

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

MODELAGEM TRANSIENTE E NÃO SATURADA DO
TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM REJEITOS APLICADA
AO ENSAIO EM COLUNA

ALUNO: ELIU JAMES CARBAJAL SALINAS, M.Sc.

ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, Ph.D.

TESE DE DOUTORADO EM GEOTECNIA

PUBLICAÇÃO: G.TD-178/2022

BRASÍLIA/DF: SETEMBRO/2022

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

MODELAGEM TRANSIENTE E NÃO SATURADA DO
TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM REJEITOS APLICADA
AO ENSAIO EM COLUNA

ELIU JAMES CARBAJAL SALINAS, M.Sc.

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

APROVADA POR:

PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, Ph.D. (UnB)
(ORIENTADOR)

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

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

PROF. ELISABETH RITTER, D.Sc. (UERJ)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 09 de setembro de 2022.

FICHA CATALOGRÁFICA

CARBAJAL SALINAS ELIU JAMES

Modelagem Transiente e Não Saturada do Transporte de Contaminantes em Rejeitos Aplicada ao Ensaio em Coluna [Distrito Federal] 2022

xvii, 97p, 300 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Geotecnia, 2022)

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1. Fluxo Não Saturado

2. Rejeitos de Mineração

3. Ensaio em Coluna

4. Análise Numérica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CARBAJAL, S. E., (2022). Modelagem Transiente e Não Saturada do Transporte de Contaminantes em Rejeitos Aplicada ao Ensaio em Coluna. Tese de Doutorado, Publicação **G.TD-178/2022**, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 97 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DE AUTOR: Eliu James Carbajal Salinas

TÍTULO DA TESE DE DOUTORADO: Modelagem Transiente e Não Saturada do Transporte de Contaminantes em Rejeitos Aplicada ao Ensaio em Coluna.

GRAU / ANO: Doutor / 2022

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

Eliu James Carbajal Salinas

eliucarbajal@gmail.com

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho com todo meu amor e carinho:

Aos meus pais, Rodolfo e Ana, pela dedicação e amor em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos Jhojan e Yohanna. Sem vocês eu não teria chegado tão longe.

A minha esposa Carolina com todo meu amor e carinho. Apesar de ter passado momentos difíceis sempre me deu a sua compreensão, carinho e amor.

A meu filho Rodrigo, por ser minha fonte de motivação e inspiração para poder superar-me cada dia mais e assim poder lutar para que a vida nos conceda um futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, ao Senhor dos Milagros, a Santa Rosa de Quives e a Virgem de Guadalupe, pela oportunidade e bênçãos que me concede.

Ao meu orientador André Brasil pela confiança prestada, motivação constante, conselho, ensinamentos, paciência e sabedoria na condução da orientação no desenvolvimento da tese. Muito obrigado pela amizade, você é uma pessoa maravilhosa!

Ao doutor Roberto Rodríguez e ao Instituto Geológico Minero de España (IGME), por fornecer os dados experimentais dos ensaios de curva de retenção de água no solo, condutividade hidráulica saturada e ensaios de sorção (ensaio em coluna e ensaio Batch). Sem esses dados não teria sido possível simular o transporte de contaminantes em condição não saturada.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UnB pelos ensinamentos transmitidos, pelas contribuições na minha pesquisa e pelo apoio nos momentos necessários.

À Mariana do Santos, por acompanhar de perto o desenvolvimento do artigo e ter estado sempre disposta a ajudar na interpretação, na escrita e na publicação. Sou muito abençoado por ter conhecido você!

À Universidade de Brasília (UnB), ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

Eliu Carbajal

RESUMO

A mineração é uma importante atividade econômica no mundo moderno. No entanto, apesar dos benefícios gerados, a mineração produz enormes volumes de rejeito, um passivo ambiental com inúmeros prejuízos ao meio ambiente. A forma mais comum de armazená-lo é por meio de barragens de rejeito, sendo imprescindível que durante sua operação o correto funcionamento dos sistemas de drenagem e filtração estejam garantidos, de modo a dificultar a movimentação do soluto, ao longo de toda a vida útil da mina e após seu fechamento. Pesquisas sobre transporte de contaminantes em barragens de rejeito são importantes para avaliar o grau de contaminação e propor medidas preventivas ou corretivas. Na prática geotécnica, o fluxo de solutos é geralmente caracterizado pela solução numérica da equação de Richards para descrever o movimento da água acoplada a equação de advecção-dispersão a duas frações de água (móvel e imóvel), para descrever o movimento do contaminante. Este estudo teve como objetivo modelar e simular o transporte de contaminantes em um ensaio em coluna laboratorial, utilizando uma nova formulação analítica e códigos matemáticos, através de rejeitos em condições transientes não saturadas. A solução analítica para a equação de Richards foi utilizada para simular a variação do conteúdo volumétrico de água e para determinar a pluma contaminante transiente usando a equação advecção-dispersão a duas frações de água (móvel e imóvel), posteriormente. Os modelos foram utilizados para ajustar os dados experimentais de caracterização hidráulica e ensaios de contaminação. Por fim, a pluma contaminante normalizada (c_w/c_0) foi simulada em função do tempo e do espaço. Comparações com dados experimentais mostraram que as formulações analíticas expressaram adequadamente o processo de infiltração de contaminantes através do meio poroso não saturado. As formulações oferecidas se comportaram de forma eficaz e configuram-se como uma nova abordagem para resolver vários problemas de contaminação em condições transiente não saturada, fornecendo informações sobre muitos processos complexos que ocorrem nos testes de laboratório e requer muito menos esforço computacional em comparação com os programas atuais para modelar o transporte de solutos usando métodos numéricos.

Palavras-chave: Fluxo Não Saturado, Rejeito Mineração, Ensaio em Coluna e Análise numérica.

ABSTRACT

Mining is an important economic activity in the modern world. However, despite the benefits generated, mining produces huge volumes of tailing, an environmental liability with numerous damages. The most common way to store it is through tailing dams. Also, it is essential that during its operation the correct functioning of the drainage and filtration systems are guaranteed, in order to make it difficult for the solute to move throughout its useful life of the mine and after its closure. Research on the transport of contaminants in tailing dams is important to assess the degree of contamination and propose preventive or corrective measures. In geotechnical practice, solute flow is generally characterized by the numerical solution of the Richards equation to describe the movement of water coupled to the advection-dispersion equation for two water fractions (mobile and immobile) to describe the movement of the contaminant. This study aimed to model and simulate the transport of contaminants in an experimental column, using a new analytical formulation and mathematical algorithms, through tailing in unsaturated transient conditions. The analytical solution for the Richards equation was used to simulate the variation of the volumetric water content and to determine the transient contaminant plume using the advection-dispersion equation to two fractions of water (static and in movement), afterwards. The models were used to calibrate experimental data from hydraulic characterization and contamination tests. Finally, the normalized contaminant plume (c_w/c_0) was simulated as a function of time and space. Comparisons with experimental data showed that the analytical formulations adequately expressed the process of infiltration of contaminants through the unsaturated porous medium. The offered formulations behaved effectively and configures themselves as a new approach to solve various contamination problems in unsaturated transient conditions, providing information about many complex processes that occur in laboratory tests and requires much less computational effort compared to the current programs to model solute transport using numerical methods.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	2
1.2	Objetivo	4
1.3	Estrutura da Tese	5
2	TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO NÃO SATURADO..	7
2.1	Fluxo em Meios Porosos Não Saturados	7
2.2	Solucao Analítica da Equação de Richards 1D	15
2.3	Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Não Saturados.....	17
2.3.1	Mecanismos Físicos de Transporte	18
2.3.2	Mecanismo de Interação Meio Poroso-Contaminante.....	19
2.3.3	Modelo ADE	20
2.3.4	Modelo ADE-MIM	25
2.4	Solução Analítica da ADE e ADE-MIM	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1	Materiais	34
3.1.1	Natureza de Rejeito.....	34
3.1.2	Caracterização Mineralógica e Química do Rejeito.....	36
3.1.3	Ensaio de Caracterização Física do Rejeito	39
3.1.4	Ensaio de Caracterização Hidráulica do Rejeito	40
3.1.5	Ensaio de Transporte de Contaminantes	42
3.2	Metodologia.....	52
3.2.1	Revisão Bibliográfica.....	54
3.2.2	Ajuste do Modelo	54

3.2.3	Modelagem de Transporte de Contaminantes.....	58
4	AJUSTE DE PARÂMETROS DE FLUXO E TRANSPORTE.....	62
4.1	Condutividade Hidráulica Saturada.....	62
4.2	Curva de Retenção de Água no Solo	63
4.3	Isoterma de Sorção Não Linear.....	64
4.4	Curva de Chegada.....	66
5	MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	71
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS.....	86
6.1	Conclusões.....	86
6.2	Sugestões.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição mineralógica em % peso do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	37
Tabela 3-2: Principais características da água intersticial da barragem de rejeito SAL (concentração em mg/L, Eh em mV) (Rodríguez, 2002).	38
Tabela 3-3: Principais componentes do rejeito SAL (teor dos elementos em % em peso) (Rodríguez, 2002).	39
Tabela 3-4: Caracterização do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	39
Tabela 3-5: Valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	43
Tabela 3-6: Concentração de metais no rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	44
Tabela 3-7: Características do metal usado no ensaio Batch e coluna (Rodríguez, 2002).	45
Tabela 3-8: Relação de concentrações de soluto na solução aquosa para a qual a isoterma de sorção do rejeito SAL foi realizada (Rodríguez, 2002).	45
Tabela 3-9: Características e propriedades físicas da coluna utilizada nos ensaios de transporte de contaminantes (Rodríguez, 2002).	50
Tabela 3-10: Características e concentrações no ensaio de coluna (Rodríguez, 2002).	50
Tabela 4-1. Parâmetros de ajuste do modelo de Samarasinghe <i>et al.</i> (1982) da curva de condutividade hidráulica saturada.	62
Tabela 4-2. Parâmetros de ajuste do modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a) da curva de retenção de água no solo.	63
Tabela 4-3. Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich, parâmetros de distribuição (K_L) e fator de retardamento (R_L), linearizado pela metodologia de Van Genuchten (1981).	65
Tabela 4-4. Parâmetros de ajuste da ADE – Gershon & Nir (1969).....	69
Tabela 4-5. Parâmetros de ajuste da ADE-MIM – Toride <i>et al.</i> (1995).....	70
Tabela 5-1: Parâmetros de entrada na simulação de transporte de contaminantes.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Migração de contaminante numa barragem de rejeito.....	3
Figura 2-1: Volume de controle infinitesimal para o balanço de massa de fluxo de água.....	7
Figura 2-2: Volume de controle infinitesimal da taxa de fluxo de contaminante.	21
Figura 2-3: Isoterma de Freundlich: Sorção como função da concentração.....	25
Figura 2-4: Razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet (modificado Perkins & Johnson, 1963)	32
Figura 3-1: Localização das barragens de rejeito no município de Mayarí (Nicaro) e Moa (modificado de Rodriguez, 2002).....	35
Figura 3-2: Processo de obtenção do níquel e cobalto (modificado de Rodriguez, 2002)	36
Figura 3-3: Curva granulométrica do rejeito SAL (modificado de Rodriguez, 2002).....	40
Figura 3-4. Dados experimentais da condutividade hidráulica saturada (Rodríguez, 2002).	41
Figura 3-5. Curva de retenção de água no solo do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).....	42
Figura 3-6. Isoterma de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	47
Figura 3-7. Seção da coluna usada em teste de fluxo e transporte: (01) parede de aço, (02) contraporca, (03) parede plástica (PVC), (04) o-ring plástico para ajuste dos conectores, (05) o-ring de ajuste entre o tubo plástico e o o-ring externo, (06), (07) e (08) anéis concêntricos que atuam como filtro e distribuem uniformemente a água, (09) amostra do sólido (Rodríguez, 2002). ...	48
Figura 3-8. Esquema onde estão os componentes da montagem da coluna de rejeito e os equipamentos utilizados nos ensaios laboratoriais (Rodríguez, 2002).	49
Figura 3-9. Curva de chegada experimentais com monossoluções de Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} do tipo de concentração relativa versus volume de poros do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	51
Figura 3-10. Curvas de chegada experimentais com monossoluções do tipo de concentração relativa versus tempo do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).	52

Figura 3-11. Metodologia de transporte de contaminantes em condição não saturada.....	53
Figura 4-1. Ajuste dos dados experimentais da curva de condutividade hidráulica saturada pelo modelo de Samarasinghe <i>et al.</i> (1982).....	62
Figura 4-2. Ajuste dos dados experimentais da curva de retenção de água no solo, para trajetórias de secagem e molhagem, pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a).....	63
Figura 4-3. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Ni ²⁺ pelo modelo de Freundlich.	64
Figura 4-4. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Mn ²⁺ pelo modelo de Freundlich.	64
Figura 4-5. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Cr ⁶⁺ pelo modelo de Freundlich.	65
Figura 4-6. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Ni ²⁺ , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).	66
Figura 4-7. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Ni ²⁺ , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride <i>et al.</i> (1995).	67
Figura 4-8. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Mn ²⁺ , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).	67
Figura 4-9. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Mn ²⁺ , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride <i>et al.</i> (1995).	68
Figura 4-10. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Cr ⁶⁺ , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).	68
Figura 4-11. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Cr ⁶⁺ , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride <i>et al.</i> (1995).	69
Figura 5-1: Caso representado pela simulação 1D (a) antes do início do fenômeno e (b) no momento inicial do fenômeno.....	72
Figura 5-2: Teor de umidade volumétrica transiente, para várias profundidades.	74
Figura 5-3: Sucção mátrica transiente, para várias profundidades	75
Figura 5-4: Condutividade hidráulica não saturada, várias profundidades	76

Figura 5-5: Grau de saturação por tempo para várias profundidades.....	77
Figura 5-6: Velocidade de percolação contaminado por tempo para várias profundidades.....	77
Figura 5-7: Fator de tortuosidade dos caminhos de fluxo por tempo para várias profundidades.....	78
Figura 5-8: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Ni^{2+} , para várias profundidades.....	79
Figura 5-9: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Mn^{2+} , para várias profundidades.....	79
Figura 5-10: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Cr^{6+} , para várias profundidades.....	80
Figura 5-11: Fator de retardamento do Ni^{2+} transiente para várias profundidades.....	81
Figura 5-12: Fator de retardamento do Mn^{2+} transiente para várias profundidades.....	81
Figura 5-13: Fator de retardamento do Cr^{6+} transiente para várias profundidades.....	82
Figura 5-14: Concentração normalizada do Ni^{2+} transiente, para várias profundidades.....	83
Figura 5-15: Concentração normalizada do Mn^{2+} transiente, para várias profundidades.....	83
Figura 5-16: Concentração normalizada do Cr^{6+} transiente, para várias profundidades.....	83
Figura 5-17: Concentração normalizada do Ni^{2+} transiente.....	84
Figura 5-18: Concentração normalizada do Mn^{2+} transiente.....	84
Figura 5-19: Concentração normalizada do Cr^{6+} transiente.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ACL	rejeito gerado pelo processo de lixiviação com carbonato amoniacal
ADE	modelo de equilíbrio físico de advecção-dispersão
ADE-MIM	modelo de não equilíbrio de advecção-dispersão a duas frações de água
CTC	capacidade de troca catiônica
IP	índice de plasticidade
LL	limite de liquidez
LP	limite de plasticidade
ML	siltos de baixa plasticidade
pH	acidez ou basicidade de uma solução aquosa
PVC	policloreto de polivinila
SAL	rejeito gerado pelo processo de lixiviação com ácido sulfúrico
SUCS	classificação unificada dos solos

LETRAS ARÁBICAS

a_s	coeficiente de advecção não saturado	LT^1
b	parâmetro de ajuste de Samarasinghe <i>et al.</i> (1982)	-
C	parâmetro de ajuste de Samarasinghe <i>et al.</i> (1982)	LT^1
c_0	concentração inicial	ML^{-3}
c_a	concentração do contaminante na fase gasosa	ML^{-3}
c_{im}	concentração de solutos na fase líquida imóvel	ML^{-3}
c_m	concentração de solutos na fase líquida móvel	ML^{-3}
c_s	concentração do contaminante na fase sólida	MM^1
c_t	concentração total de contaminante	ML^{-3}
C_w	concentração normalizada	-
c_w	concentração do contaminante na fase líquida	ML^{-3}
D^*	difusão molecular	L^2T^{-1}
D_0	coeficiente de difusão molecular na solução aquosa	L^2T^{-1}

D_c	Diâmetro da coluna	
D_h	dispersão hidrodinâmica	L^2T^{-1}
D_{im}	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase imóvel	L^2T^{-1}
D_m	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel	L^2T^{-1}
D_{me}	dispersão mecânica	L^2T^{-1}
dx	diferencial de espaço na direção x	L
D_x	difusividade não saturada da água na direção x	L^2T^{-1}
dy	diferencial de espaço na direção y	L
D_y	difusividade não saturada da água na direção y	L^2T^{-1}
dz	diferencial de espaço na direção z	L
D_z	difusividade não saturada da água na direção z	L^2T^{-1}
e	índice de vazios	
E	erro	
f	fração de sítios de sorção que se equilibram com a fase líquida móvel	-
g	aceleração da gravidade	LT^{-2}
J_a	fluxo de massa por advecção	$ML^{-2}T^{-1}$
J_d	fluxo de massa por dispersão	$ML^{-2}T^{-1}$
J_z	fluxo total de massa por área	$ML^{-2}T^{-1}$
K_d	coeficiente de distribuição de soluto	L^3M^{-1}
K_f	coeficientes de ajuste de Freundlich	
K_L	coeficiente de distribuição linearizado por Van Genuchten (1981)	L^3M^{-1}
k_{sx}	condutividade hidráulica saturada direção x	LT^{-1}
k_{sy}	condutividade hidráulica saturada direção y	LT^{-1}
k_{sz}	condutividade hidráulica saturada direção z	LT^{-1}
k_x	função de condutividade hidráulica não saturada na direção x	LT^{-1}
k_y	função de condutividade hidráulica não saturada na direção y	LT^{-1}
k_z	função de condutividade hidráulica não saturada na direção z	LT^{-1}
L	comprimento da coluna	L
m	coeficientes de ajuste de Freundlich	
m_{arm}	taxa temporal de massa armazenada no volume de controle	MT^{-1}
$m_{entrada}$	taxa temporal que entra no volume de controle	MT^{-1}
Mr	massa do rejeito na coluna	M
m_{sai}	taxa temporal que sai do volume de controle	MT^{-1}

n	porosidade	
P	número de Peclet	
R	Fator de retardamento	-
R_L	fator de retardamento linearizado	
S_{max}	sorção máxima	-
S_r	grau de saturação	-
t	tempo	T
T	tempo normalizado	-
U	energia potencial de água por volume	MT^2L^{-1}
u_a	poropressão devido ao ar	$ML^{-1}T^2$
u_a-u_w	sucção mátrica	$ML^{-1}T^2$
u_w	poropressão devido a água	$ML^{-1}T^2$
v	velocidade do fluido	LT^{-1}
v_0	taxa de infiltração imposta no contorno superior	
V_c	volume da coluna	L^3
v_p	velocidade de percolação	LT^{-1}
V_p	volume de poros	L^3
v_{pm}	velocidade de percolação na fase móvel	LT^{-1}
V_{ps}	volume de poros injetados na sorção	-
v_x	velocidade do fluido na direção x	LT^{-1}
v_y	velocidade do fluido na direção y	LT^{-1}
v_z	velocidade do fluido na direção z	LT^{-1}
w	teor de umidade gravimétrica	-
z	carga altimétrica	L
Z	coordenada espacial normalizada	-

LETRAS GREGAS

α_d	coeficiente de dispersividade longitudinal	L
β	coeficiente de partição	-
δ	parâmetro de ajuste Cavalcante & Zornberg (2017a)	-
θ_a	teor de umidade volumétrica do ar	L^3L^{-3}
θ_i	teor de umidade volumétrica inicial	L^3L^{-3}
θ_{im}	teor de umidade volumétrica da fração imóvel da água	L^3L^{-3}

θ_m	teor de umidade volumétrica da fração móvel da água	L^3L^{-3}
θ_r	teor de umidade volumétrica residual	L^3L^{-3}
θ_s	teor de umidade volumétrica saturado	L^3L^{-3}
θ_w	teor de umidade volumétrica	L^3L^{-3}
λ	coeficiente de transferência de massa entre as duas regiões de água	T^{-1}
π	sucção osmótica	$ML^{-1}T^2$
ρ_n	massa específica natural	ML^{-3}
ρ_s	massa específica de sólidos	ML^{-3}
ρ_w	massa específica da água	ML^{-3}
ρ_d	massa específica seca	ML^{-3}
τ	fator de tortuosidade	LL^{-1}
ϕ	carga hidráulica do fluido	L
ψ	sucção total	$ML^{-1}T^2$

ELEMENTOS QUÍMICOS

Co	Cobalto
CO ₂	óxido de carbono
Cr ⁶⁺	Cromo
K ₂ CrO ₄	Cromato de potássio
KNO ₃	nitrate de potássio
Mn(NO ₃) ₂	nitrate de manganês
Mn ²⁺	Manganês
NH ₃	amoníaco ou amônia
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	nitrate de níquel hexahidratado
Ni ²⁺	Níquel

1 INTRODUÇÃO

Uma ampla gama de atividades humanas cotidianas, como por exemplo, o alteamento de barragens de rejeitos, liberam diferentes tipos de contaminantes na superfície do solo. Esses contaminantes poluem a subsuperfície por meio de derramamentos, vazamentos, liberações e descarte não controlados, podendo levar a sérios problemas de contaminação das águas subterrâneas devido à infiltração de contaminantes no solo, sendo assim um dos problemas de saúde pública que mais afeta a população mundial, uma vez que as águas subterrâneas são amplamente usadas para o abastecimento de água potável, emergindo como uma das principais preocupações para inúmeros países na atualidade, especialmente em relação à qualidade do meio ambiente solo-água subterrânea (Woldt, 1992; Rutsch *et al.*, 2008; Seferou *et al.*, 2013; Adnan *et al.*, 2018; Akbariyeh *et al.*, 2018). Por isso, a zona não saturada merece especial atenção uma vez que representa a primeira e mais importante defesa natural contra a contaminação das águas subterrâneas, como resultado de sua retenção física e reações químicas com as substâncias infiltradas (Foster, 1985; Matthes *et al.*, 1985; Bertolo, 2001; Bear & Cheng, 2010; Pietrzak, 2021).

