press, 2003. Section 4 - Properties of the Elements and Inorganic Compounds.

- 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.
- MACACINI, J. F. *Desenvolvimento de método para quantificação de taxa de exalação de  $^{222}\text{Rn}$  em bacia de rejeitos radioativos e estudo de solo como material mitigador*. Tese (Doutorado) — Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2008.
- 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.
- MOREIRA, P. H. da S. et al. Inverse analysis in mass diffusion with electrical conductivity measurements. In: *17th International Congress of Mechanical Engineering — COBEM 2003*. São Paulo, SP, Brazil: [s.n.], 2003.
- NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v. 17, p. 269–278, 2008.
- NASCIMENTO, U. da C. S. et al. Transport of contaminants in porous media columns: direct and inverse analysis. In: *Proceedings of the 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering — ENCIT 2004*. Rio de Janeiro, RJ, Brazil: [s.n.], 2004.
- OLIVEIRA, A. P.; REY SILVA, D. V. F. M. *Estimativa da condutividade térmica e da capacidade térmica volumétrica em experimentos em regime transiente*. Dissertação (Projeto Final do Curso de Engenharia Mecânica) — Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Julho 2000.
- OLIVEIRA, A. P. et al. Estimation of thermal conductivity and volumetric heat capacity in transient experiments. In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*. Águas de Lindóia, SP, Brasil: [s.n.], 1999.

- OLIVEIRA, A. P. de et al. Study of waste rock producing acid drainage in the Brazilian first uranium mine. In: *Proceedings of the 2009 International Nuclear Atlantic Conference – INAC2009*. Rio de Janeiro, Brazil: [s.n.], 2009. Paper No. E04-664.
- ORLANDE, H. R. B.; ÖZISIK, M. N. Inverse problems computations in heat and mass transfer. In: *Proceedings of the International Conference on Computational Heat and Mass Transfer*. Eastern Mediterranean University, G. Magusa, Turkey: [s.n.], 1999.
- OSIENSKY, J. L.; PETERSON, K. A.; WILLIAMS, R. E. Solute transport simulation of aquifer restoration after in situ uranium mining. *Ground Water Monitoring Review*, v. 8, n. 2, p. 137–144, 1988.
- ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. *Inverse heat transfer – fundamentals and applications*. New York, USA: Taylor & Francis, 2000.
- PARKHUST, D. L. *PHREEQC – A computer program for speciation, reactionpath, advective transport, and geochemical calculations*. [S.l.], 1995. 143p.
- PEREIRA, L. M. et al. Estimation of the apparent mass diffusion coefficient by using inverse analysis and radiation measurement techniques. In: *Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice. 3rd Int. Conference on Inverse Problems in Engineering*. Port Ludlow, WA, USA: [s.n.], 1999.
- PEREIRA, L. M. et al. A comparison of concentration measurement techniques for the estimation of the apparent mass diffusion coefficient. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 3, p. 253–265, September 2001.
- PIRES DO RIO, M. A. et al. Environmental radiological impact associated with non-uranium mining industries: a proposal for screening criteria. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 59, p. 1–17, 2002.
- PLECAS, I.; DIMOVIC, S. Immobilization of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in concrete matrix. Part 2: Mathematical modeling of transport phenomena. *Annals of Nuclear Energy*, v. 32, p. 1509–1515, 2005.
- PONTEDEIRO, E. M. et al. The effects of preferential flow and soil texture on risk assessments of a NORM waste disposal site. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 648–655, 2010.

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.

REY SILVA, D. V. F. M. *Estimativa de propriedades térmicas de materiais ablativos*. Dissertação (Tese de Mestrado) — Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Novembro 2001.

REY SILVA, D. V. F. M. et al. Sequential estimation of thermal conductivity and volumetric heat capacity. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas, ENCIT*. Porto Alegre, RS, Brasil: [s.n.], 2000.

REY-SILVA, D. V. F. M. et al. Effects of bacterial action on waste rock producing acid drainage in the Brazilian first uranium mine. In: *Proceedings of the 2009 International Nuclear Atlantic Conference – INAC2009*. Rio de Janeiro, Brazil: [s.n.], 2009. Paper No. E04-817.

REY SILVA, D. V. F. M.; ORLANDE, H. R. B. Estimation of thermal properties of ablating materials. In: *International Symposium on Inverse Problems in Engineering*. Nagano, Japão: [s.n.], 2001.

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.

RIEUWERTS, J. S.; AUSTIN, S.; HARRIS, E. A. Contamination from historic metal mines and the need for non-invasive remediation techniques: a case study from southwest england. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 148, p. 149–158, 2009.

ROMANI, Z. V. et al. Análise da contaminação de solos por rejeitos radioativos. Parte I: soluções por transformação integral. In: *International Conference on the Radiological Accident of Goiânia — 10 years later*. Goiânia, GO, Brasil: [s.n.], 1997.

SILVA, N. C. da. *Radionuclídeos naturais e elementos tóxicos em pilhas de fosfogesso no Brasil: caracterização e lixiviação*. Tese (Doutorado) — Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo – USP, 2001.

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.
- ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. T.; ŠEJNA, M. *The HYDRUS Software Package for Simulating Two- and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*. Prague, Czech Republic, 2006. Version 1.0.
- 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.
- SOBEK, A. A. et al. *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. Cincinnati, Ohio 45268, March 1978. West Virginia University, In Cooperation with the West Virginia Geological and Economic Survey.
- SOUZA, R. et al. Analysis of radioactive waste contamination in soils. Part III: Estimation of apparent diffusion coefficient. In: *International Conference on the Radiological Accident of Goiânia — 10 years later*. Goiânia, GO, Brazil: [s.n.], 1997.
- SOUZA, V. P. de. *Drenagens ácidas do estéril piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: interpretação e implicações ambientais*. Dissertação (Mestrado) — Departamento de Engenharia de Minas, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, SP, Dezembro 1995.
- SRACEK, O. et al. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 69, n. 1-2, p. 45–71, 2004.
- 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.

THOMPSON, P. A.; KURIAS, J.; MIHOK, S. Derivation and use of sediment quality guidelines for ecological risk assessment of metals and radionuclides released to the environment from uranium mining and milling activities in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 110, p. 71–85, 2005.

TOMPSON, A. F. B. et al. Analysis of radionuclide migration through a 200-m vadose zone following a 16-year infiltration event. *Advances in Water Resources*, v. 29, p. 281–292, 2006.

TRAN, A. B. et al. Geochemical and mineralogical characterisation of two contrasting waste rock dumps – the inap waste rock dump characterisation project. In: *Proceedings of the Sixth International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) – 6th ICARD*. Cairns, QLD, Australia: [s.n.], 2003. p. 939–948.

TUOVINEN, O. H.; KELLY, D. P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-fixation and iron oxidation as measures of growth. *Archives of Microbiology*, v. 88, n. 4, p. 285–298, December 1973.

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.

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.

VEIGA, L. H. S. et al. Preliminary indoor radon risk assessment at the Poços de Caldas Plateau, MG — Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 70, p. 161–176, 2003.

WABER, N.; SCHORSCHER, H. D.; PETERS, T. *Mineralogy, petrology and geochemistry of the Poços de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil. I: Osamu Utsumi uranium mine*. [S.l.], January 1991.

WEHRER, M.; TOTSCHE, 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.