Portanto, é importante ter uma compreensão detalhada dos processos hidrodinâmicos e hidrogeoquímicos da zona não saturada para poder avaliar a vulnerabilidade de um aquífero à contaminação. Nesse sentido, muitos estudos relacionados ao fluxo de água e movimento de solutos no subsolo têm sido feitos para uma ampla gama de condições envolvendo diferentes escalas, tipos de solos, contaminantes e modelos de resolução (Bertolo, 2001; Rutsch *et al.*, 2008; Mustafa *et al.*, 2016; Sopilniak *et al.*, 2017; Joshi & Gupta, 2018; Akbariyeh *et al.*, 2018; Godoy *et al.*, 2019).

Na prática geotécnica, o fluxo de solutos é geralmente caracterizado pela solução numérica da equação de Richards para descrever o movimento da água seguida pela equação de advecção-dispersão para descrever o movimento do contaminante (Richards, 1931). Quando é aplicada, especialmente, à escala de campo, esta solução numérica é altamente complexa, computacionalmente custosa. Além disso, soluções numéricas inibem os conhecimentos que podem ser obtidos a partir de soluções analíticas.

Esta pesquisa visa modelar e simular o transporte de contaminantes em um teste de laboratório em coluna, utilizando uma nova formulação analítica e códigos matemáticos, através de rejeitos em condições não saturadas e transientes, fornecendo conhecimentos sobre muitos processos complexos que ocorrem nos testes de laboratório.

A contribuição do presente trabalho é desenvolver um código computacional que associa a solução analítica da Equação de Richards proposta por Cavalcante & Zornberg (2017a) para resolver o problema da infiltração tendo em conta os fenômenos de transporte de contaminantes para meios porosos não saturados, resolvidos a partir da solução analítica proposta por Toride *et al.* (1995), descrita a partir de uma proposta inovadora em que a solução é reescrita em termo do teor de umidade volumétrica, o que permite resolver o problema acoplado o transporte do contaminante ao estado não saturado do meio poroso.

1.1 MOTIVAÇÃO

As barragens de rejeito são obras de engenharia que exigem cuidados especiais visando à minimização dos impactos ambientais que sua implantação e operação provocam. Se tais procedimentos preventivos não forem corretamente executados, as barragens tornam-se grandes fontes potenciais de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Dentre as possíveis formas de contaminação, destaca-se a causada pela infiltração de espécies de metais em solução pela fundação da barragem, em direção das águas subterrâneas (Figura 1-1). A interação desses contaminantes com a água subterrânea tem grande importância para o homem na medida em que a água serve para o consumo doméstico, agrônômico, industrial e na manutenção ecológica do meio ambiente. Isto levou a um recente e considerável interesse em estudar os fenômenos ou mecanismos associados ao transporte de contaminantes em meios porosos, sob condições não saturadas.

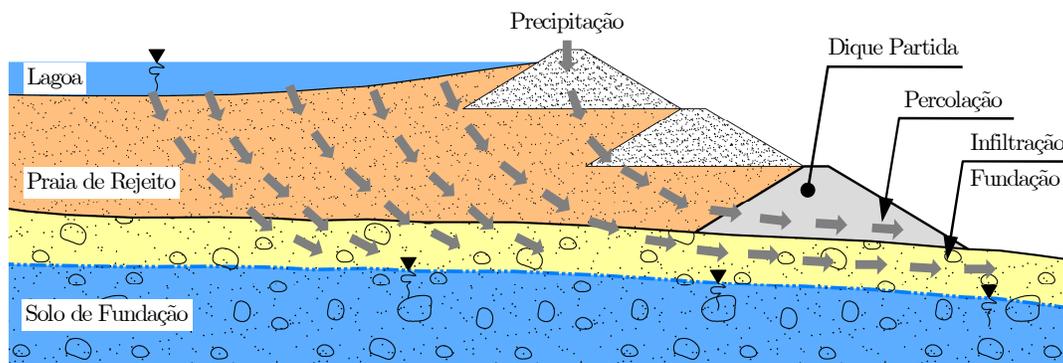


Figura 1-1: Migração de contaminante numa barragem de rejeito.

Sendo assim, inúmeros fenômenos que controlam o transporte de contaminantes em meios porosos, onde o contaminante considerado é a massa de alguma substância tóxica dissolvida (poluente) movendo-se com algum fluido (água) nos vazios do meio poroso (solo), seja ele saturado ou não saturado. Quando os contaminantes iniciam sua trajetória na superfície do terreno e são arrastados pelas águas que se infiltram na zona não saturada, estão sujeitos a inúmeros mecanismos de transporte que definem como o movimento de determinado composto se dará no meio poroso. O movimento desses compostos não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, mas também da interação solo-contaminante relacionada com processos químicos e biológicos, aos quais essas substâncias são submetidas.

Finalmente, a descrição matemática do fluxo de contaminantes num meio poroso (solo ou rejeito) envolve uma complexa análise entre as relações dos mecanismos que governam o transporte de um contaminante submetidas a diversas condições iniciais e de contorno. Por isso, os modelos têm a sua importância na medida em que fornecem previsões para uma determinada situação em que há a necessidade de um processo de tomada de decisões de caráter econômico e regulamentam a abordagem da análise de risco que certo empreendimento pode requerer.

1.2 OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo geral, simular o movimento unidimensional de compostos contaminantes em meios porosos (rejeitos de mineração), sob condição não saturada. A proposta da pesquisa é conduzir a modelagem mediante a utilização de formulações analíticas e implementações de códigos matemáticos, que possibilitem a análise conjunta do fluxo de solutos (infiltração) e a influência da variação do teor de umidade volumétrica da pluma de contaminação (migração de contaminantes).

Para entender melhor este objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o transporte de contaminantes em meios porosos (rejeito) sob condições não saturadas;
- Reunir e analisar resultados de ensaios laboratoriais relacionados ao transporte de contaminantes aplicados em rejeitos sob condição não saturada, disponíveis em trabalhos de pesquisas;
- Desenvolver e programar um modelo matemático, utilizando formulações analíticas, que permitam a modelagem conjunta do transporte de contaminantes e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação;
- Ajustar os parâmetros de fluxo e transporte de contaminantes em meios porosos, sob condição não saturada;
- Realizar a modelagem da infiltração e da migração de contaminantes sob condições não saturada, utilizando formulações analíticas do problema de fluxo (infiltração) e de simulação do problema de transporte de contaminantes (pluma de contaminação), avaliando o comportamento no ensaio de coluna.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A tese foi estruturada em seis capítulos.

No Capítulo 1 são apresentados os objetivos e as justificativas do trabalho proposto, como também o escopo geral.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da bibliográfica, buscando introduzir os conceitos básicos necessários ao desenvolvimento e entendimento dessa tese. Entre os assuntos abordados encontra-se uma descrição sobre fluxo em meios porosos não saturados, Equação de Richards, principais mecanismos que controlam a migração de contaminantes num meio poroso, modelo de transporte de contaminantes em equilíbrio físico de advecção-dispersão (ADE) e modelo de transporte de contaminantes em não equilíbrio de advecção-dispersão a duas frações de água (ADE-MIM).

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados, a natureza do rejeito, a caracterização física do rejeito, os dados experimentais de: condutividade hidráulica saturada, curva de retenção de água no solo, isoterma de sorção e curvas de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} . Também é apresentada a metodologia empregada no ajuste dos dados experimentais acima citados e modelagem de transporte de contaminantes em condição não saturada.

No Capítulo 4 são apresentadas os ajustes dos dados experimentais da curva de condutividade hidráulica saturada, ajustada pelo modelo empírico de Samarasinghe *et al.* (1982), da curva de retenção de água no solo, ajustado pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a), das isotermas de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , ajustados pelo modelo empírico de Freundlich e das curvas de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} ajustados pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969) e pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride *et al.* (1995).

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e análises da modelagem de transporte de contaminantes em condição não saturada por meio de formulações analíticas. Como resultados principais são apresentadas as curvas de: teor de umidade volumétrica, sucção mátrica, condutividade hidráulica não saturada, grau de saturação, velocidade de percolação, fator de tortuosidade, fator de retardamento, coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a pluma de contaminação ao longo do tempo, em várias profundidades.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões oriundas das avaliações e análises realizadas nesta tese, além de algumas sugestões para estudos futuros.

2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO NÃO SATURADO

Este capítulo apresenta uma revisão das informações que direcionaram o desenvolvimento desta tese. Inicialmente recapitulam-se alguns conceitos básicos de fluxo em meios porosos não saturados, transporte de contaminantes em meio porosos não saturados e, posteriormente, descrevem-se as equações de transporte de contaminantes em meios porosos não saturado.

2.1 FLUXO EM MEIOS POROSOS NÃO SATURADOS

O fluxo de água em meios porosos não saturados é governado pela equação de Richards (Richards, 1931), que é resultado da combinação de três equações que ilustram princípios básicos de conservação como a equação de continuidade, a lei de Darcy-Buckingham e a equação de Bernoulli (Fredlund & Rahardjo, 1993).

A equação da continuidade ilustra a diferença entre as massas de fluido que entram e saem de um volume de controle infinitesimal e se igualam a taxa de variação do armazenamento de massa no referido volume. A Figura 2-1 mostra esquematicamente o fluxo no volume de controle.

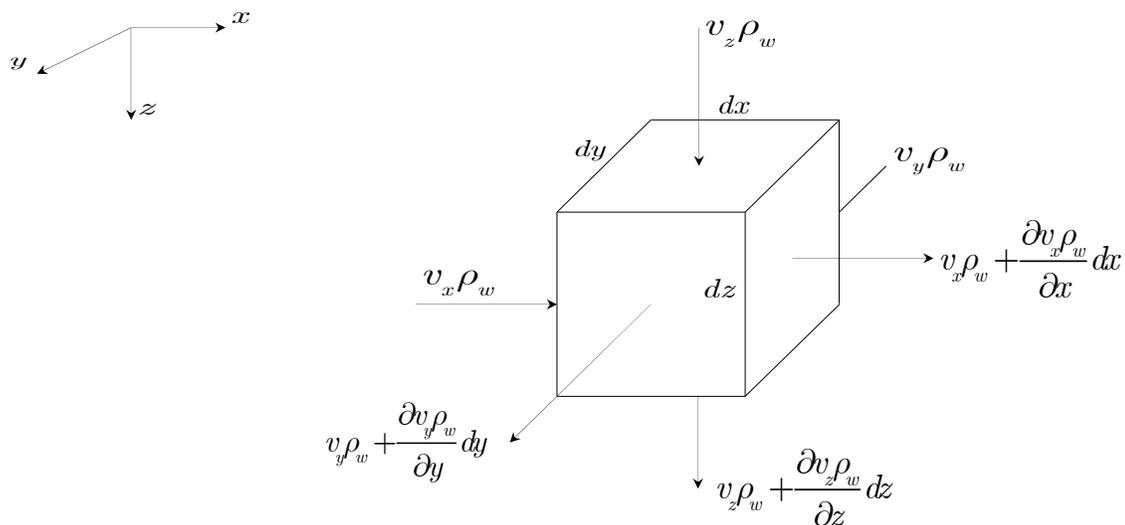


Figura 2-1: Volume de controle infinitesimal para o balanço de massa de fluxo de água.

Esse fluxo de massa pode ser matematicamente definido em duas partes. A primeira parte é a quantidade de massa que entra no volume de controle, $\dot{m}_{entrada} [MT^{-1}]$, em um dado tempo, que é igual a (Das & Sodhan, 2018):

$$\dot{m}_{entra} = v_x \rho_w (dydz) + v_y \rho_w (dx dz) + v_z \rho_w (dx dy) \quad (2-1)$$

onde:

$v_x = v_x(x, t)$, $v_y = v_y(y, t)$ e $v_z = v_z(z, t)$ são as velocidades nas direções x , y e z , respectivamente $[LT^{-1}]$;

ρ_w é a massa específica da água $[ML^{-3}]$;

t é o tempo $[T]$.

Já a segunda parte, que corresponde à massa que sai do volume de controle $\dot{m}_{sai} [MT^{-1}]$, em um dado tempo pode ser descrita por (Das & Sodhan, 2018):

$$\dot{m}_{sai} = \left(v_x \rho_w + \frac{\partial(\rho_w v_x)}{\partial x} \right) (dydz) + \left(v_y \rho_w + \frac{\partial(\rho_w v_y)}{\partial y} \right) (dx dz) + \left(v_z \rho_w + \frac{\partial(\rho_w v_z)}{\partial z} \right) (dx dy) \quad (2-2)$$

Além disso, pode-se definir a massa armazenada, $\dot{m}_{arm} [MT^{-1}]$, por tempo, no volume de controle como a diferença entre a Eq. 2-2 e Eq. 2-1 por:

$$\dot{m}_{arm} = - \left(\frac{\partial \rho_w v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho_w v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho_w v_z}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (2-3)$$

Por outro lado, tem-se que a massa ocupa os vazios de um volume de controle $[M]$ é dada por:

$$m_{arm} = \rho_w \theta_w (dx dy dz) \quad (2-4)$$

onde:

$\theta_w = \theta_w(z, t)$ é o teor de umidade volumétrica $[L^3 L^{-3}]$.

Logo, derivando a Eq. 2-4 em relação ao tempo, tem-se:

$$\dot{m}_{arm} = \frac{\partial \rho_w \theta_w}{\partial t} (dx dy dz) \quad (2-5)$$

Igualando a Eq. 2-3 à Eq. 2-5, obtém-se:

$$\frac{\partial \rho_w \theta}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_w v_x}{\partial x} - \frac{\partial \rho_w v_y}{\partial y} - \frac{\partial \rho_w v_z}{\partial z} \quad (2-6)$$

Considerando que a água, para o nível de tensões de estudo, é incompressível, pode-se simplificar a Eq. 2-6 da seguinte forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2-7)$$

A fim de resolver a Eq. 2-7, as velocidades do fluido nas direções x , y e z , podem ser definidas usando a lei de Darcy-Buckingham (Buckingham, 1907; Narasimhan, 2004), que é a versão não saturada da lei de Darcy, como segue:

$$v_x = -k_x(\psi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2-8)$$

$$v_y = -k_y(\psi) \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (2-9)$$

$$v_z = -k_z(\psi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (2-10)$$

onde:

$\psi = \psi(z, t)$ é a sucção total [$ML^{-1}T^{-2}$];

$k_x(\psi)$, $k_y(\psi)$ e $k_z(\psi)$ são as funções de condutividade hidráulica não saturada expressas em termos da sucção, em cada direção x , y e z , respectivamente [LT^{-1}];

$\phi = \phi(z, t)$ é a carga hidráulica do fluido [L];

A sucção total, pode ser definida como a pressão isotrópica da água intersticial, que faz com que o sistema água-solo absorva ou perca água, dependendo das condições ambientais, aumentando ou reduzindo o grau de saturação. Em outras palavras, a sucção é uma tensão usada para avaliar a capacidade do meio poroso de reter água (Marinho, 1997). A sucção varia inversamente proporcional com a quantidade de água, ou seja, a sucção tende a zero quando o meio poroso atinge o estado de total saturação ($S_r = 100\%$), e a um valor máximo quando o grau de saturação tende a zero.

A sucção total possui uma parcela chamada de sucção mátrica e uma chamada de osmótica, e é dada por:

$$\psi = u_a - u_w + \pi \quad (2-11)$$

onde:

u_a é a poropressão devido ao ar em $[ML^{-1}T^2]$;

u_w é a poropressão devido a água em $[ML^{-1}T^2]$;

$u_a - u_w$ é a sucção mátrica em $[ML^{-1}T^2]$;

π é a sucção osmótica em $[ML^{-1}T^2]$;

A sucção mátrica é a pressão negativa da água intersticial devido aos efeitos da capilaridade e das forças de adsorção, e está fortemente relacionada com fatores geométricos, como tamanho e forma do poro, e do arranjo estrutural do meio poroso. A sucção mátrica é definida quantitativamente pela diferença entre a poropressão de ar e a poropressão de água ($u_a - u_w$).

A sucção osmótica (π) é a sucção equivalente relacionada à pressão parcial do vapor de água em equilíbrio com a água livre dentro do meio poroso. A sucção osmótica varia de acordo com as condições químicas e térmicas do meio poroso. Segundo Smith e Smith (1998), um meio poroso granular, livre de sais, não tem sucção osmótica, por conseguinte, a sucção total é igual à sucção mátrica. Segundo Fredlund e Rahardjo (1993), as variações na sucção osmótica têm efeito sobre o comportamento mecânico do meio poroso, entretanto, o efeito dessa variação não é tão significativo quanto o produzido por uma variação na sucção mátrica, por este motivo, de forma geral a sucção osmótica é desprezada.

Para determinar a carga hidráulica do fluido nesta pesquisa considera-se apenas três componentes de energia. A primeira é a componente altimétrica, associada a energia potencial gravitacional do fluido. A segunda componente é a sucção total, associada à interação com a superfície das partículas do meio e ao potencial osmótico da água. A sucção, por tratar-se de tensões de tração, sempre apresenta sinais negativos (ou nulo). A terceira componente, é a componente de velocidade, associada à energia cinética do fluido (Fredlund & Rahardjo, 1993; Halliday *et al.*, 2012). Esta função é dada por:

$$U = \rho_w gz + \psi + \frac{1}{2} \rho_w v^2 \quad (2-12)$$

onde:

U é a energia potencial de água por volume [$ML^{-1}T^{-2}$];

z é a carga altimétrica [L];

v é a velocidade do fluido [LT^{-1}].

g é a aceleração da gravidade [LT^{-2}].

Como o módulo da velocidade do fluido no solo é, no geral muito pequeno, pode-se desprezar a parcela de energia cinética do fluido (Bear, 1975). Desta forma, como a carga hidráulica é definida pela razão entre a energia potencial de água por volume e o peso específico da água, pode-se inferir que:

$$\phi = \frac{U}{\rho_w g} = -z + \frac{\psi}{\rho_w g} \quad (2-13)$$

O sinal negativo na componente altimétrica, observado na Eq. 2-13 indica apenas o sentido do fluxo tomado como referência para representar o processo de infiltração observado no ensaio em coluna que se pretende estudar nesta tese.

Substituindo a Eq. 2-13 nas Eqs. 2-8, 2-9 e 2-10 são obtidas as velocidades do fluxo em cada direção como:

$$v_x = -\frac{k_x(\psi)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (2-14)$$

$$v_y = -\frac{k_y(\psi)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (2-15)$$

$$v_z = -k_z(\psi) \left(\frac{1}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \quad (2-16)$$

Substituindo as Eqs. 2-14, 2-15 e 2-16 na Eq. 2-7 é obtida a equação de Richards para fluxo transiente não saturado em três dimensões:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{k_x(\psi)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{k_y(\psi)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[k_z(\psi) \left(\frac{1}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \right] \quad (2-17)$$

A Eq. 2-17 possui como variáveis as três condutividades hidráulicas nas direções x , y e z , a sucção e o teor unidade volumétrica. Além de isso, k_x , k_y , k_z , θ_w e ψ são dependentes entre si, o que permite reescrever a equação com uma das variáveis.

Cavalcante & Zornberg (2017a) e Cavalcante *et al.* (2019), rescreveram a equação de Richards em termos do teor de umidade volumétrica, θ_w , descrita por:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_y(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_z(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \right] - \frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial z} \quad (2-18)$$

onde, D_x , D_y e D_z são as difusividades não saturadas em termos do teor de umidade volumétrica, nas direções x , y e z , respectivamente, $[L^2 T^{-1}]$.

A difusividade não saturada em termos do teor de umidade volumétrica, são expressas como segue:

$$D_x(\theta_w) = \frac{k_x(\theta_w)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_w} \quad (2-19)$$

$$D_y(\theta_w) = \frac{k_y(\theta_w)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_w} \quad (2-20)$$

$$D_z(\theta_w) = \frac{k_z(\theta_w)}{\rho_w g} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_w} \quad (2-21)$$

onde, $k_x(\theta_w)$, $k_y(\theta_w)$ e $k_z(\theta_w)$ são as funções de condutividade hidráulica expressa em termos do teor de umidade volumétrica, em cada uma das direções x , y e z , respectivamente $[LT^{-1}]$.

De acordo com Borges (2016), antes de encontrar uma solução para Eq. 2-18 é necessário linearizá-la. Sabe-se que a derivada da condutividade hidráulica não saturada pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial z} = \frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial \theta_w} \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2-22)$$

Cavalcante & Zornberg (2017a) definiram o coeficiente de advecção não saturado, a_s , $[LT^{-1}]$ como:

$$a_s(\theta_w) = \frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial \theta_w} \quad (2-23)$$

E assim, a Eq. 2-22 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial z} = a_s(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2-24)$$

Fazendo uso da Eq. 2-24, a Eq. 2-18 pode ser reformulada como a seguir:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_y(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_z(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \right] - a_s(\theta_w) \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2-25)$$

Para desenvolver a Equação de Richards (Eq. 2-25), Cavalcante & Zornberg (2017a) propuseram modelos constitutivos hidráulicos que envolvem uma relação logarítmica entre a sucção e o teor de umidade volumétrica, conhecida como curva de retenção de água no solo, que representa graficamente a relação constitutiva entre a quantidade de água presente no meio poroso e a sucção, que pode ser descrita como:

$$\psi(\theta_w) = \frac{1}{\delta} \ln \left(\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (2-26)$$

onde:

θ_s é o teor de umidade volumétrica saturado [$L^3 L^{-3}$];

θ_r é o teor de umidade volumétrica residual [$L^3 L^{-3}$];

δ é um parâmetro de ajuste [$M^{-1} L T^2$].

Sendo assim, a derivada da Eq. 2-26 é:

$$\frac{\partial \psi(\theta_w)}{\partial \theta_w} = \frac{1}{\delta(\theta_w - \theta_r)} \quad (2-27)$$

Além disso, Cavalcante & Zornberg (2017a) propuseram relações lineares entre a condutividade hidráulica não saturada nas direções x , y , z e o teor de umidade volumétrica, dadas por:

$$k_x(\theta_w) = k_{sx} \left(\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (2-28)$$

$$k_y(\theta_w) = k_{sy} \left(\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (2-29)$$

$$k_z(\theta_w) = k_{sz} \left(\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (2-30)$$

A partir das Equações 2-28, 2-29 e 2-30, as derivadas das condutividades hidráulicas não saturadas nas direções x , y e z são dadas por:

$$\frac{\partial k_x(\theta_w)}{\partial \theta_w} = \frac{k_{sx}}{\theta_s - \theta_r} \quad (2-31)$$

$$\frac{\partial k_y(\theta_w)}{\partial \theta_w} = \frac{k_{sy}}{\theta_s - \theta_r} \quad (2-32)$$

$$\frac{\partial k_z(\theta_w)}{\partial \theta_w} = \frac{k_{sz}}{\theta_s - \theta_r} \quad (2-33)$$

onde, k_{sx} , k_{sy} e k_{sz} são as condutividades hidráulicas saturada nas direções x , y e z , respectivamente [LT^{-1}].

Denomina-se, portanto, o coeficiente de advecção não saturado constante, na direção z como:

$$\bar{a}_s = \frac{k_{sz}}{\theta_s - \theta_r} \quad (2-34)$$

Combinando a Eq. 2-19 às Equações 2-27 e 2-31, a difusividade não saturada resulta constante em x e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\bar{D}_x = \frac{k_{sx}}{\rho_w g (\theta_s - \theta_r) \delta} \quad (2-35)$$

Já combinando a Eq. 2-20 com às Equações 2-27 e 2-32, a difusividade não saturada resulta constante em y e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\bar{D}_y = \frac{k_{sy}}{\rho_w g (\theta_s - \theta_r) \delta} \quad (2-36)$$

Similarmente, combinando a Eq. 2-21 às Equações 2-27 e 2-33, a difusividade não saturada resulta constante em z e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\bar{D}_z = \frac{k_{sz}}{\rho_w g (\theta_s - \theta_r) \delta} \quad (2-37)$$

A partir das definições \bar{a}_s onde, \bar{D}_x , \bar{D}_y e \bar{D}_z , Cavalcante & Zornberg (2017a) e Cavalcante *et al.* (2019) reformularam a Eq. 2-25 como:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \bar{D}_x \frac{\partial^2 \theta_w}{\partial x^2} + \bar{D}_y \frac{\partial^2 \theta_w}{\partial y^2} + \bar{D}_z \frac{\partial^2 \theta_w}{\partial z^2} - \bar{a}_s \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2-38)$$

A Eq. 2-38 representa a Eq. 2-17 em sua forma linearizada. Considerando apenas a direção vertical, a Eq. 2-38 pode representar o fluxo não saturado unidimensional na direção z . Assim a equação linear de Richards e descrita por Cavalcante & Zornberg (2017a) é dada por:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} = \bar{D}_z \frac{\partial^2 \theta_w}{\partial z^2} - \bar{a}_s \frac{\partial \theta_w}{\partial z} \quad (2-39)$$

A equação de Richards 1 D será aqui resolvida de forma analítica para condições iniciais e de contorno tipo fonte continua que representam as condições do ensaio laboratorial em coluna (Cavalcante & Zornberg, 2017a; Cavalcante & Zornberg, 2017b; Cavalcante *et al.*, 2019).

2.2 SOLUCAO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO DE RICHARDS 1D

Cavalcante & Zornberg (2017a) apresentaram soluções analíticas para Equação de Richards 1D (Eq. 2-39), para diversas condições, iniciais e de contorno, fazendo uso da curva de retenção de água no solo e da função de condutividade hidráulica não saturada definidas pelas Eq. 2-26 e Eq. 2-30. O modelo constitutivo de Cavalcante & Zornberg (2017a) mostrou-se o mais conveniente, já que requer um único parâmetro de ajuste comparado com outros modelos constitutivos, além disso esse modelo permite linearizar a equação de Richards, de tal forma que a solução analítica seja possível de ser obtida.

Considerando uma coluna de solo de comprimento finito, com uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior. Especificamente, a condição inicial nesse caso é descrita por um teor de umidade inicial uniforme, descrito por:

$$\theta_w(z, 0) = \theta_i \quad (2-40)$$

onde, θ_i é o teor de umidade volumétrica inicial [$L^3 L^{-3}$].

Uma condição de contorno de Neumann foi adotada, a qual envolve uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior do domínio, como segue:

$$\left(\bar{D}_z \frac{\partial \theta_w}{\partial z} - k_z \right) \Big|_{z=0} = v_0 \quad (2-41)$$

onde, v_0 é a taxa de infiltração imposta no contorno superior [LT^{-1}].

De acordo com o modelo proposto a taxa de infiltração máxima que pode ser fisicamente imposta corresponde aproximadamente à condutividade hidráulica saturada, k_s , descrita por:

$$v_{0,\max} = \frac{\theta_s k_s}{(\theta_s - \theta_r)} \quad (2-42)$$

Para uma coluna de solo de comprimento finito, L , a condição de contorno inferior adotada nesse estudo é descrita por:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial z}(L,t) = 0 \quad (2-43)$$

Essa condição de contorno inferior implica que, nesta profundidade, o teor de umidade volumétrica e, conseqüentemente, a sucção alcança um valor constante, e o gradiente hidráulico na direção z iguala-se a unidade.

A solução analítica que corresponde a essa condição inicial e condições de contorno é (Cavalcante & Zornberg, 2017a):

$$\theta_w(z,t) = \theta_i + \left(\frac{v_0}{k_s} (\theta_s - \theta_r) - \theta_i \right) D(z,t) \quad (2-44)$$

com,

$$\begin{aligned}
D(z,t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(Z_{-1}) + \sqrt{\frac{\bar{a}_s t}{\pi \bar{D}_z}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{a}_s t)^2}{4 \bar{D}_z t}\right) - \\
& - \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z} + \frac{\bar{a}_s^2 t}{\bar{D}_z}\right) \exp\left(\frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}(Z_{+1}) + \\
& + \sqrt{4 \frac{\bar{a}_s t}{\pi \bar{D}_z}} \left[1 + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t)\right] \exp\left(\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} - \frac{1}{4 \bar{D}_z t} (2L - z + \bar{a}_s t)^2\right) - \\
& - \frac{\bar{a}_s}{\bar{D}_z} \left[2L - z + \frac{3 \bar{a}_s t}{2} + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} [2L - z + \bar{a}_s t]^2\right] \exp\left(-\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2L - z + \bar{a}_s t}{2 \sqrt{\bar{D}_z t}}\right)
\end{aligned} \tag{ 2-45 }$$

$$Z_{\pm 1} = \frac{z \pm \bar{a}_s t}{2 \sqrt{\bar{D}_z t}} \tag{ 2-46 }$$

onde, $\operatorname{erfc}(Z)$ é a função erro complementar, definida por:

$$\operatorname{erfc}(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-t^2) dt \tag{ 2-47 }$$

2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS NÃO SATURADOS

A movimentação de um soluto em um meio poroso, se dá principalmente devido a dois tipos de mecanismos que são os mecanismos físicos e os mecanismos de interação meio poroso-contaminante. A extensão da análise de transporte de contaminantes em meios porosos saturados para meios porosos não saturados é relativamente simples. Para isso, basta que sejam reformuladas as equações de transporte em termo do teor de umidade volumétrica do meio poroso. Já que a variação de tal parâmetro, no meio poroso não saturado, tem o efeito evidente de reduzir a área da secção transversal condutora através da qual pode fluir um contaminante (Fityus *et al.*, 1999).

Portanto, todos esses mecanismos foram descritos em função do teor de umidade volumétrica, com a finalidade de analisar a influência da variação do teor de umidade volumétrica na frente de contaminação ou pluma de contaminação. A próxima seção tem a finalidade de descrever os principais mecanismos envolvidos no transporte de contaminantes em meios porosos, em condição não saturada.

2.3.1 Mecanismos Físicos de Transporte

Os mecanismos físicos são todos os processos influenciados por um sistema de fluxo relacionado ao transporte de partículas e de substâncias não reativas, que para efeitos didáticos são divididos em advecção e dispersão hidrodinâmica.

A advecção é o mecanismo primário responsável pela movimentação do contaminante no meio poroso. A massa contaminante se movimenta simplesmente devido ao processo de fluxo do fluido que percola no meio poroso, na mesma direção do fluxo o espalhamento da massa contaminante, sem alterar sua concentração na solução (Gilham, 1987; Hillel D. , 2003; Brutsaert, 2005; Bear & Cheng, 2010; Conciani, 2011; Van der Perk, 2013).

A dispersão hidrodinâmica, de forma geral, constitui um processo transiente e de mistura irreversível. Este fenômeno indica fisicamente, a tendência ao espalhamento do contaminante pelos caminhos que ele percorre, no meio poroso. As moléculas de contaminante, à medida que são transportadas, tendem a se afastar de sua trajetória principal, algumas com velocidades maiores que as outras, ocasionando assim a diluição da solução ou diminuição da concentração. A dispersão hidrodinâmica pode ser dividida teoricamente em duas parcelas, uma chamada de dispersão mecânica, como consequência da heterogeneidade da velocidade no interior do sistema, e a parcela de difusão molecular, a qual é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e não depende da velocidade de percolação (Freeze & Cherry, 1979; Shackelford, 1994; Shackelford, 1993; Bear & Cheng, 2010; De Moraes, 2017; Brusseau *et al.*, 2019).

A dispersão mecânica ocorre conjuntamente ao mecanismo de advecção, ou seja, precisa de velocidade de fluxo para existir, e consiste no processo de espalhamento das partículas de soluto causado pela variação dos canais de percolação no meio poroso, que gera um campo de diferentes velocidades de percolação durante o transporte. Tal variação é causada, pelas diferentes áreas dos vazios do meio poroso, por onde o transporte acontece, as quais criam canais de percolação tortuosos para a movimentação do contaminante, resultando em um campo de velocidades de percolação heterogêneo, o qual gera a dispersão aleatória das partículas de contaminantes, onde a movimentação de partículas perto da superfície dos grãos irá ter velocidade menor que a movimentação no centro do canal. Geralmente, o

coeficiente de dispersão mecânica é representado utilizando a velocidade média de percolação do fluido que atravessa os espaços vazios do meio poroso e pelo coeficiente de dispersividade. Este coeficiente depende da escala de estudo, que representa o nível ou grau de espalhamento que acontece no determinado meio. Finalmente, o fator de tortuosidade dos canais irá fazer com que algumas partículas percorram caminhos mais curtos ou mais longos que outras (Hillel, 1971; Freeze & Cherry, 1979; Shepard & Cherry, 1980; Fetter *et al.*, 1999; Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010; Fontes & Selim, 2012; Bear, 2013).

A difusão molecular é um processo que acontece na escala microscópica resultante da movimentação aleatória das moléculas do contaminante no interior da fase líquida do meio poroso não saturado. O processo de difusão molecular segue a Lei de Fick que relaciona o fluxo por difusão molecular ao gradiente de concentração por meio do coeficiente de difusão molecular. A taxa de movimentação ocorre devido ao gradiente de concentração existente no meio, o contaminante dissolvido no meio desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Este fenômeno ocorre independentemente da velocidade do fluxo e, por isto, para velocidades nulas, o mecanismo de difusão molecular tende a ser o fenômeno dominante (Rowe *et al.*, 1995; Hillel, 2003; Bear & Cheng, 2010; Fontes & Selim, 2012; Bear, 2013;).

2.3.2 Mecanismo de Interação Meio Poroso-Contaminante

Durante o transporte de contaminantes através do meio poroso não saturado ocorrem interações entre o contaminante e os constituintes do meio poroso que resultam no retardamento do processo de contaminação. Estas interações envolvem processos físicos, químicos e biológicos, muitas das vezes complexos, e de difícil separação em efeitos exclusivos de ordem física, química ou biológica, que podem propiciar tanto o retardamento ou a aceleração do movimento de uma dada substância química através de um meio poroso na fase sólida, líquida ou gasosa, quanto à degradação desta substância ou o decaimento de efeitos deletérios da mesma ao longo do tempo. A maior parte dos processos implica em transferência de massa do contaminante da fase líquida para a fase sólida (sorção), e em alguns casos representam o contrário (dessorção) (Bear, 1975; Bear, 1979; Brusseau *et al.*, 1989; Wagenet & Rao, 1990;

Abeliuk & Wheeler, 1990; Fityus *et al.*, 1999; Bear & Cheng, 2010; Brusseau *et al.*, 2019).

Segundo Bear & Cheng (2010), sorção é fenômeno no qual parte da massa de uma espécie química presente num líquido se acumula nos vazios ou sobre parte da matriz sólida do meio poroso. Comumente este fenômeno acontece na interface líquido-sólida do sistema, mas também pode ocorrer entre um sólido e a fase gasosa. Estas interações resultam na atenuação ou retardamento do processo de contaminação, R .

A dessorção é o fenômeno inverso da sorção, isto é, corresponde à liberação ou transferência de espécies químicas previamente adsorvidas à superfície da fase sólida do meio poroso, para a fase líquida do fluido que o percola. A forma e a velocidade com que esta liberação ocorre dependem principalmente das propriedades dos contaminantes e da fase sólida do meio poroso.

O transporte de contaminantes, mediante os mecanismos definidos anteriormente, em um meio poroso, pode ser conceitualizado mediante modelos de equilíbrio físico de advecção-dispersão (ADE) ou, mediante modelos de não equilíbrio físico ou químico. Neste último caso, os modelos mais conhecidos de não equilíbrio são: o modelo de advecção-dispersão a duas frações de água (ADE-MIM) e o modelo de advecção-dispersão de duas zonas de sorção. O modelo ADE-MIM foi desenvolvido para meios porosos em condições de fluxos saturados e não saturados.

2.3.3 Modelo ADE

A modelagem clássica de transporte de contaminantes em meios porosos não saturados considera a presença do soluto nas três fases do meio (gasosa, líquida e sólida) e simula os mecanismos de advecção, dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular) e possíveis reações químicas ou biológicas como a sorção, decaimento radiativo e degradação biológica. Estes modelos ignoram a ocorrência de não equilíbrio físico-químico e de fluxos preferenciais (Van Genuchten *et al.*, 2009).

O modelo matemático de ADE é fundamentado na equação de continuidade de balanço de massa, isto é, a diferença entre a quantidade de fluxo de massa que entra e sai de um volume elementar representativo é igual à taxa de variação de massa

(Gerke & Genuchten, 1993; Schlindwein, 1998; Kamra *et al.*, 2001; Šimůnek *et al.*, 2003; Gerke, 2006; Šimůnek & Van Genuchten, 2008; Van Genuchten *et al.*, 2009; Mallants *et al.*, 2011; Van Genuchten *et al.*, 2014; Šimůnek & Van Genuchten, 2016; Šimůnek *et al.*, 2016). A equação da continuidade descrita apenas na direção z associada a um volume elementar representativo (Figura 2-2), sem considerar processos de decaimento é dado por:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (2-48)$$

onde,

$J_z = J_z(z, t)$ é o fluxo total de massa por área [$ML^{-2}T^{-1}$];

$c_t = c_t(z, t)$ é a concentração total do contaminante [MM^{-1}];

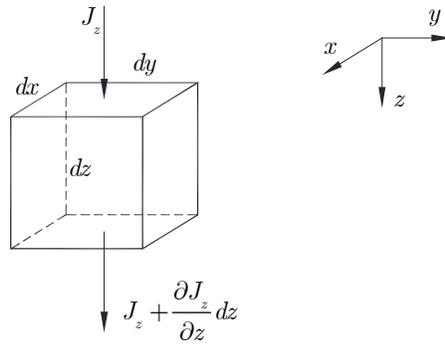


Figura 2-2: Volume de controle infinitesimal da taxa de fluxo de contaminante.

A concentração total do contaminante pode ser expressa em termos de massa por volume do meio poroso (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Šimůnek & Van Genuchten, 2016) e é dada por:

$$c_t = \rho_d c_s + \theta_w c_w + \theta_a c_a \quad (2-49)$$

onde,

ρ_d é a massa específica seca [ML^{-3}];

$\theta_a = \theta_a(z, t)$ é o teor de umidade volumétrica do ar [L^3L^{-3}];

$c_s = c_s(z, t)$ é a concentração do contaminante na fase sólida [MM^{-1}];

$c_w = c_w(z, t)$ é a concentração do contaminante na fase líquida [ML^{-3}] e

$c_a = c_a(z, t)$ é a concentração do contaminante na fase gasosa [MM^{-1}].

Para a proposta deste trabalho, será considerado apenas solutos não voláteis ($c_a = 0$), com uso de uma isoterma linear ($c_s = K_d c_w$), para quantificar a adsorção do soluto pela fase sólida. Dessa forma, a concentração total do contaminante (Eq. 2-49) é dada por:

$$c_t = \rho_d K_d c_w + \theta_w c_w \quad (2-50)$$

onde, K_d é o coeficiente de distribuição de soluto [$M^1 L^3$] entre a fase líquida e a fase adsorvida.

É importante destacar que a maioria dos contaminantes provenientes de rejeitos são metais cuja interação com os meios porosos é extremamente complicada e, sob diferentes condições geoquímicas, incapaz de ser expressa por uma sorção linear representada por um coeficiente de distribuição em equilíbrio. No entanto, às vezes, essa forma mais direta de isoterma linear de adsorção é muito apropriada em baixas concentrações de contaminantes e, por esse motivo, é usada em muitos estudos, principalmente, laboratoriais (Srinivasan & Mercer, 1988; Barone *et al.*, 1992; Mallants *et al.*, 2011)

O coeficiente de distribuição indica a capacidade de um meio poroso em reter um soluto (Freeze & Cherry, 1979; Shepard & Cherry, 1980; Viotti *et al.*, 2005; Fontes & Selim, 2012). De acordo com Rowe *et al.* (1995), a relação linear existente entre c_s e c_w é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes. Na prática, a isoterma de sorção linear não representa de fato o comportamento das concentrações de contaminantes, pois estas são relativamente elevadas.

O transporte advectivo de uma massa de contaminante por área e por tempo [$ML^{-2}T^{-1}$] é dado por:

$$J_a = \theta_w v_p c_w \quad (2-51)$$

onde, $v_p = v_p(z, t)$ é a velocidade de percolação [LT^{-1}]. A velocidade de percolação é a velocidade do fluxo efetiva ou real, que corresponde apenas aos poros por onde realmente a água ou qualquer fluido percola, dada por (Hillel D. , 2003; Bear & Cheng, 2010):

$$v_p = \frac{v_z}{\theta_w} \quad (2-52)$$

onde, $v_z = v_z(z, t)$ é a velocidade de Darcy [LT^{-1}]

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

$$J_d = -\theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2-53)$$

onde, $D_h = D_h(z, t)$ é a dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}].

A dispersão hidrodinâmica é a somatória da dispersão mecânica e da difusão molecular expressa por:

$$D_h = D_{me} + D^* \quad (2-54)$$

onde,

$D_{me} = D_{me}(z, t)$ é a dispersão mecânica [L^2T^{-1}] e
 $D^* = D^*(z, t)$ é a difusão molecular [L^2T^{-1}]

A dispersão mecânica pode ser representada pela seguinte equação:

$$D_{me} = \alpha_d v_z \quad (2-55)$$

onde, α_d é o coeficiente de dispersividade longitudinal [L].

A difusão molecular pode ser expressa pela seguinte equação:

$$D^* = \tau D_0 \quad (2-56)$$

onde,

$\tau = \tau(z, t)$ é o fator de tortuosidade [LL^{-1}];
 D_0 é o coeficiente de difusão molecular na solução aquosa [L^2T^{-1}].

De acordo com Viotti *et al.* (2005), para meios porosos não saturados, fator de tortuosidade pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{(\theta_s - \theta_w)^{10/3}}{\theta_s^2} \quad (2-57)$$

Então, o fluxo total advectivo-dispersivo, modificado segundo Fetter (2008) para considerar o fator de tortuosidade do meio poroso, é expresso por:

$$J_z = J_a + J_d = \theta_w v_p c_w - \theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \quad (2-58)$$

Substituindo-se o fluxo total advectivo-dispersivo (Eq. 2-58) e a concentração total do contaminante (Eq. 2-50) na Eq. 2-48, tem-se a equação advectiva-dispersiva ou ADE (*Advection-Dispersion Equation*):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_d K_d c_w + \theta_w c_w) = - \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_w v_p c_w - \theta_w D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \right) \quad (2-59)$$

Considerando-se um estado de fluxo estacionário em um meio poroso homogêneo, a Eq. 2-59 pode ser reescrita na forma:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c_w}{\partial z} + D_h \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} \quad (2-60)$$

onde, $R=R(z,t)$ o fator de retardamento dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta_w} \quad (2-61)$$

De acordo com Van der Perk (2007), para o caso de contaminantes inertes, o valor de R é igual a unidade, portanto o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente, ou dito, de outra forma, quando não há sorção ($K_d=0$). Para contaminantes reativos, $R > 1$, neste caso o soluto é transportado a uma velocidade menor do que o solvente, sendo está a velocidade real do soluto.

Para isotermas não lineares ($m < 1$), o coeficiente de distribuição poderá ser avaliado pela formulação de secante. Neste caso, a inclinação em um ponto qualquer da isoterma decresce à medida que a concentração aumenta no tempo (Brusseau *et al.*, 1989; Shackelford, 1993). O fator de retardamento toma a forma:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_f}{\theta_w} m c_w^{m-1} \quad (2-62)$$

onde, m e K_f são coeficientes de ajuste de Freundlich [adimensional].

A melhor maneira de determinar os coeficientes de Freundlich é ajustando diretamente a isoterma de sorção por uma regressão não linear (Selim & Amacher, 1996). A equação de Freundlich é dada por:

$$c_s = K_f c_w^m \quad (2-63)$$

O expoente m especifica o tipo de sorção (Figura 2-3). Se $m = 1$, esta equação tende a expressão da isoterma de sorção linear. Quando $m < 1$, significa que à medida que c_w aumenta torna-se mais difícil para as quantidades adicionais do soluto serem sorvidas. Isto significa uma sorção desfavorável gerando uma isoterma de forma côncava. Se $m > 1$, a sorção é favorável e, neste caso, tem-se uma isoterma de sorção tipicamente convexa.

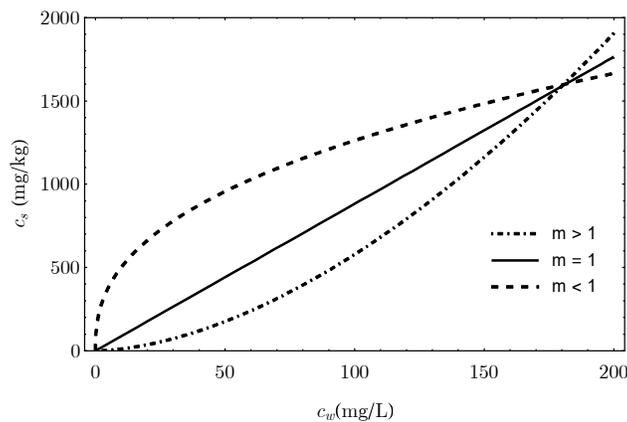


Figura 2-3: Isoterma de Freundlich: Sorção como função da concentração

2.3.4 Modelo ADE-MIM

O modelo de advecção-dispersão a duas frações de água, móvel e imóvel (ADE-MIM), é um modelo de transporte de contaminante em não equilíbrio físico. Estas regiões são normalmente observadas em meio porosos, sob condições de fluxo não saturado (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Bond & Wierenga, 1990; Maraqa, 2001). Este modelo, mais complexo por incluir um fluxo preferencial de contaminante em um meio poroso heterogêneo, foi proposto inicialmente por Coats & Smith (1964) e, subsequentemente, aplicado por Van Genuchten & Wierenga (1976) para contaminantes não conservativos. Posteriormente foi utilizado por Gaudet *et al.* (1977), Schulin *et al.* (1987), Brusseau *et al.* (1989) e Álvarez *et al.* (1995).

Estes modelos são fundamentados no conceito de água móvel e imóvel. Presume que o teor de umidade volumétrica de água no meio poroso, θ_w , pode ser dividido em duas regiões: uma região de água móvel, θ_m , onde a fase líquida se move, e outra região de água imóvel, θ_{im} . Na região de água móvel, o transporte de contaminantes ocorre nos macroporos do meio poroso, devido aos mecanismos de advecção-dispersão. Na região de água imóvel, as velocidades advectivas são nulas e o transporte de contaminantes ocorre nos microporos do meio poroso, devido ao mecanismo de difusão molecular (gradientes de concentração). A somatória dos teores de umidade volumétrica, das regiões móvel e imóvel, é igual ao teor de umidade volumétrica do meio poroso (Van Genuchten & Wierenga, 1976; Šimůnek & Van Genuchten, 2008; Van Genuchten *et al.*, 2014) e, é dada por:

$$\theta_w = \theta_m + \theta_{im} \quad (2-64)$$

onde,

θ_m é o teor de umidade volumétrica da fração móvel da água, em $[L^3L^{-3}]$;

θ_{im} é o teor de umidade volumétrica da fração imóvel da água, em $[L^3L^{-3}]$.

No caso em que a água do meio poroso é particionada em duas regiões (água móvel e imóvel), a concentração total é dada pela soma de duas componentes: uma correspondente à fase móvel e outra correspondente à fase imóvel. Pela conservação da massa, pode-se definir que:

$$\theta_w c_t = \theta_m c_m + \theta_{im} c_{im} \quad (2-65)$$

onde,

c_m é a concentração de solutos na fase líquida móvel, em $[ML^{-3}]$;

c_{im} é a concentração de solutos na fase líquida imóvel, em $[ML^{-3}]$.

O transporte de soluto em um meio poroso, em que uma parte da fase líquida é imóvel, conduz a equação do modelo ADE-MIM (Coats & Smith, 1964), dada por:

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial z} + D_{im} \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_w v_{pm} c_m) \quad (2-66)$$

onde,

v_{pm} é a velocidade de percolação na fase móvel, $[LT^{-1}]$;

D_m é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel, $[L^2T^{-1}]$;

D_{im} é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase imóvel, [L^2T^{-1}].

Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica das fases móvel e imóvel dependem do teor de umidade volumétrica do meio poroso.

Na maior parte dos processos de transferência, a difusão molecular na fase imóvel, é muito pequena diante da dispersão hidrodinâmica (Brusseau, 1993). Assim, D_{im} é considerado desprezível e a Eq. 2-66 pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial \theta_m c_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} c_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_m \frac{\partial \theta_m c_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (\theta_w v_{pm} c_m) \quad (2-67)$$

Uma relação que descreve a troca de massa de contaminantes entre as duas regiões de água móvel e imóvel, definida por uma cinética de primeira ordem, foi proposta por Coast & Smith (1964) e, ratificada por Jaynes *et al.* (1995):

$$\theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \lambda (c_m - c_{im}) \quad (2-68)$$

onde, λ é o coeficiente de transferência de massa entre as duas regiões de água, em [T^{-1}].

Segundo Van Genuchten & Wagenet (1989), a Eq. 2-67 para uma isoterma linear pode ser reescrita na forma:

$$(\theta_m + f \rho_d K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_w v_{pm} \frac{\partial c_m}{\partial z} - \lambda (c_m + c_{im}) \quad (2-69)$$

onde f é a fração de sítios de sorção que se equilibram com a fase líquida móvel [adimensional].

De acordo com Van Genuchten & Wagenet (1989), a Eq. 2-68 pode ser reescrita da forma:

$$(\theta_{im} + (1-f) \rho_d K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \lambda (c_m + c_{im}) \quad (2-70)$$

2.4 SOLUÇÃO ANALÍTICA DA ADE E ADE-MIM

As soluções analíticas de uma forma geral são soluções exatas para um problema específico, proporcionando uma resposta fechada ao modelo matemático geral; mas elas têm muitas aplicações, tais como a validação de programas computacionais, prognóstico do transporte de soluto ao longo do tempo ou da distância, análise de sensibilidade do transporte de solutos e determinação dos parâmetros hidrodispersivos em experimentos sob condições controladas em colunas de solo. Apesar de serem simples, as soluções analíticas necessitam de cuidadosa atenção no que se refere às condições de contorno que são empregadas na análise matemática do problema físico (Toride *et al.*, 1993).

As soluções analíticas consideram uma série de suposições hidráulicas e do contorno do domínio objeto de estudo que finalmente ajudam na simplificação do modelo matemático e facilitam na obtenção da solução. Soluções analíticas podem ser obtidas a partir dos princípios físicos básicos e não geram o problema da dispersão numérica e outros erros de truncamento que, geralmente, são produzidos em alguns tipos de simulações numéricas (Zheng & Bennett, 1995).

Dentro das hipóteses assume-se: fluxo estacionário e uniforme, em apenas uma direção; gradiente hidráulico constante; na escala macroscópica, a matriz sólida é indeformável, homogênea e isotrópica; o soluto é miscível com a água; isoterma linear; e existem interações químicas entre a fase líquida e a fase sólida (soluto reativo); entre as condições de contorno estabelecem-se geometrias simplificadas onde, os limites superiores e inferiores são bem definidos.

Para obter soluções analíticas da ADE e ADE-MIM, é preciso estabelecer uma informação adicional sobre o estado físico do processo. Esta informação é fornecida pelas condições auxiliares que são divididas em *condições iniciais e de contorno*. Para os problemas no estado estacionário, só é preciso estabelecer *condições de contorno*. Para os problemas transientes, aquelas onde algumas variáveis do modelo apresentam mudanças com o tempo, *condições iniciais e de contorno* deverão ser especificadas.

- A condição inicial específica que no instante inicial ($t = 0$), em qualquer ponto do domínio a concentração será nula e é descrita pela seguinte equação:

$$c_w(z,0)=0 \quad z \geq 0 \quad (2-71)$$

- A condição de contorno superior, estabelece que a concentração na entrada da fonte de contaminação em qualquer instante de tempo será igual à concentração na entrada c_0 , simulando a condição de uma fonte contínua, e é descrita pela seguinte equação:

$$v_p c_0 = \left(v_p c_w - D_h \frac{\partial c_w}{\partial z} \right)_{z=0} \quad t \geq 0 \quad (2-72)$$

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

- A condição de contorno inferior, estabelece que quando a pluma contaminante se desloca uma distância suficientemente grande em um determinado tempo sua concentração será nula, caracterizando o efeito do mecanismo de dispersão.

$$\frac{\partial c_w}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad \geq 0 \quad (2-73)$$

Sob estas hipóteses, a solução analítica da ADE (Eq. 2-60) foi resolvida por Gershon & Nir (1969) e é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{c_w(z,t)}{c_0} = & \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rz - v_p t}{\sqrt{4RD_h t}} \right] + \sqrt{\frac{v_p^2 t}{\pi RD_h}} \exp \left(-\frac{(Rz - v_p t)^2}{4RD_h t} \right) \\ & - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_p z}{D_h} + \frac{v_p^2 t}{RD_h} \right) \exp \left(\frac{v_p z}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rz + v_p t}{\sqrt{4RD_h t}} \right) \end{aligned} \quad (2-74)$$

Uma outra forma de apresentar a solução analítica de Gershon & Nir (1969) é na sua forma adimensional habitualmente utilizada nos problemas de transporte de contaminantes e descrita a partir da velocidade de percolação (v_p), dispersão hidrodinâmica (D_h) e o comprimento da coluna (L), e é dada por:

$$C_w(Z, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{P}{4RT}} (RZ - T) \right] + \sqrt{\frac{PT}{\pi R}} \exp \left(-\frac{P(RZ - T)^2}{4RT} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + PZ + \frac{PT}{R} \right) \exp(PZ) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{P}{4RT}} (RZ + T) \right] \quad (2-75)$$

com, $C_w(Z, T)$ igual a concentração normalizada, e dada por:

$$C_w = \frac{c_w}{c_0} \quad (2-76)$$

e Z igual a coordenada espacial normalizada, e dada por:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (2-77)$$

O tempo normalizado é um tempo parametrizado, que representa o comprimento médio do caminho percorrido pelo soluto no tempo t do transporte advectivo, e é dado por:

$$T = \frac{vt}{L} \quad (2-78)$$

O número de Peclet nos permite determinar qual dos mecanismos (advecção ou dispersão) domina o processo de transporte de solutos, na escala macroscópica. Este número é dado por:

$$P = \frac{v_p L}{D_h} \quad (2-79)$$

O número de Peclet é um número adimensional que correlaciona a taxa de transporte advectivo com a taxa de transporte dispersivo ou difusivo (Fetter, 2008). Essa definição é denominada “número de Peclet da coluna”. Foi utilizada em diversos estudos de transporte (Ogata & Banks, 1961; Van Genuchten & Parker, 1984;

Shackelford, 1994; Shackelford & Redmond, 1995), nos quais foram comparadas curvas de chegada de transporte de contaminantes para diversos valores de Peclet, P . Para valores altos de P ($P \geq 50$), a advecção é o mecanismo dominante do transporte, e para valores baixos de P ($P \leq 1$), a difusão molecular é o principal mecanismo (Shackelford, 1994).

Na Figura 2-4, apresenta-se a razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet, fundamentado em resultados experimentais publicados por Perkins & Johnson (1963). Estes resultados permitem visualizar, a influência relativa de cada uma destas parcelas na dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular), e pode ser obtida utilizando o número de Peclet, conforme observado na Eq. 2-80.

Conforme a Figura 2-4, para velocidades de escoamento muito baixas, a razão D_h/D_0 apresenta-se constante com um valor de 0.7 (Fetter, 2008; Bear & Cheng, 2010). Este é o valor experimentalmente determinado para o fator de tortuosidade em areias (Fetter, 1993). Considerando a Eq. 2-56 a hipótese de que para velocidades de escoamento muito baixas $D_h \approx D^*$, pode-se considerar que a razão D_h/D_0 é igual ao fator de tortuosidade (\mathcal{T}).

A Figura 2-4 pode ser dividida em zonas que definem a predominância de cada mecanismo. Na zona à esquerda, a difusão molecular é o mecanismo predominante visto que a velocidade de percolação de fluxo é muito pequena, quase nula ($0 < P < 0.02$). Existe uma zona de transição ($0.02 < P < 6$), onde os efeitos da difusão molecular e da dispersão mecânica são da mesma ordem de grandeza. Para valores de Peclet $P \gg 10$, os mecanismos de advecção e de dispersão mecânica predominam (Shackelford, 1994).

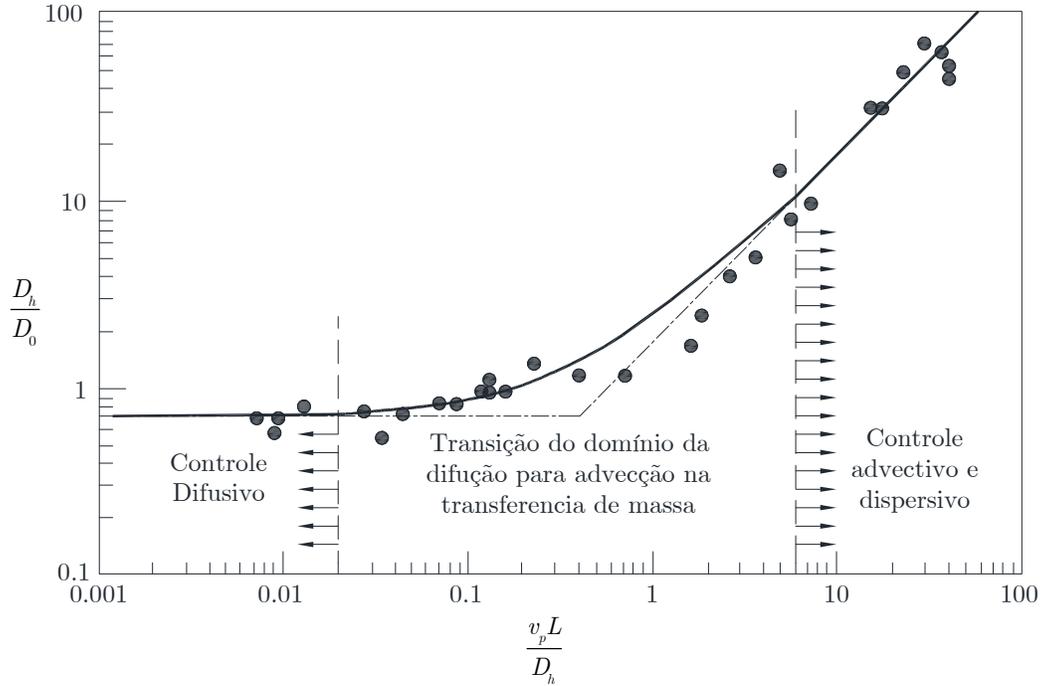


Figura 2-4: Razão entre D_h/D_0 e o número de Peclet (modificado Perkins & Johnson, 1963)

A solução analítica simplificada do modelo ADE-MIM, para as condições iniciais e de contorno (Eq. 2-71, 2-72 e 2-73) é resolvida por Toride *et al.* (1995) e é dada por:

$$\frac{c_w(z,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\beta R z - v_p t}{\sqrt{4\beta R D_h t}} \right] + \sqrt{\frac{v_p^2 t}{\pi \beta R D_h}} \exp \left(-\frac{(\beta R z - v_p t)^2}{4\beta R D_h t} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_p z}{D_h} + \frac{v_p^2 t}{\beta R D_h} \right) \exp \left(\frac{v_p z}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta R z + v_p t}{\sqrt{4\beta R D_h t}} \right) \quad (2-80)$$

onde β é o coeficiente de partição, e é um parâmetro que mostra a relação entre as duas frações de água móvel e imóvel, e é dada por:

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_d K_d}{\theta_w + \rho_d K_d} \quad (2-81)$$

Uma outra forma de apresentar a solução analítica de Toride *et al.*, (1995) é na sua forma adimensional dada por:

$$C_w(Z, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{P}{4\beta RT}} (\beta RZ - T) \right] + \sqrt{\frac{PT}{\pi\beta R}} \exp \left(-\frac{P(\beta RZ - T)^2}{4\beta RT} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + PZ + \frac{PT}{\beta R} \right) \exp(PZ) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{P}{4\beta RT}} (\beta RZ + T) \right] \quad (2-82)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada para a obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos necessários à caracterização do transporte de água e de soluto no meio poroso estudado (rejeito).

3.1 MATERIAIS

Nesse estudo utilizaram-se os dados dos ensaios laboratoriais realizados para compor a tese de doutorado de Rodriguez (2002). Rodriguez (2002) analisou o fluxo e o transporte de solutos (níquel, manganês e cromo) em barragens de rejeito, avaliando a influência do comportamento hidromecânico. A tese selecionada nos apresenta os seguintes ensaios laboratoriais:

- Ensaios de caracterização de rejeito tais como:
 - Curva granulométrica (sedimentação e difração a laser);
 - Limites de consistência (limite de liquidez e de plasticidade);
 - Massa específica natural, massa específica seca, massa específica de sólidos; e
 - Índice de vazios.
- Ensaios de caracterização hidráulica fornecendo:
 - Condutividade hidráulica saturada e
 - Curva de retenção de água no solo.
- Ensaios de transporte de contaminantes tais como:
 - Ensaio Batch fornecendo a isoterma de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} ;
 - Curva de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} .

3.1.1 Natureza de Rejeito

As amostras foram obtidas, da indústria cubana de níquel localizada no nordeste da província de Holguín em Cuba (Figura 3-1), que realiza a extração dos minérios das jazidas lateríticas dos municípios de Mayarí (Nicaro) e de Moa. A extração dos minérios destas jazidas é realizada por meio do método a céu aberto. Há cinco

barragens de rejeito, três no município de Moa e duas no município de Mayarí (Nicaro) (Rodríguez, 2002).

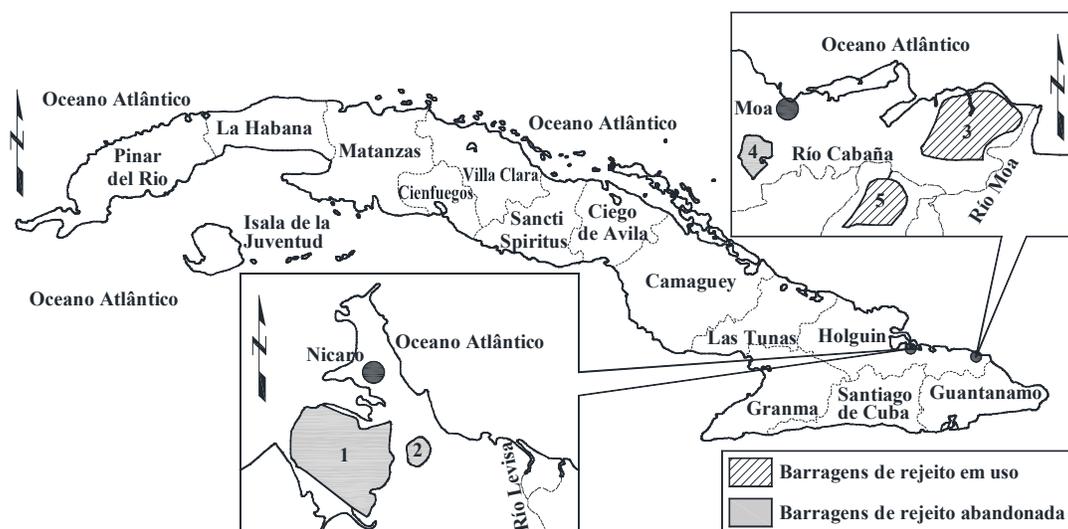


Figura 3-1: Localização das barragens de rejeito no município de Mayarí (Nicaro) e Moa (modificado de Rodriguez, 2002)

A extração do concentrado de níquel e cobalto é realizada por meio de dois processos metalúrgicos que são: lixiviação com ácido sulfúrico (SAL) e lixiviação com carbonato amoniacal (ACL) (Figura 3-2). Como consequência destes processos são gerados grandes volumes de rejeito, que são mesclados, diluídos em água e transportados por tubulações em forma de líquido viscoso até as barragens de rejeito. As barragens 1, 2 e 3 (Figura 3-1) contém os rejeitos gerados pelo processo metalúrgico ACL e as barragens 4 e 5 (Figura 3-1) contém os rejeitos gerados pelo processo metalúrgico SAL (Rodríguez, 2002; Sosa, 2016).

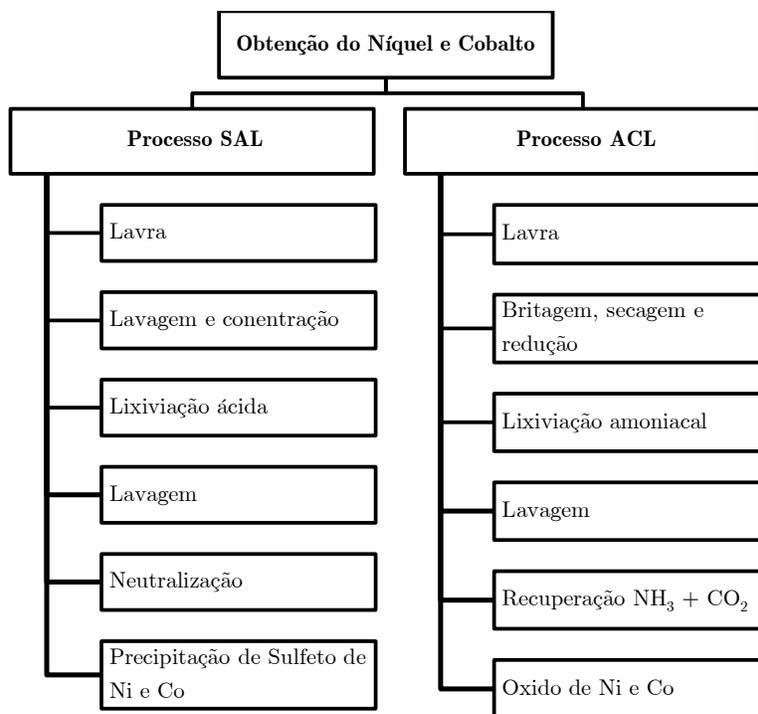


Figura 3-2: Processo de obtenção do níquel e cobalto (modificado de Rodriguez, 2002)

Na atualidade, Cuba conta somente com duas usinas de beneficiamento de níquel e cobalto, ambas localizadas no município de Moa (Figura 3-1), devido ao fechamento da usina de Nicaro no ano 2012. Neste caso, as duas usinas que produzem níquel em Cuba, empregam processos diferentes: uma pelo processo ACL (obtenção de óxidos de níquel e cobalto) e a outra pelo processo SAL, para a obtenção de sulfeto de níquel e cobalto (Sosa, 2016).

Nesta tese, foi estudado o transporte de contaminantes em rejeitos gerados pelo processo de lixiviação com ácido sulfúrico (SAL), do barramento número 5 (Figura 3-1).

3.1.2 Caracterização Mineralógica e Química do Rejeito

Rodriguez (2002), para determinar a composição mineralógica do rejeito, realizou testes de difração Rx, utilizando um difratômetro de geometria SIEMENS D-500 BRAGG - BRENTANO $\alpha/2\theta$ com radiação $K\alpha$ de Cu $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA, monocromador secundário de grafite. Os difratogramas mediram de 4 a 70° 2α com tamanho de passo de 3". Foram analisadas 12 amostras. As fases minerais foram identificadas com o programa de computador DIFFRAC-AT que utiliza o

banco de dados Powder Diffraction File (PDF-1) do International Center for Diffraction Data (ICDD).

Segundo Rodriguez (2002), o mineral predominante no rejeito é a hematita, formada principalmente no processo pela ação de produtos de lixiviação sobre a goethita (60 a 80% do mineral laterítico inicial que entra no processo metalúrgico), correspondendo a principal fase do beneficiamento de níquel. Na Tabela 3-1, apresentam-se os resultados semiquantitativos da análise de resíduos por difração de raios X.

Tabela 3-1: Composição mineralógica em % peso do rejeito SAL (Rodriguez, 2002).

Mineral	Formulação	Massa Específica (g/cm ³)	Barragem N° 5 (Número Amostras: 5)
Hematita	Fe ₂ O ₃	5.26	69 – 75
Magnetita	Fe ₂ O ₄	5.18	0.6 – 1.2
Quartzo	SiO ₂	2.65	1.3 – 3.1
Gibbsita	Al(OH) ₃	2.30	1.4 – 6.0
Anatase	TiO ₂	3.90	0.02 – 0.05
Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2.60	8.9 – 14.0
Gesso	CaSO ₄ H ₂ O	3.32	2.5 – 5.6
Serpentina	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	2.30	0.6 – 1.4
Chromoespinelas	FeMgCr ₂ O ₄	4.30	2.1 – 2.8
Minerais do Mn	-	-	0.5 – 0.7
Ferryhidrita	Fe ₅ O ₆ (OH) ₃ 3H ₂ O	3.96	0.1 – 0.6
Magnesita	MgCO ₃	3.30	0.1 – 0.2

Segundo Rodriguez (2002), a água intersticial no rejeito é caracterizada pela presença de uma grande quantidade de sais dissolvidos. Na Tabela 3-2, apresentam-se as principais características da água intersticial no rejeito.

Tabela 3-2: Principais características da água intersticial da barragem de rejeito SAL (concentração em mg/L, Eh em mV) (Rodriguez, 2002).

Metal	Barragem N° 5	Metal	Barragem N° 5
K ⁺	3.00	Cr _(total)	2.82
Na ⁺	42.00	Co ²⁺	0.11
Mg ²⁺	1352.00	Ni ²⁺	0.51
Ca ²⁺	172.00	Fe _(total)	5.60
Cl ⁻	256.00	Mn ²⁺	120.00
SO ₄ ⁼	5623.00	Zn ²⁺	0.49
HCO ₃ ⁼	505.00	Sr ⁴⁺	0.01
NO ₃ ⁻	3.00	Ti ²⁺	-
NO ₂ ⁻	3.54	Al ³⁺	4.50
P ³⁻	1.60	V ³⁺	-
Cu ²⁺	0.08	pH	4.10
Cr ⁶⁺	1.95	Eh (mV)	4222.00

Segundo Rodriguez (2002), os resíduos sólidos mostram um alto teor de Fe (superior a 43%), que é encontrado principalmente na forma de hematita (Fe₂O₃), além de outras formas como magnetita (Fe₃O₄), aluminocromita (FeO(AlCr)₂O₃), cromita (FeCr₂O₄), ferridita e ferro amorfo, bem como silicatos complexos identificados por difração Rx. O enxofre no rejeito SAL apresenta-se como sulfato de cálcio hidratado (gesso) e alunite ou hidroalunite. O alumínio é encontrado na forma de gibbsita e alumínio amorfo e o silício na forma de quartzo e quartzo amorfo. A concentração de manganês é pequena em comparação com o ferro e o alumínio. O manganês é encontrado principalmente na forma amorfa, embora seja apreciada a presença de alguns minerais de Mn, que não podem ser especificados com técnicas de raios X (Rx). O cromo ocorre na forma de cromita. A composição química do rejeito SAL é apresentado na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Principais componentes do rejeito SAL (teor dos elementos em % em peso) (Rodriguez, 2002).

Elemento	Rejeito SAL	Elemento	Rejeito SAL
Ti	0.57	Cr	0.53
Mn	0.42	Al	4.94
Mn _(amorfo)	0.061	Al _(amorfo)	0.245
Co	0.03	Fe	43.58
Zn	0.01	Fe _(amorfo)	0.140
V	0.03	SiO ₂	4.70
Ni	0.18	SiO ₂ (amorfo)	0.012
Ba	0.0028	S	3.8

3.1.3 Ensaio de Caracterização Física do Rejeito

Rodriguez (2002) para caracterizar o rejeito, realizou ensaios granulométricos mediante sedimentação e difração a laser, além disso, determinou os limites de Atterberg, a umidade higroscópica e a massa específica (20 amostras). Na Tabela 3-4, apresentam-se os limites mínimos e máximos das principais características físicas do rejeito. Os limites de consistência do rejeito apresentam variações pequenas, o limite de liquidez (LL) oscila entre 23 e 25%, o limite de plasticidade (LP) oscila entre 21 e 24%, e finalmente o índice de plasticidade (IP) apresenta variações entre 6 a 11%. Segundo a classificação unificada dos solos (USCS), o rejeito é classificado como silte (ML).

Tabela 3-4: Caracterização do rejeito SAL (Rodriguez, 2002).

Propriedades Físicas do Rejeito		Unidade	Valor
Número de amostras	-	-	20
Massa específica natural	ρ_n	g/cm ³	2.23 – 2.38
Massa específica seca	ρ_d	g/cm ³	1.67 – 1.83
Massa específica dos sólidos	ρ_s	g/cm ³	3.77 – 3.99
Teor de umidade gravimétrica	w	%	29 – 35
Limite de liquidez	LL	%	23 – 25
Limite plasticidade	LP	%	21 – 24
Índice de plasticidade	IP	%	6 – 11
Índice de vazios	e	-	1.2 – 1.4

Na Figura 3-3, apresenta-se a curva granulométrica do rejeito obtida pela metodologia de sedimentação e difração a laser. As curvas obtidas por ambos os métodos mostram comportamentos qualitativos diferentes. Esta diferença pode estar relacionada à existência ou formação de novos microagregados durante o processo de sedimentação. Este fato pode gerar uma nova estrutura do arranjo do rejeito, resultando na presença de macro e microporos durante o processo de sedimentação. Outros motivos podem estar relacionados a efeitos magnéticos entre as partículas do rejeito e devido ao fato de que no ensaio de difração a laser emprega-se ultrassom para separar as partículas (Rodríguez, 2002). De acordo com Silva (2009), é de fundamental importância um melhor entendimento dessas agregações, uma vez que elas podem interferir fortemente no comportamento da curva de retenção de água no solo e, por conseguinte, no comportamento das curvas de condutividade hidráulica saturada e não saturada.

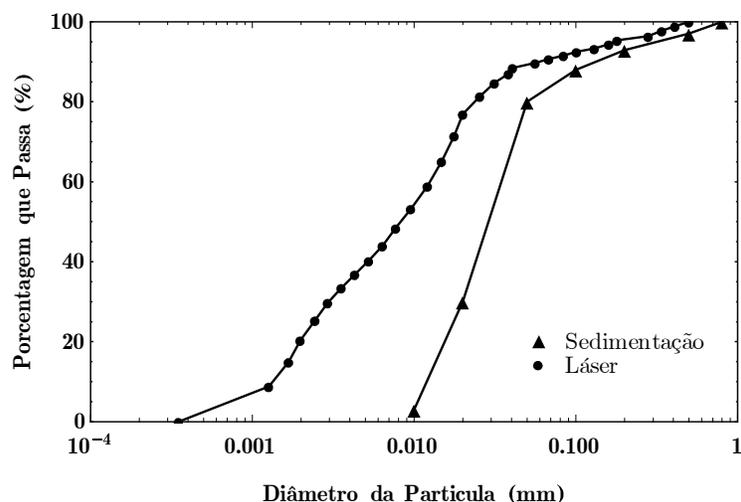


Figura 3-3: Curva granulométrica do rejeito SAL (modificado de Rodríguez, 2002)

3.1.4 Ensaio de Caracterização Hidráulica do Rejeito

3.1.4.1 Condutividade Hidráulica Saturada

Rodríguez (2002), para obter a função de condutividade hidráulica saturada, utilizou um permeâmetro de parede flexível (câmara triaxial), onde colocou um corpo de prova contínuo de 100 mm de diâmetro e 120 mm de altura com uma massa específica seca inicial de 1.53 g/cm^3 . Esse corpo de prova foi saturado dentro da câmara do equipamento triaxial e submetido a diferentes tensões de confinamento, com gradiente constante. Na Figura 3-4, apresentam-se os dados experimentais da

função de condutividade hidráulica saturada, para diferentes índices de vazios específicos, obtidos por Rodriguez (2002).

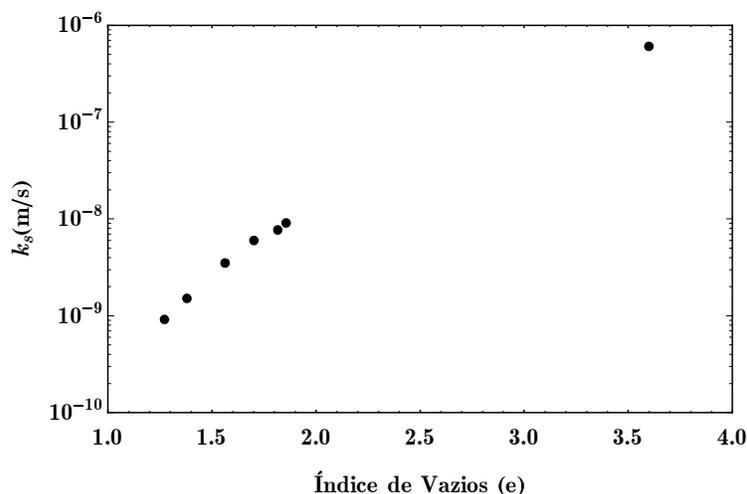


Figura 3-4. Dados experimentais da condutividade hidráulica saturada (Rodríguez, 2002).

3.1.4.2 Curva de Retenção de Água no Solo

Rodriguez (2002), para obter os dados experimentais da curva de retenção de água no solo, utilizou dois métodos de controle de sucção, devido ao fato de que nenhum método consegue cobrir toda a faixa de variações da sucção satisfatoriamente. O método do psicrômetro, para faixas de sucções de 100 à 10 000 kPa (Figura 3-5), em pequenas amostras cilíndricas (15 mm de diâmetro e 12 mm de altura) compactadas com umidade e massa específica seca inicial controladas e, de modo complementar, o método do oedômetro com controle da sucção (técnica de translação de eixos), para faixas de sucções de 10 a 900 kPa, que eram difíceis de serem medidas com precisão utilizando o método do psicrômetro.

Na Figura 3-5, apresentam-se os dados experimentais da curva de retenção de água no solo, para trajetórias de secagem e molhagem, para amostras remoldadas com índice de vazios inicial de 1.75. Nessa figura pode-se observar que as duas técnicas de medição de sucção se sobrepõem bem. Isto indica que para este estudo, a sucção osmótica corresponde a uma pequena parcela da sucção total, uma vez que o psicrômetro mede a sucção total e o oedômetro com a translação do eixo mede apenas a sucção mátrica. Além disso, é possível observar o fenômeno de histerese na Figura 3-5.

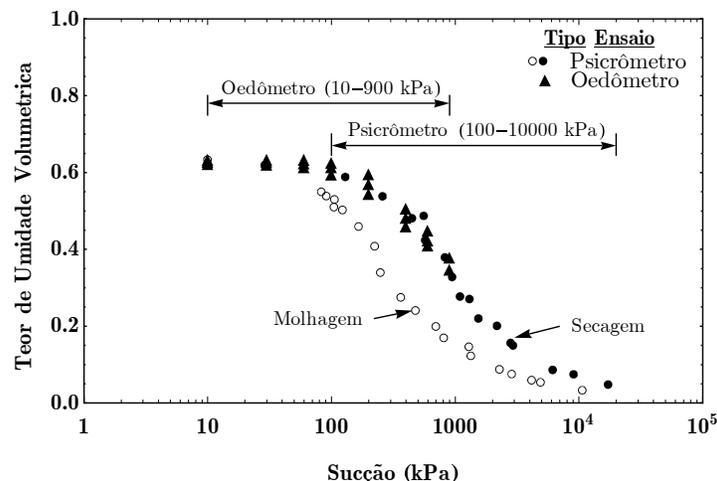


Figura 3-5. Curva de retenção de água no solo do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).

3.1.5 Ensaio de Transporte de Contaminantes

Rodriguez (2002) realizou ensaios de tipo Batch e ensaios em coluna para obter os principais parâmetros que controlam os processos de sorção, dos metais pesados, níquel (Ni^{2+}), manganês (Mn^{2+}) e cromo (Cr^{6+}) em rejeito SAL, e os parâmetros cinéticos que controlam o fluxo e transporte destes contaminantes no meio poroso. Escolheu estes três metais pesados para a realização dos ensaios de transporte de contaminantes, devido ao fato que são os principais contaminantes detectados tanto na água contaminada e não contaminada dos aquíferos do Município de Moa, assim como nas águas residuais dos processos metalúrgicos.

Segundo Rodriguez (2002), a contaminação das águas do aquífero (aluvial e subterrâneo), ocorre devido a infiltração pela fundação da barragem, o que produz uma recarga induzida no aquífero com alta concentração de sais dissolvidos, o que tem causado a contaminação em diferentes metais (Cr, Ni, Mn e Fe), sulfatos e Mg. O aumento da concentração de sais nas águas subterrâneas é condicionado pela direção do fluxo e pelas contribuições da recarga induzida pela barragem de rejeito SAL. Ressalta-se que a água do aquífero aluvial é bombeada a uma estação de tratamento de água que garante a qualidade da água fornecida à população de Moa e à indústria.

Os ensaios se realizaram em rejeitos correspondente ao processo de lixiviação com ácido sulfúrico (SAL) existente no distrito mineiro de Moa, Cuba. Os rejeitos foram tomados do barramento 5 (Figura 3-1), a uma profundidade variável de 10 a 20 cm.

As amostras usadas foram secas ao ar, em laboratório, a uma temperatura de 40 ± 2 °C. O material encontrava-se em seu estado original, com granulometria inferior a 200 micras. Na Tabela 3-5, apresenta-se o valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito SAL.

Tabela 3-5: Valor médio das principais propriedades físico-químicas do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).

Propriedades	N=5
Matéria orgânica	0.63
Partículas tamanho areia < 2mm (%)	14
Partículas tamanho silte (%)	70
Partículas tamanho argila (%)	16
pH (ratio 1:2.5)	4.1
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (ratio 1:2.5)	790
Capacidade de troca catiônica (CTC) (meq/100g de sólido)	8
Ferro amorfo (g/kg)	1.407
Manganês amorfo (g/kg)	0.208
Alumínio amorfo (g/kg)	2.452
Sílica amorfa (g/kg)	0.125
Superfície específica (m^2/g)	70-97

Nota:

pH: nas amostras sólidas, foi realizado em extratos 1:2.5 em água destilada.

CTC: utilizando o método de aplicação de Gillman para solos ácidos.

3.1.5.1 Ensaio Batch

Rodriguez (2002), para obter a isoterma de sorção do soluto dos solutos Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , realizou ensaio tipo Batch em laboratório. Este ensaio permite quantificar a capacidade de sorção do rejeito, a influência da relação sólido/concentração, a sorção em função do tempo e a capacidade efetiva do rejeito para reter a massa de metal absorvida. Esses ensaios foram realizados em laboratório a uma temperatura controlada de 22 ± 2 °C, o pH inicial do rejeito foi de 6.9. As dissoluções dos metais foram preparadas em KNO_3 0.01 mM com suporte de eletrólito de pH = 5.5. Essa solução é a mesma que Rodriguez (2002) utilizou no ensaio em coluna. A escolha se

deu devido ao fato de que é possível estabilizar as forças iônicas da solução, as cargas das partículas sólidas dos minerais e conseguir o mesmo nível de agregado no rejeito.

Segundo Rodriguez (2002), os ensaios de sorção foram realizados com uma relação de 1:10 (dois gramas de rejeito e 20 ml de solução). A metodologia utilizada para este tipo de teste geralmente consiste em propor em colocar um volume conhecido de sólido (previamente secado a temperatura de 40 °C) em contato com um volume conhecido da solução eletrolítica na qual o soluto se encontra e extrair amostras da fase líquida a cada intervalo de tempo pré-definido. No caso de Rodriguez (2002), foi necessário obter cada ponto da isoterma de forma independente, devido à dificuldade em separar a fase líquida da sólida, pois foi necessário centrifugar e filtrar a solução em cada teste. Rodriguez (2002), para preparar a solução com o metal, utilizou diferentes sais, para o Ni^{2+} utilizou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para o Mn^{2+} utilizou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e para o Cr^{6+} utilizou K_2CrO_4 .

Na Tabela 3-6, apresentam-se as concentrações de metais do rejeito SAL. Na Tabela 3-7, apresentam-se as características dos metais usados no ensaio Batch e coluna. Na Tabela 3-9, apresentam-se as diferentes concentrações molares utilizadas em cada um dos metais, em todo os casos as concentrações também são expressas em mM.

Tabela 3-6: Concentração de metais no rejeito SAL (Rodriguez, 2002).

Elemento	Rejeito SAL (g/kg)
Cu	0.86
Cr	24.79
Co	1.31
Ni	7.23
Fe	430.00
Mn	18.00
Zn	0.67
Sr	18.00

Tabela 3-7: Características do metal usado no ensaio Batch e coluna (Rodríguez, 2002).

Elementos	Níquel	Manganês	Cromo
Grupo de tabela periódica	VIII	VIIIB	VIB
Símbolo químico	Ni	Mn	Cr
Valência, mais estável	2+	2+	3+
Outras valências em que se apresenta na natureza	3+	7+, 6+, 4+,3+	6+, 2+
Número atômico	28	25	24
Peso atômico	58.71	54.938	51.996
Ponto de ebulição (°C)	2730	2150	2665
Ponto de fusão (°C)	1453	1245	1875
Solubilidade na água natural	Baixa	Baixa	Baixa

Tabela 3-8: Relação de concentrações de soluto na solução aquosa para a qual a isoterma de sorção do rejeito SAL foi realizada (Rodríguez, 2002).

Concentração (mM)	0.1	0.4	0.75	1	2	3	4	5	5.5	6	7	7.5
Níquel (Ni ²⁺)	x	x	x	x	x	x	x	x	NR	x	NR	NR
Manganês (Mn ²⁺)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cromo (Cr ⁶⁺)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	NR	NR

NR: Teste não realizado

Rodríguez (2002) realizou os testes de sorção de acordo com as seguintes etapas:

1. As amostras de 2 g de rejeito depositadas em um tubo de plástico (volume do tubo de 40 cm³) foram coletadas em contato com um volume de 20 ml de uma solução 1 mM de KNO₃ com pH = 5.5 e colocadas em um agitador por um período de 24 horas para estabilizar a força iônica da solução aquosa e a carga iônica das partículas.
2. As 24 horas foram centrifugadas durante 10 minutos a 900 r.p.m e a fase sólida foi separada da fase líquida.
3. No final da etapa 2, as amostras sólidas foram lavadas em duas etapas: primeiro, elas foram lavadas com água milliQ, pH = 5.6, e em seguida, com uma solução diluída de KNO₃ de 0.01 mM em pH = 5.5. Para ambas as lavagens, foi utilizado um volume líquido de 20 ml. No primeiro caso, foram agitados por uma hora e,

posteriormente, centrifugados a 900 r.p.m e separadas a fase sólida da fase líquida. No segundo caso, foram agitadas por 24 horas e, posteriormente, centrifugadas por 10 minutos a 900 r.p.m e separadas a fase sólida da fase líquida.

4. Após a etapa 3, foi adicionado aos sólidos o volume da solução (20 ml) com as diferentes concentrações de metal em cada um dos recipientes.
5. As amostras sólidas em contato com as soluções metálicas foram colocadas em um agitador rotativo (a 10 RPM) e deixadas equilibrar pelos seguintes intervalos de tempo, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 1400 e 4320 minutos, para obter a isoterma de sorção e a cinética de sorção.
6. Ao final de cada período de tempo, foi realizada a centrifugação (por 10 minutos a 900 RPM) e o filtrado da solução mediante um filtro (Millipore) de 0.45 micras, separando a fase sólida da fase líquida.
7. O pH e Eh da solução aquosa filtrada foram medidos, posteriormente a concentração do soluto foi determinada por ICP-AES.
8. Ao final da etapa 6, a fase sólida utilizada no processo de adsorção (todos os pontos onde o metal da solução não foi totalmente adsorvido) foi colocada em contato com uma solução aquosa diluída de KNO_3 0.01 mM sem metal. Eles foram então colocados em um agitador (10 RPM) e deixados equilibrar pelos seguintes intervalos de tempo, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480, 1400 e 4320 minutos, para obter a isoterma de dessorção e a cinética de dessorção.
9. Os passos 6 e 7 foram repetidos.

Na Figura 3-6, apresentam-se os dados experimentais da isoterma de sorção, obtidas do ensaio batch para os contaminantes: Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} . Nesta figura também pode-se observar que a preferência de sorção de acordo com a massa retida no rejeito é $\text{Cr}^{6+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

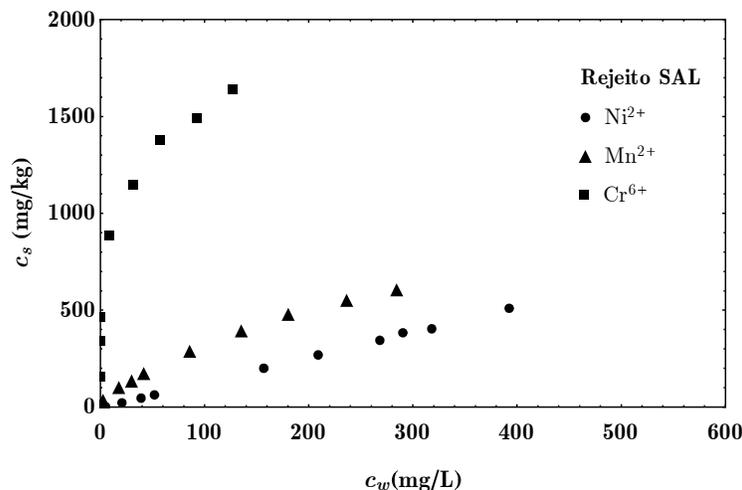


Figura 3-6. Isotherma de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).

3.1.5.2 Ensaio em Coluna

O ensaio em coluna permite avaliar o comportamento cinético do soluto em estudo. Também eliminam as limitações do ensaio Batch, uma vez que este tipo de ensaio funciona como um sistema aberto onde o fluxo é constante e estão envolvidos os processos de dispersão, difusão molecular e diferentes reações químicas.

Rodriguez (2002), para obter a curva de chegada dos solutos Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , realizou ensaios em coluna, em laboratório. Utilizou uma coluna de parede rígida de aço inoxidável para resistir à pressão no caso do teste de HPLC e com uma camada interna de plástico para evitar o efeito redox durante o teste com diferentes tipos de metais. O plástico utilizado foi o PVC, que se caracteriza por ser inerte e resistente a altas pressões. Utilizou papel filtro em forma de anéis para garantir uma distribuição uniforme do soluto que entra na amostra do material poroso. Além disso, as colunas possuem porca e contraporca, que garantem montagem rápida e fechamento eficaz. As colunas desenvolvidas tinham 50 e 100 mm de comprimento e 16 e 20 mm de diâmetro. Na Figura 3-7, apresenta-se a secção da coluna usada no ensaio de transporte de contaminantes.

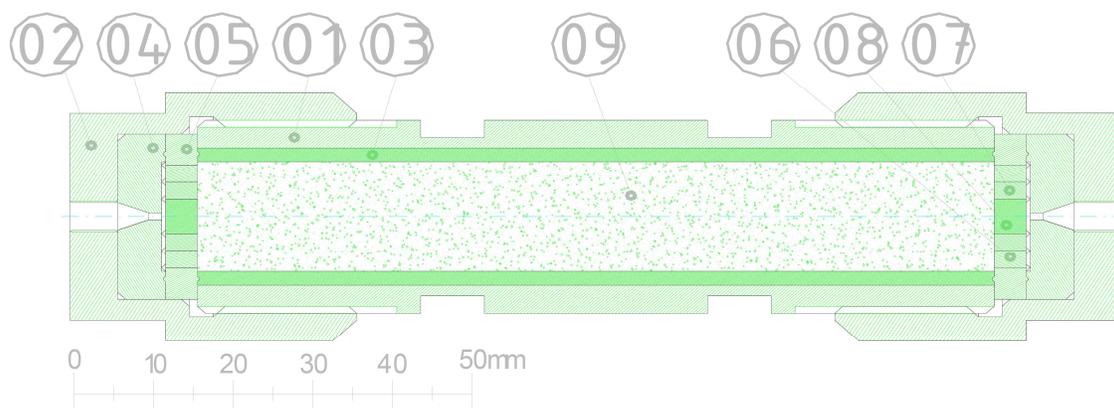


Figura 3-7. Seção da coluna usada em teste de fluxo e transporte: (01) parede de aço, (02) contraporca, (03) parede plástica (PVC), (04) o-ring plástico para ajuste dos conectores, (05) o-ring de ajuste entre o tubo plástico e o o-ring externo, (06), (07) e (08) anéis concêntricos que atuam como filtro e distribuem uniformemente a água, (09) amostra do sólido (Rodríguez, 2002).

Rodríguez (2002) utilizou o equipamento HPLC (High Resolution Liquid Chromatography) da Spectra System para realizar os testes de fluxo e transporte de contaminantes. O equipamento HPLC possui duas bombas de pistão duplo (P2000) capazes de manter um fluxo estável na faixa de 0.01 a 9 ml por minuto. Um detector de diodo online (ultravioleta visível, UV-600LP) permite a detecção contínua de solutos que possuem um sinal na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nanômetros. Todo o dispositivo é gerenciado a partir de um computador com o código CHROMQUEST. Este mesmo código permite a geração dos arquivos, que posteriormente são exportados MS-DOS e utilizados na modelagem.

Na Figura 3-8, apresenta-se o esquema do equipamento que utilizou Rodríguez (2002) na realização dos testes. Os efluentes das diferentes frações de metais foram retirados com um coletor automático de frações CYGNET (da ISCO, com capacidade para 100 amostras que foram acumulados em garrafas plásticas, armazenados a frio e transportados para o laboratório de química da Universidade de Girona onde foram analisados por ICP-AES (espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado).

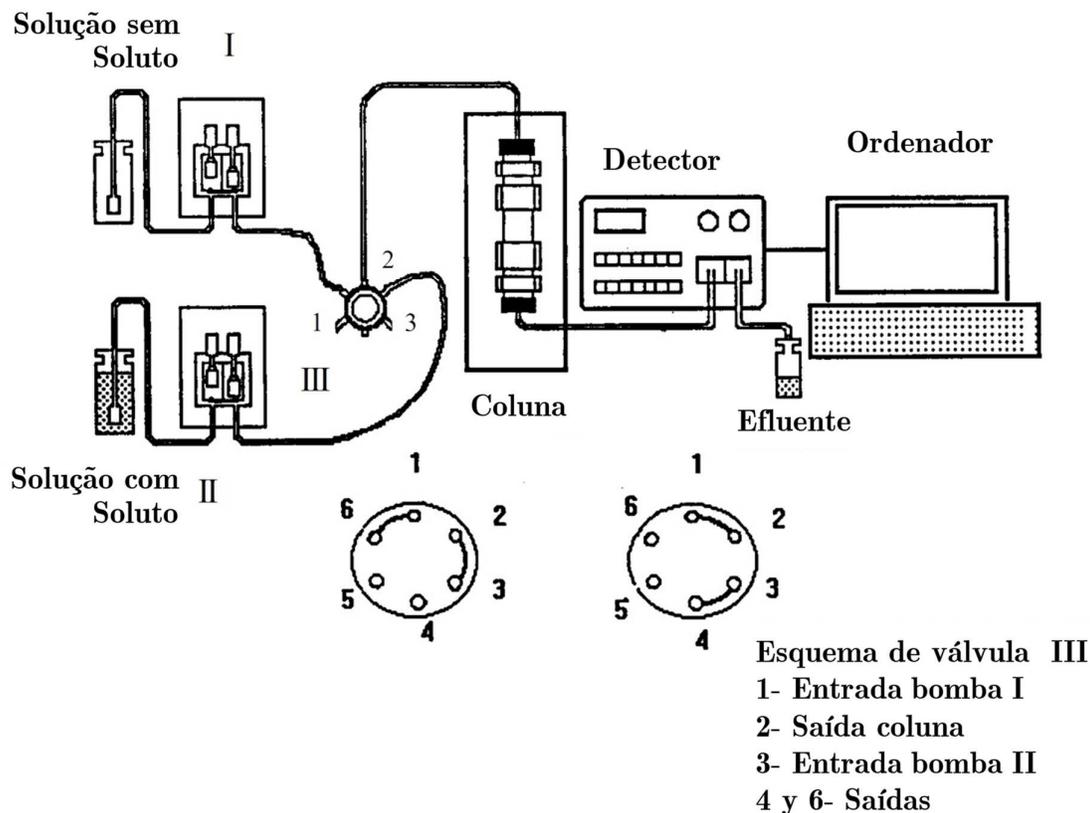


Figura 3-8. Esquema onde estão os componentes da montagem da coluna de rejeito e os equipamentos utilizados nos ensaios laboratoriais (Rodríguez, 2002).

O acondicionamento das amostras de rejeito nas colunas foi feito em camadas compactadas, submetendo-se a coluna a vibrações para obter uma densidade uniforme de 1.55 g/cm^3 . As colunas foram saturadas com uma solução eletrolítica de KNO_3 de 0.1 mM durante 24 horas com a finalidade de evitar a existência de cavidades que favoreçam o fluxo preferencial. Fez-se passar a mesma solução eletrolítica através da coluna até que o fluxo se tornasse estacionário. Esse fato foi comprovado observando-se que a vazão, o pH e a condutividade elétrica da solução que entrava e a que saía da coluna eram iguais. A alimentação das colunas de rejeito com os solutos foi efetuada em regime estacionário e fluxo constante descendente. Os efluentes foram coletados em intervalos de tempo variáveis. Na Tabela 3-9, apresentam-se os diferentes parâmetros da coluna usada nos ensaios de fluxo de transporte de contaminantes.

Tabela 3-9: Características e propriedades físicas da coluna utilizada nos ensaios de transporte de contaminantes (Rodríguez, 2002).

Características da Coluna e Índices Físicas		Unidade	Valor
Comprimento da coluna	L	cm	5
Diâmetro da coluna	D_c	cm	1.6
Volume da coluna	V_c	cm ³	10.55
Massa do rejeito na coluna	M_r	g	15.52
Volume de poros	V_p	cm ³	6.06
Massa específica seca	ρ_d	g/cm ³	1.56
Massa específica natural	ρ_n	g/cm ³	2.15
Massa específica dos sólidos	ρ_s	g/cm ³	3.88
Porosidade	n	-	0.61
Teor de umidade volumétrica	θ_s	-	0.61
Velocidade do fluxo	v	cm/h	1.2

O ensaio de coluna foi feito com uma injeção contínua de 91 volumes de poros de solução para o processo de sorção. Na Tabela 3-10, apresentam-se as principais condições e características do ensaio em coluna do Ni²⁺, Mn²⁺ e Cr⁶⁺, com processos de sorção no rejeito, usadas por Rodríguez (2002). Deve-se notar que os testes foram realizados com monosoluções.

Tabela 3-10: Características e concentrações no ensaio de coluna (Rodríguez, 2002).

Contaminante	V_{ps}	v (cm/h)	Concentração (mg/l)	S_{max} (mg/kg)
Ni ²⁺	91	1.2	534	820
Mn ²⁺	91	1.2	254	1602
Cr ⁶⁺	91	1.2	920	2907

V_{ps} é volume de poros injetados na sorção, S_{max} é a sorção máxima.

Na Figura 3-9, apresentam-se os dados experimentais da curva de chegada do Ni²⁺, Mn²⁺ e Cr⁶⁺, obtida do ensaio em coluna através do rejeito SAL. Nesta figura pode-se observar, para que a concentração normalizada seja igual ou próxima de 1 ($c_w/c_0 = 1$) foi necessário a passagem de 18 volumes de poros para o Ni²⁺, 34 volumes de poro para o soluto Mn²⁺ e 9 volumes de poros para o soluto de Cr⁶⁺.

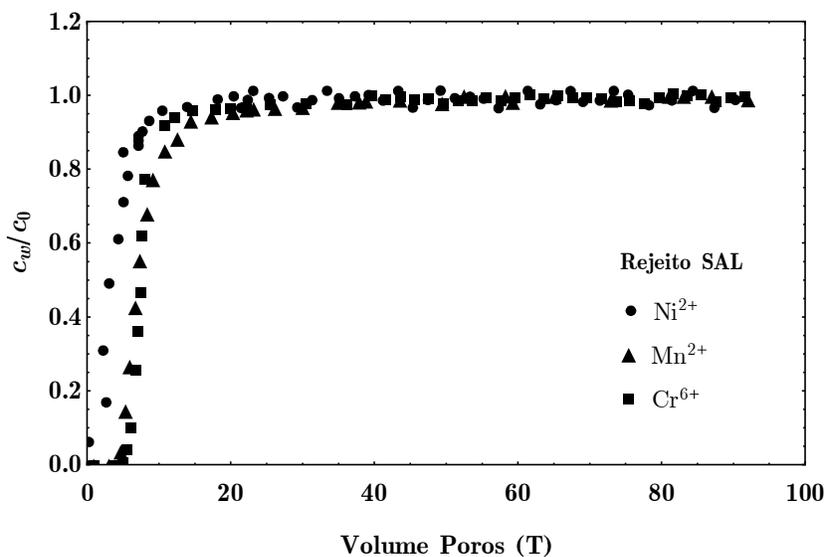


Figura 3-9. Curva de chegada experimentais com monossoluções de Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} do tipo de concentração relativa versus volume de poros do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).

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

$$t = \frac{TL}{v_p} \quad (3-1)$$

Na Figura 3-10, apresentam-se os dados experimentais da curva de chegada do tipo de concentração relativa versus tempo do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} .

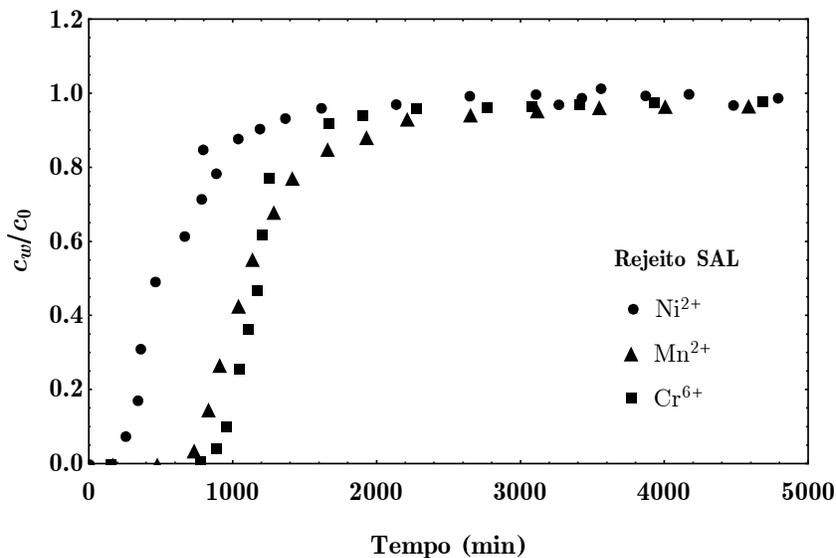


Figura 3-10. Curvas de chegada experimentais com monossoluções do tipo de concentração relativa versus tempo do Ni²⁺, Mn²⁺ e Cr⁶⁺ do rejeito SAL (Rodríguez, 2002).

3.2 METODOLOGIA

A metodologia para a análise do problema de transporte de contaminantes em meios porosos não saturados foi estruturada em três etapas. Na Figura 3-11, apresenta-se a metodologia de análise para o desenvolvimento na tese. Em seguida, são explicados de forma detalhada, cada um dos passos que compõem as etapas e as atividades descritas no diagrama.

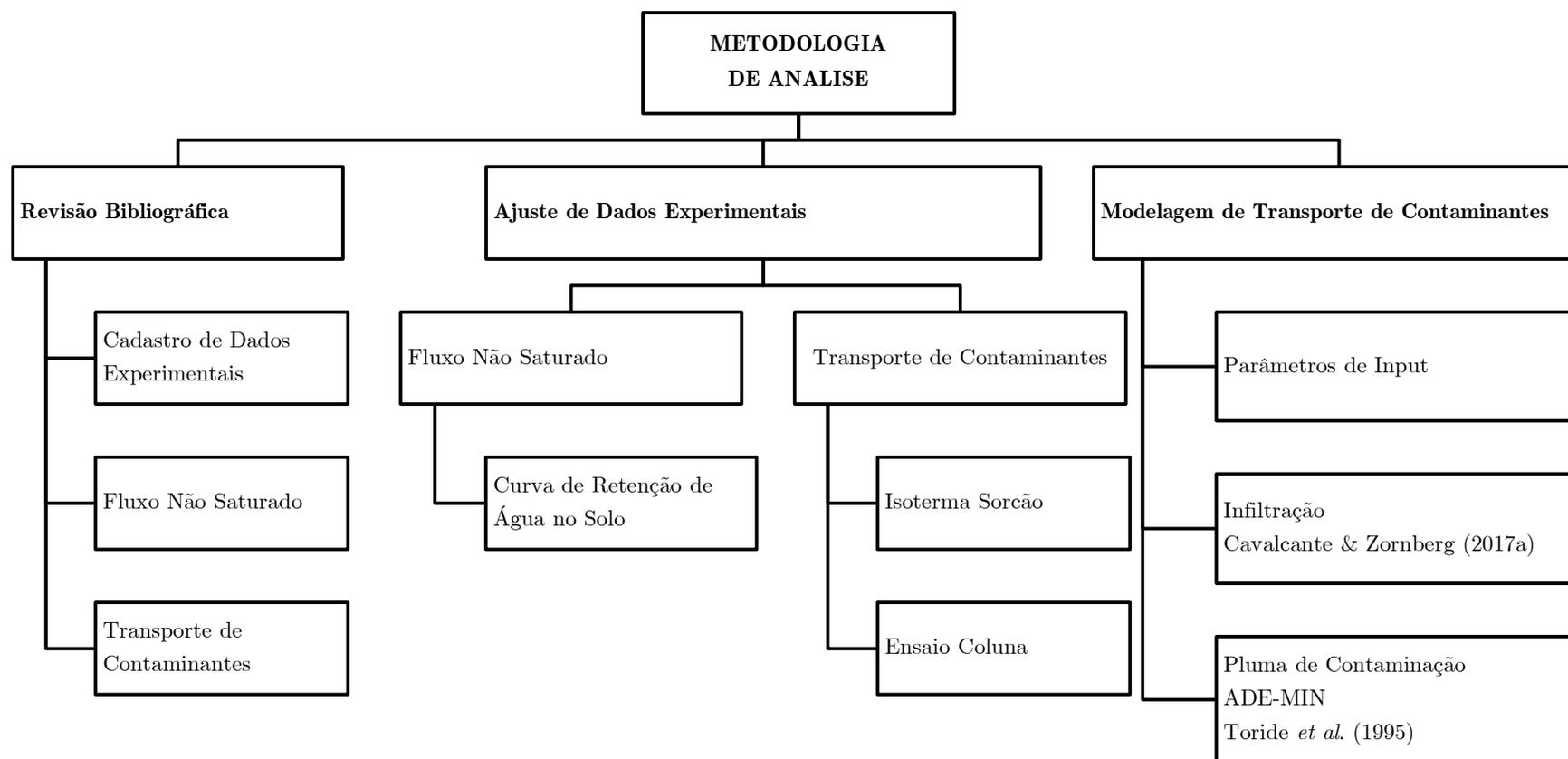


Figura 3-11. Metodologia de transporte de contaminantes em condição não saturada.

3.2.1 Revisão Bibliográfica

Na primeira etapa, realizou-se uma revisão bibliográfica, considerando o cadastramento de trabalhos de pesquisa, realizados principalmente no Brasil e no mundo, focados na obtenção de parâmetros de transportes de contaminantes em condições não saturadas, por meio de resultados experimentais aplicados em rejeitos. Nesta pesquisa utilizaram-se os dados experimentais da tese de doutorado de Rodriguez (2002), que estudou o fluxo e transporte de soluto (níquel, manganês e cromo) em barragens de rejeito. Ainda nesta etapa inicial, realizou-se a conceitualização do modelo de transporte de contaminantes em meios porosos em condição não saturada.

3.2.2 Ajuste do Modelo

A segunda etapa contemplou o ajuste dos parâmetros hidráulicos e de transporte de contaminantes, por meio de modelos analíticos. O uso de modelos analíticos para ajustar os dados experimentais dos ensaios de fluxo e transporte de contaminantes em condições de laboratório e *in situ*, constitui-se numa importante ferramenta para a compreensão da mobilidade dos contaminantes no meio poroso. O emprego adequado destes resultados constitui-se numa informação muito valiosa nos estudos de contaminantes e pode ajudar a antecipar possíveis problemas de contaminação, atenuar ou minimizar seu impacto ambiental. A utilização de qualquer modelo matemático para simular um experimento em laboratório ou *in situ*, exige o ajuste dos parâmetros que descrevem a formulação matemática do modelo.

Este processo consiste na alteração dos valores dos parâmetros do fluxo não saturado e transporte de contaminantes, tentando reproduzir os resultados encontrados nos ensaios experimentais. Dessa forma, é necessário realizar o ajuste dos dados experimentais à solução analítica do modelo matemático, onde se irá obter os parâmetros ajustados pelos modelos que ajustam a curva de retenção de água no solo, a isoterma de sorção e a curva de chegada, com as obtidas no laboratório.

Bear & Cheng (2010) para ajustar os dados experimentais, recomendam utilizar o método da Minimização por Mínimos Quadrados que consiste em minimizar o erro, E , expresso pelo quadrado da soma das diferenças entre uma amostra de valores reais e de valores estimados, dado por:

$$E = \sum_{i=1}^n \left[(c/c_0)_m - (c/c_0)_c \right]^2 \quad (3-2)$$

onde,

$(c/c_0)_m$ é a concentração normalizada experimental [adimensional];

$(c/c_0)_c$ é a concentração normalizada calculada teoricamente [adimensional].

Com os modelos matemáticos fundamentados para fluxo em meios porosos em condição não saturada e transporte de contaminantes definidos no Capítulo 2, partiu-se para a programação da solução analítica unidimensional do modelo.

Para esta etapa foi escolhido o software Wolfram Mathematica [®]. Todos os modelos matemáticos de fluxo e transporte de contaminantes utilizados nesta pesquisa foram programados nesta linguagem.

Na continuação, descreve-se como foram ajustados os dados experimentais das propriedades hidráulicas e de transporte de contaminantes:

3.2.2.1 Ajuste dos parâmetros hidráulicos

Para ajustar os dados experimentais das propriedades hidráulicas utilizou-se o método de minimização por mínimos quadrados:

- Os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada foram ajustados pela metodologia proposta por Samarasinghe *et al.* (1982) dado por:

$$k_{sz} = C \frac{e^b}{1+e} \quad (3-3)$$

onde,

C é uma constante (parâmetro de solo), em $[LT^{-1}]$;

b é a um parâmetro de ajuste adimensional;

e é o índice de vazios; e

k_{sz} é a condutividade hidráulica saturada, em $[LT^{-1}]$.

Deste ajuste obteve-se os valores dos coeficientes C e b .

- Os dados experimentais da curva de retenção de água no solo foram ajustados pelo modelo proposto por Cavalcante & Zornberg (2017a), que pode ser rescrito como:

$$\theta_w = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \exp(-\delta\psi) \quad (3-4)$$

Deste ajuste obteve-se o valor do coeficiente δ .

- Para determinar a função de condutividade hidráulica não saturada utilizou-se o modelo proposto por Cavalcante & Zornberg (2017a), dado por:

$$k_z(\theta_w) = k_{sz} \left(\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \quad (3-5)$$

- Para determinar a massa específica natural em termos da massa específica seca e do teor de umidade volumétrica utilizou-se a seguinte expressão:

$$\rho_n(\theta_w) = \rho_d + \theta_w \rho_w \quad (3-6)$$

3.2.2.2 Ajuste dos parâmetros de transporte

Para ajustar os dados experimentais da isoterma de sorção e da curva de chegada do contaminante Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} utilizou-se também o método de minimização por mínimos quadrados:

- Os dados experimentais da isoterma de sorção (Ensaio Batch) do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} foram ajustados utilizando a Eq. 2-63 do modelo empírico proposto por Freundlich. Deste ajuste obteve-se os valores de K_f e m .

Nesta tese de doutorado utilizou-se o método da secante proposta por Van Genuchten (1981), que transforma uma isoterma não linear em uma isoterma linear. Esta metodologia assume um único valor de K_d sobre o intervalo de concentrações de interesse. Isto nos permite usar as diversas soluções analíticas existentes para equação de transporte de contaminantes que considerem isotermas lineares (Brusseau *et al.*, 1989).

O coeficiente de distribuição linearizado, K_L , por Van Genuchten (1981) é dado por:

$$K_L = \frac{2K_f}{m+1} c_0^{m-1} \quad (3-7)$$

Os valores de K_f e m são determinados por meio do ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção (ensaio batch), mediante a utilização de modelo de Freundlich.

Assim substituindo a Eq. 3-7 na Eq. 2-61, tem-se o fator de retardamento linearizado, e é dado por:

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{\theta_w} K_L \quad (3-8)$$

- Para ajustar os dados experimentais da curva de chegada dos contaminantes Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} utilizou-se dois modelos matemáticos de transporte de contaminantes: O modelo clássico de ADE e o modelo ADE-MIM. Estes modelos matemáticos foram resolvidos de forma analítica por Gershon & Nir (1969) e Toride *et al.* (1995), respectivamente. Essas soluções analíticas foram obtidas para isotermas de sorção de comportamento tipo linear e para condições iniciais e de contorno restritas. Fundamentados nos dados experimentais da isoterma de sorção dos solutos Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , pode-se concluir que as isotermas apresentam comportamento não linear. De acordo com a revisão bibliográfica pesquisada não existe soluções analíticas que considerem o comportamento não linear de sorção (isoterma não linear), mas existem diferentes metodologias para tratar a não linearidade da isoterma de sorção.

As curvas de chegada experimentais do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} foram ajustados pela ADE e pela ADE-MIM. A seguir, explica-se como se deu o processo do ajuste.

Para obter os parâmetros de transporte que ajustaram de melhor forma aos dados experimentais da curva de chegada, utilizou-se a solução analítica de Gershon & Nir (1969) do modelo ADE. Este modelo requer do ajuste inicial de

dois parâmetros de transporte de contaminantes: o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , e o fator de retardamento, R .

- O coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , foi determinado pelo ajuste dos dados experimentais da curva de chegada.
- O fator de retardamento, R , fornece informações da capacidade de um meio poroso em adsorver os contaminantes durante o transporte. Seu valor depende, geralmente, da capacidade do meio poroso em reter o soluto. Em caso de sorção não linear é função de sua concentração. Nesta pesquisa considerou-se como fator de retardamento, R , o valor de fator de retardamento linearizado, R_L , determinado a partir da isoterma de sorção (Eq. 3-8). Sendo assim o único valor ajustado pelo modelo ADE, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h .

Para obter os parâmetros de transporte que se ajustaram da melhor forma aos dados experimentais da curva de chegada utilizou-se a solução analítica de Toride *et al.* (1995) do modelo ADE-MIM. Este modelo requer um ajuste inicial de três parâmetros: coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , fator de retardamento, R , e coeficiente de partição, β .

- O coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , foi determinado pelo ajuste dos dados experimentais da curva de chegada.
- O fator de retardamento, R , foi determinado também da mesma forma que no modelo ADE.
- Coeficiente de partição, β , relaciona as duas frações de água móvel e imóvel do meio poroso. Seu valor oscila entre zero e um ($0 < \beta < 1$). Sendo assim, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o coeficiente de partição os parâmetros ajustados pelo modelo ADE-MIM.

3.2.3 Modelagem de Transporte de Contaminantes

A terceira etapa contempla as simulações de transporte de contaminantes em condição não saturada. A modelagem foi conduzida por meio de formulações ou soluções analíticas e implementações de códigos matemáticos que possibilitaram a

análise conjunta do fluxo de soluto e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação.

Uma vez que os parâmetros do modelo de fluxo não saturado e de transporte de contaminantes foram ajustados, foi iniciado a parte da modelagem e simulação unidimensional de transporte de contaminantes em rejeito tipo SAL, em condição não saturada. Para realizar a modelagem e simulação unidimensional de transporte de contaminantes, são necessários os seguintes parâmetros de input:

- Parâmetros da curva de retenção de água no solo $\rightarrow \theta_s, \theta_r$ e δ .
- Condutividade hidráulica saturada $\rightarrow k_s$
- Comprimento da coluna $\rightarrow L$
- Massa específica seca do meio poroso $\rightarrow \rho_d$
- Fator de distribuição $\rightarrow K_d$
- Coeficiente de difusão molecular em solução aquosa $\rightarrow D_0$
- Coeficiente de dispersividade $\rightarrow \alpha_d$
- Coeficiente de partição $\rightarrow \beta$

A formulação analítica usada para simular o processo de infiltração dos contaminantes e, conseqüentemente, a variação do teor de umidade volumétrica, sob condições não saturadas em meios porosos, foi a proposta por Cavalcante & Zornberg (2017a), desenvolvida para condições de contorno que consideram uma coluna de solo de comprimento finito, com uma taxa de infiltração constante imposta no contorno superior. Esta solução analítica foi reescrita por Carbajal *et al.* (2022) em termos da distribuição do teor de umidade volumétrica dentro do meio poroso variando no espaço e no tempo, e é dada por:

$$\theta_w(z,t) = \theta_i + \left(\frac{v_0}{k_s} (\theta_s - \theta_r) - \theta_i \right) D(z,t) \quad (3-9)$$

com,

$$\begin{aligned}
D(z,t) = & \frac{1}{2} \operatorname{erf}(Z_{-1}) + \sqrt{\frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \exp\left(-\frac{(z - \bar{a}_s t)^2}{4 \bar{D}_z t}\right) - \\
& - \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z} + \frac{\bar{a}_s^2 t}{\bar{D}_z}\right) \exp\left(\frac{\bar{a}_s z}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}(Z_{+1}) + \\
& + \sqrt{4 \frac{\bar{a}_s^2 t}{\pi \bar{D}_z}} \left[1 + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} (2L - z + \bar{a}_s t)\right] \exp\left(\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z} - \frac{1}{4 \bar{D}_z t} (2L - z + \bar{a}_s t)^2\right) - \\
& - \frac{\bar{a}_s}{\bar{D}_z} \left[2L - z + \frac{3 \bar{a}_s t}{2} + \frac{\bar{a}_s}{4 \bar{D}_z} [2L - z + \bar{a}_s t]^2\right] \exp\left(-\frac{\bar{a}_s L}{\bar{D}_z}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2L - z + \bar{a}_s t}{2 \sqrt{\bar{D}_z t}}\right)
\end{aligned} \tag{3-10}$$

$$Z_{\pm 1} = \frac{z \pm \bar{a}_s t}{2 \sqrt{\bar{D}_z t}} \tag{3-11}$$

Com o resultado do teor de unidade volumétrica no espaço e no tempo foram obtidas as seguintes formulações:

- Sucção mátrica, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$\psi(z,t) = -\frac{1}{\delta} \operatorname{Ln} \left(\frac{\theta_w(z,t) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \tag{3-12}$$

- Condutividade hidráulica não saturada, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$k(z,t) = k_s \frac{\theta_w(z,t) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{3-13}$$

- Grau de saturação, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$S_r(z,t) = \frac{\theta_w(z,t)}{\theta_s} \tag{3-14}$$

- Massa específica natural, no espaço e no tempo:

$$\rho_n(z,t) = \rho_d + \theta_w(z,t) \rho_w \tag{3-15}$$

Assim, substituindo-se o valor do teor de unidade volumétrica, variando no espaço e no tempo, nos processos de contaminação, tem-se:

- Velocidade de percolação, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$v_p(z, t) = \frac{v_z}{\theta_w(z, t)} \quad (3-16)$$

- Fator de tortuosidade, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$\tau(z, t) = \frac{(\theta_s - \theta_w(z, t))^{10/3}}{\theta_s} \quad (3-17)$$

- Coeficiente de dispersão hidrodinâmica, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$D_h(z, t) = D_{mc}(z, t) + D^* \quad (3-18)$$

- Fator de retardamento, no espaço e no tempo (Carbajal *et al.*, 2022):

$$R_L(z, t) = 1 + \frac{\rho_d K_L}{\theta_w(z, t)} \quad (3-19)$$

A formulação analítica utilizada para modelar o avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação em meios porosos foi a proposta por Toride *et al.* (1995), da equação de advecção-dispersão a duas frações de água, móvel e imóvel (ADE-MIM). Assim é possível analisar o avanço da frente de contaminação, no espaço e no tempo. De acordo com Carbajal *et al.* (2022), para isto, basta inserir a velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento, variando no espaço e no tempo, na formulação analítica de Toride *et al.* (1995), e é dado por:

$$c(z, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta R(z, t) z - v_p(z, t) t}{\sqrt{4\beta R(z, t) D_h(z, t) t}} \right) + \sqrt{\frac{v_p^2(z, t) t}{\pi \beta R(z, t) D_h(z, t)}} \exp \left(-\frac{(\beta R(z, t) z - v_p(z, t) t)^2}{4\beta R(z, t) D_h(z, t) t} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_p(z, t) z}{D_h(z, t)} + \frac{v_p^2(z, t) t}{\beta R(z, t) D_h(z, t)} \right) \exp \left(\frac{v_p(z, t) z}{D_h(z, t)} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta R(z, t) z + v_p(z, t) t}{\sqrt{4\beta R(z, t) D_h(z, t) t}} \right) \quad (3-20)$$

4 AJUSTE DE PARÂMETROS DE FLUXO E TRANSPORTE

Nesse capítulo são apresentadas os ajustes dos modelos matemáticos com os dados experimentais, dos ensaios de caracterização hidráulica e de contaminação do rejeito. Conforme descrito anteriormente, o ajuste foi feito de acordo com o método da minimização por mínimos quadrados.

4.1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA SATURADA

Na Figura 4-1, apresentam-se os dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada para diferentes índices de vazios específicos. Esses dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Samarasinghe *et al.* (1982).

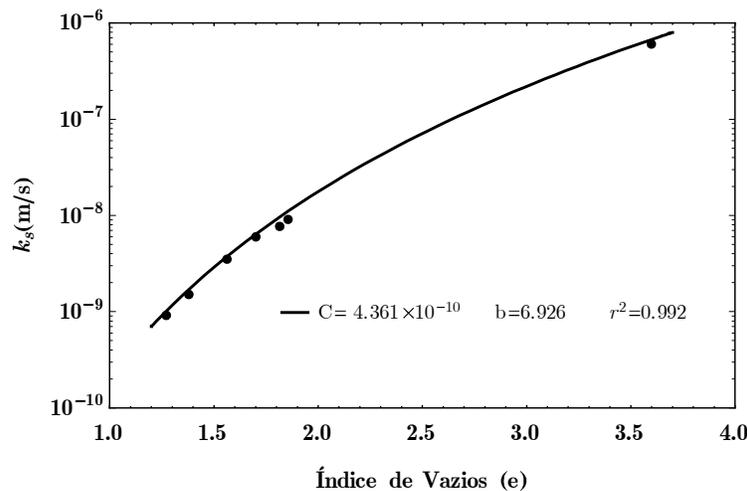


Figura 4-1. Ajuste dos dados experimentais da curva de condutividade hidráulica saturada pelo modelo de Samarasinghe *et al.* (1982).

Os parâmetros de ajuste do modelo de Samarasinghe *et al.* (1982) e o valor do erro são apresentados na Tabela 4-1. De acordo com o erro obtido, pode-se concluir que o modelo utilizado, ajustou-se fidedignamente aos dados experimentais da função de condutividade hidráulica saturada.

Tabela 4-1. Parâmetros de ajuste do modelo de Samarasinghe *et al.* (1982) da curva de condutividade hidráulica saturada.

C (m/s)	b	r^2
4.361×10^{-10}	6.926	0.992

4.2 CURVA DE RETENÇÃO DE ÁGUA NO SOLO

Na Figura 4-2, apresenta-se o ajuste dos dados experimentais da curva de retenção de água no solo para trajetórias de secagem e molhagem para um índice de vazios inicial de 1.75. Esses dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a).

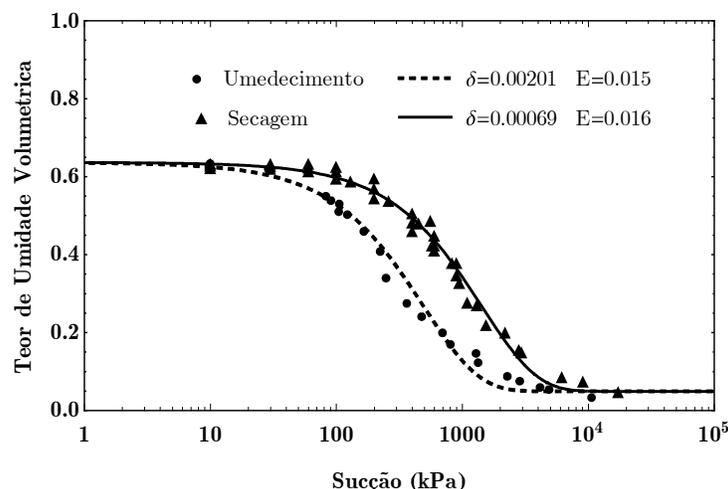


Figura 4-2. Ajuste dos dados experimentais da curva de retenção de água no solo, para trajetórias de secagem e molhagem, pelo modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a).

Os parâmetros de ajuste do modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a) e seus valores de erro são apresentados na Tabela 4-2, respectivamente. Analisando os valores de erro obtidos, pode-se concluir que o modelo utilizado, ajustou-se muito bem aos dados experimentais da curva de retenção de água no solo, para trajetórias de molhagem e secagem.

Tabela 4-2. Parâmetros de ajuste do modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a) da curva de retenção de água no solo.

Trajectoria	e	θ_s	θ_r	δ (kPa ⁻¹)	E
Secagem	1.75	0.636	0.049	0.00069	0.016
Molhagem	1.75	0.635	0.036	0.00201	0.015

4.3 ISOTERMA DE SORÇÃO NÃO LINEAR

Nas Figuras 4-3, 4-4 e 4-5, apresentam-se os ajustes dos dados experimentais das isotermas de sorção do soluto Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , respectivamente. Nessas figuras, pode-se observar que os dados experimentais do soluto Ni^{2+} apresentaram comportamento linear, enquanto os solutos Mn^{2+} e Cr^{6+} apresentaram comportamento não linear. Por isso, as isotermas de sorção dos solutos foram ajustadas utilizando a metodologia proposta por Freundlich.

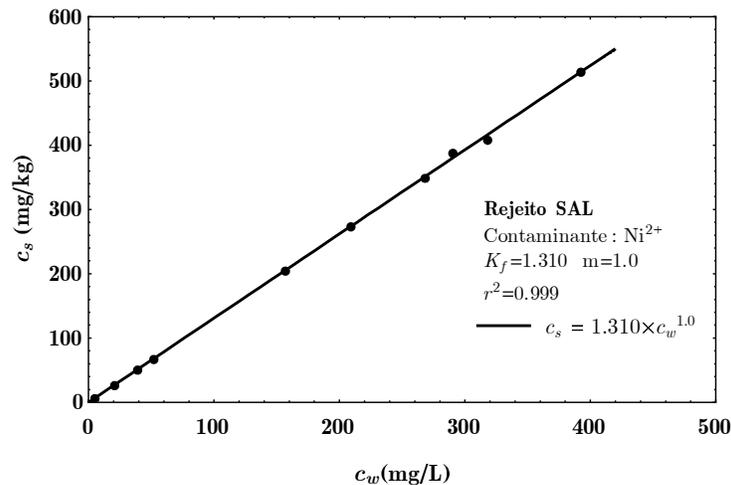


Figura 4-3. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Ni^{2+} pelo modelo de Freundlich.

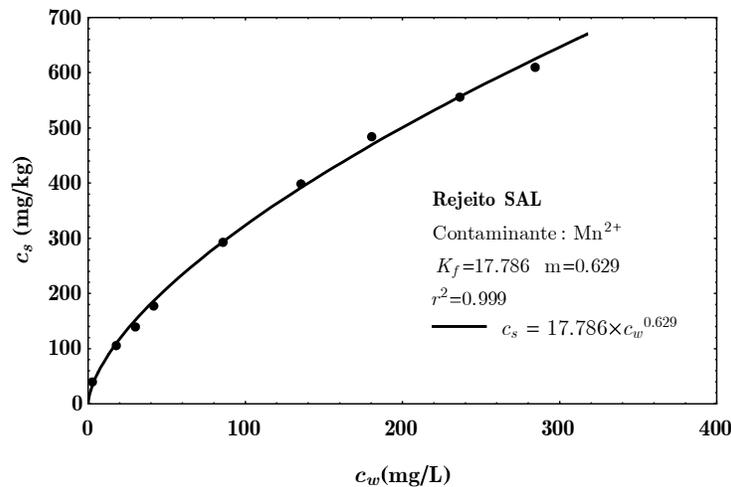


Figura 4-4. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Mn^{2+} pelo modelo de Freundlich.

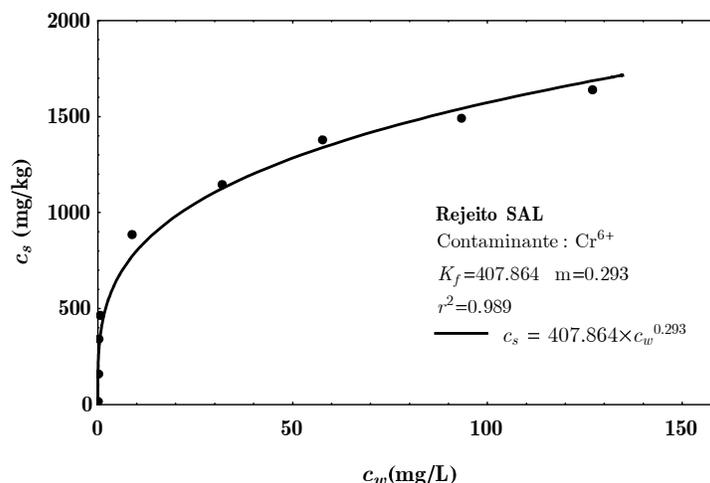


Figura 4-5. Ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Cr^{6+} pelo modelo de Freundlich.

Os parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich, K_f e m , e os valores de erro são apresentados na Tabela 4-3. Analisando os valores de erro obtidos, pode-se concluir que o modelo utilizado se ajustou fidedignamente aos dados experimentais das isotermas de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} .

Na Tabela 4-3 também se apresentam os valores do coeficiente de distribuição, K_L , e o fator de retardamento, R_L , linearizados pela metodologia proposta por Van Genuchten (1981), para os diferentes solutos (Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+}). Estes valores foram utilizados como parâmetros de entrada para ajustar os dados experimentais da curva de chegada dos solutos Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} . Além disso, foram utilizados como parâmetros de entrada para as simulações de transporte de contaminantes em rejeito em condição não saturada.

Tabela 4-3. Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich, parâmetros de distribuição (K_L) e fator de retardamento (R_L), linearizado pela metodologia de Van Genuchten (1981).

Soluto	ρ_d (g/cm^3)	θ_w (cm^3/cm^3)	c_0 (mg/L)	m	K_f	K_L (cm^3/g)	R_L	r^2
Ni^{2+}	1.56	0.61	534	1.000	1.31	1.31	4.4	0.999
Mn^{2+}	1.56	0.61	254	0.629	17.78	2.80	8.3	0.999
Cr^{6+}	1.56	0.61	920	0.293	407.86	5.06	14.2	0.989

Com base nos valores de fator de retardamento linearizados, R_L , apresentados na Tabela 4-3, pode-se concluir que o rejeito SAL possui boa capacidade de sorção e que o maior valor do fator de retardamento é do Cr^{6+} , seguido do Mn^{2+} e, por último do Ni^{2+} .

4.4 CURVA DE CHEGADA

Nas Figuras 4-6, 4-8 e 4-10, apresentam-se os ajustes dos dados experimentais das curvas de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , respectivamente. Esses dados foram ajustados pelo modelo ADE utilizando a solução analítica proposta por Gershon & Nir (1969). Os dados experimentais da curva de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , também foram ajustados pelo modelo ADE-MIM utilizando a solução analítica proposta por Toride *et al.* (1995), cujos dados ajustados são apresentados nas Figuras 4-7, 4-8 e 4-9.

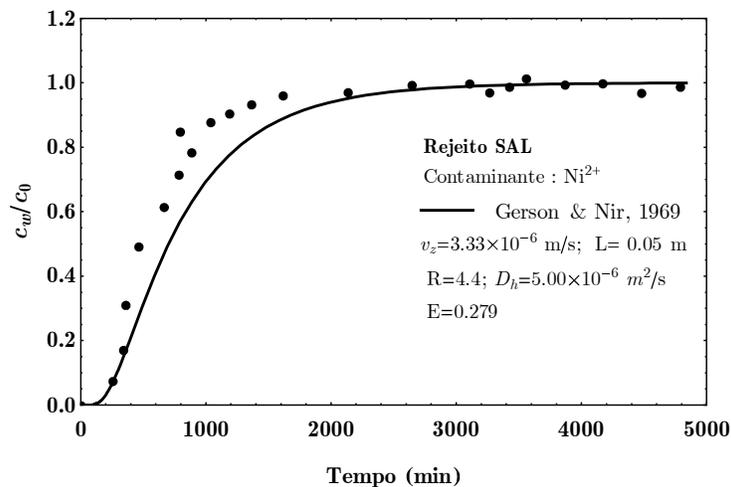


Figura 4-6. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Ni^{2+} , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).

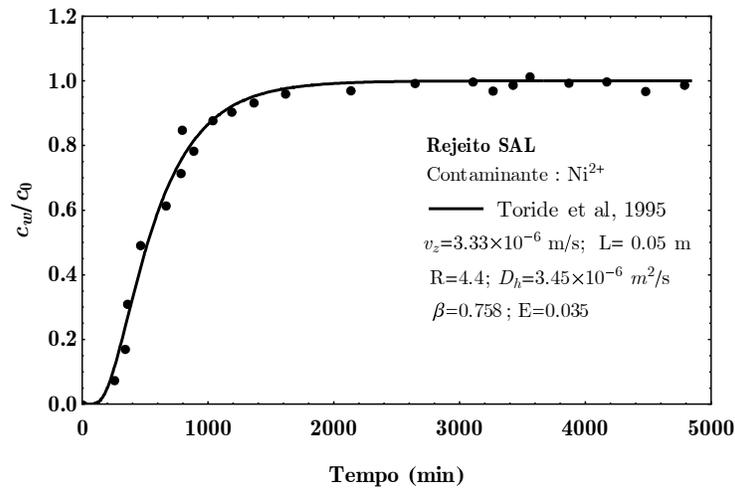


Figura 4-7. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Ni^{2+} , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride *et al.* (1995).

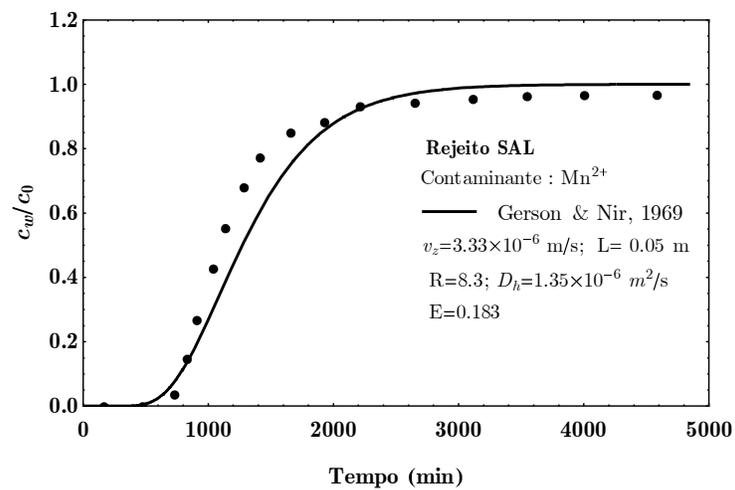


Figura 4-8. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Mn^{2+} , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).

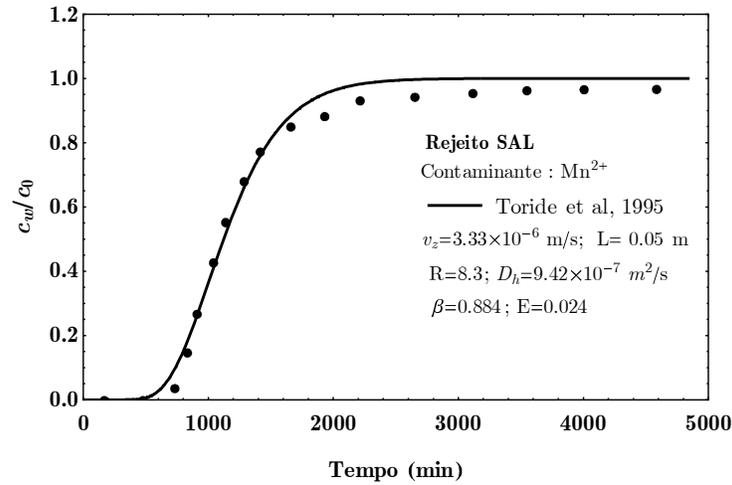


Figura 4-9. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Mn^{2+} , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride *et al.* (1995).

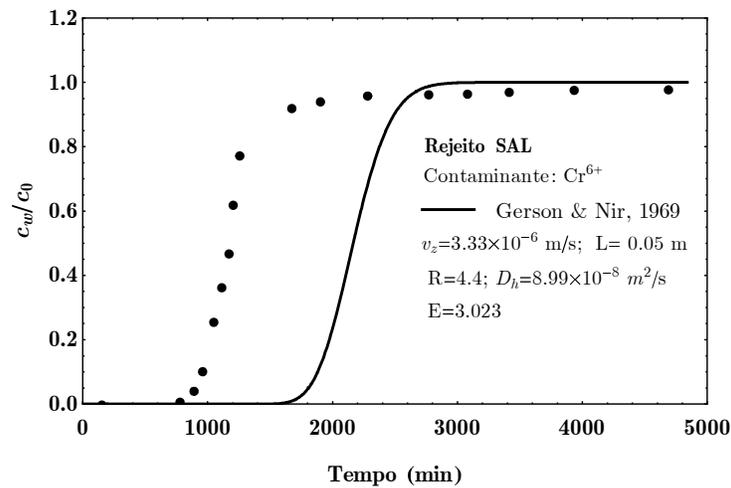


Figura 4-10. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , pela ADE, utilizando a solução analítica de Gershon & Nir (1969).

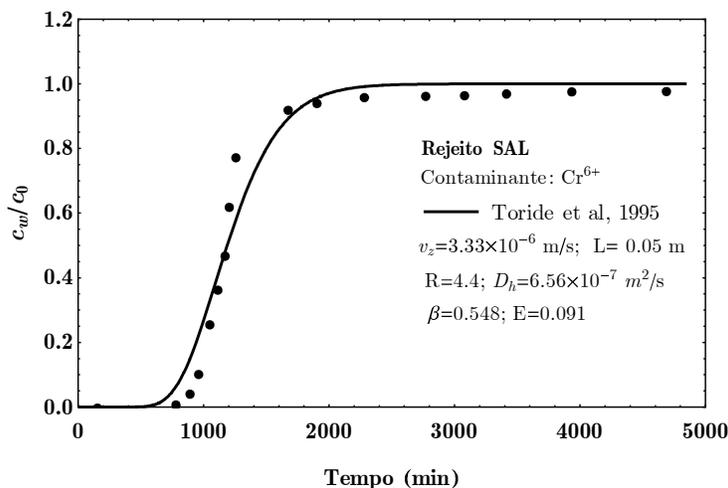


Figura 4-11. Ajuste dos dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} , pela ADE-MIM, utilizando a solução analítica de Toride *et al.* (1995).

Os parâmetros de ajuste da ADE (D_h), e os valores do erro são apresentados na Tabela 4-4. Na tabela também se apresentam os valores do fator de retardamento linearizado (R_L) obtido do ajuste das isotermas de sorção (Tabela 4-3), do número de Peclet (P) e do coeficiente de dispersividade α_d . De acordo com o valor do erro pode-se concluir que o modelo ADE ajustou-se fidedignamente aos dados experimentais das curvas de chegada do Ni^{+2} e Mn^{2+} , mas não se ajustou aos dados experimentais da curva de chegada do Cr^{6+} .

Tabela 4-4. Parâmetros de ajuste da ADE – Gershon & Nir (1969)

Soluto	R	D_h (m^2/s)	P	α_d (m)	E
Ni^{2+}	4.4	8.33×10^{-8}	3.28	0.015	0.279
Mn^{2+}	8.3	2.25×10^{-8}	12.14	0.004	0.183
Cr^{6+}	14.2	1.50×10^{-9}	182.35	0.0003	0.471

Os parâmetros de ajuste da ADE-MIM (D_h e β) e os valores de erro são apresentados na Tabela 4-5. Na tabela também se apresentam os valores do teor de umidade volumétrica, do fator de retardamento linearizado (R_L), do número de Peclet (P) e do coeficiente de dispersividade α_d . De acordo com os valores de erro pode-se concluir que o modelo ADE-MIM ajustou-se fidedignamente aos dados experimentais das curvas de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} .

Tabela 4-5. Parâmetros de ajuste da ADE-MIM – Toride *et al.* (1995)

Soluto	R	D_h (m ² /s)	β	P	α_d (m)	E
Ni ²⁺	4.4	5.75×10^{-8}	0.758	4.75	0.0105	0.035
Mn ²⁺	8.3	1.57×10^{-8}	0.884	17.40	0.0029	0.024
Cr ⁶⁺	14.2	1.09×10^{-8}	0.548	24.99	0.0020	0.091

Com base no valor do número de Peclet (Tabela 4-5), pode-se concluir que os mecanismos de advecção e dispersão mecânica predominam no ensaio em coluna, sendo desprezíveis os processos de difusão molecular. Nesses casos, praticamente, não existe transferência de massas entre as duas frações de água, sendo o processo predominantemente advectivo.

O fato de que o valor de β seja significativamente menor que um ($\beta < 1$), é um indicativo que o transporte de contaminantes ocorreu sobre condições de não equilíbrio. Os resultados de um valor de β superior a 0.548 (Tabela 4-5) demonstram que mais de 54% da sorção da massa de soluto ocorre instantaneamente.

5 MODELAGEM DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Neste capítulo são apresentados os resultados e análises da modelagem de transporte de contaminantes em rejeito, em condição não saturada. A modelagem foi conduzida por meio de formulações analíticas e implementações de códigos numérico-matemáticos que possibilitaram a análise conjunta do fluxo do soluto e a influência da variação do teor de umidade volumétrica na pluma de contaminação.

Para simular o processo de infiltração dos contaminantes e, conseqüentemente, a variação do teor de umidade volumétrica, sob condição não saturada, utilizou-se a solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017a) da equação de Richards para fluxo não saturado. A solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017a) permite calcular uma distribuição do teor de umidade volumétrica dentro do meio poroso, sendo possível observar variações no espaço e no tempo. A distribuição do teor de umidade volumétrica, sob condição não saturada, foi utilizada em substituição da porosidade na ADE-MIM, com a finalidade de determinar a pluma de contaminação transiente no rejeito.

Para simular o avanço da frente de contaminação utilizou-se a solução analítica de Toride *et al.* (1995) da ADE-MIM, para transporte de contaminantes em meios porosos. Utilizou-se a solução analítica de Toride *et al.* (1995) da ADE-MIM, porque essa solução analítica ajustou-se muito bem aos dados experimentais das curvas de chegada do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , quando é comparada com a solução analítica de Gershon & Nir (1969) da ADE.

Para a simulação, considerou-se uma fonte de contaminação contínua (Tabela 5-1), colocada no limite superior do rejeito. Isso é válido, por exemplo, quando uma barragem de rejeito é preenchida ou quando há um acúmulo de água acima do rejeito (condições também observadas no ensaio realizado por Rodriguez (2002)). Além disso, considerou-se que o rejeito já possui um teor de umidade volumétrica inicial igual ao teor de umidade volumétrica residual (θ_r) e, uma concentração inicial igual a zero (c_0). Ou seja, que antes do fenômeno de fluxo não saturado ocorrer já existe uma umidade no perfil do rejeito e uma concentração inicial nula. Considerou-se ainda que o rejeito é um meio infinito. Na Figura 5-1, ilustram-se as condições de contorno adotadas na primeira simulação.

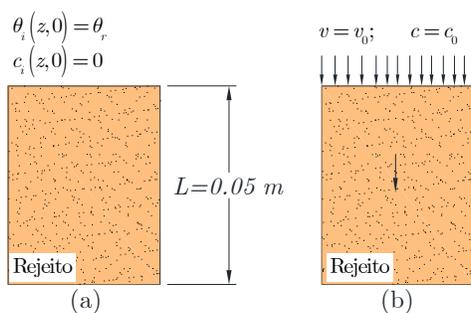


Figura 5-1: Caso representado pela simulação 1D (a) antes do início do fenômeno e (b) no momento inicial do fenômeno.

Na Tabela 5-1 são apresentados os parâmetros de entrada utilizados para modelagem unidimensional do transporte de contaminantes em condição não saturada, que descrevem tanto os parâmetros hidráulicos como os parâmetros de transporte de contaminantes.

Tabela 5-1: Parâmetros de entrada na simulação de transporte de contaminantes

Parâmetros de Input		Ni ²⁺	Mn ²⁺	Cr ⁶⁺
Teor de umidade volumétrica saturado	θ_s	0.635	0.635	0.635
Teor de umidade volumétrica residual	θ_r	0.036	0.036	0.036
Parâmetro de ajuste	δ	0.00201	0.00201	0.00201
Condutividade hidráulica saturada (m/s)	k_s	5.26×10^{-6}	5.26×10^{-6}	5.26×10^{-6}
Comprimento da coluna (m)	L	0.05	0.05	0.05
Massa específica seca (kg/m ³)	ρ_d	1560	1560	1560
Concentração na entrada (kg/m ³)	c_0	0.534	0.254	0.920
Coefficiente de distribuição linearizado (m ³ /kg)	K_L	1.31×10^{-3}	2.80×10^{-3}	5.06×10^{-3}
Coefficiente de difusão molecular (m ² /s)	D_0	6.79×10^{-10}	6.88×10^{-10}	5.94×10^{-10}
Coefficiente de dispersividade (m)	α_d	0.0105	0.0029	0.0020
Coefficiente de partição	β	0.758	0.884	0.548

- O teor de umidade volumétrica saturado (θ_s) e o teor de umidade volumétrica residual (θ_r) foram obtidas dos dados experimentais da curva de retenção de água no solo. O parâmetro de ajuste (δ) foram obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais da curva de retenção de água no solo (trajetória de umedecimento), utilizando a solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017a).

- A condutividade hidráulica saturada (k_s) do rejeito foi obtida a partir dos dados da tese de doutorado de Rodriguez (2002).
- O comprimento da coluna (L) e a massa específica seca do rejeito (ρ_d) foram obtidos do ensaio em coluna.
- Os fatores de distribuição linearizados (K_L) do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , foram obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais do ensaio Batch, pelo modelo de Van Genuchten (1981).
- Os coeficientes de difusão molecular em solução aquosa (D_0) do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} adotados são valores tabelados em Fetter & Fetter (1999).
- O coeficiente de dispersividade (α_d) e o coeficiente de partição (β) do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , foram obtidos por meio do ajuste dos dados experimentais do ensaio em coluna, pelo modelo de Toride *et al.* (1995).

Na Figura 5-2 plotou-se o teor de umidade volumétrica (θ_w) variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nota-se que as curvas de teor de umidade volumétrica, iniciam-se no valor do teor de umidade volumétrica residual ($\theta_r = 0.036$) na condição não saturada e terminam no valor do teor de umidade volumétrica saturada ($\theta_s = 0.635$). Neste momento, todos os vazios do rejeito estão preenchidos pela solução contaminante. Ademais, pode-se observar uma zona de transição que se caracteriza pelo acréscimo acentuado do teor de umidade volumétrica com o aumento do tempo de infiltração.

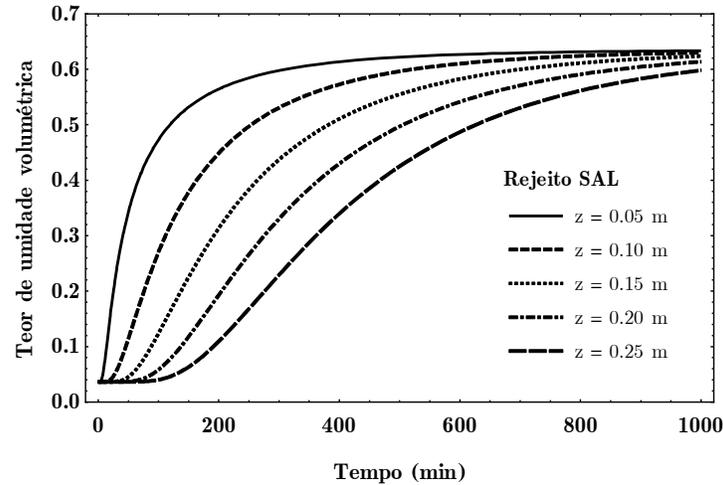


Figura 5-2: Teor de umidade volumétrica transiente, para várias profundidades.

O teor de umidade volumétrica é a razão entre o volume de água e o volume total de solo. Este parâmetro tem um papel importante para o transporte de contaminantes no espaço e tempo. Como pode ser observado na Figura 5-2, o teor de umidade volumétrica é maior próximo ao topo da amostra e menor em maiores profundidades. Pode-se perceber também que nos primeiros minutos, o aumento do teor de umidade volumétrica é mais pronunciado.

Na Figura 5-3 plotou-se a sucção mátrica variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nesta figura, pode-se observar como era esperado uma sucção mátrica máxima, quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é mínimo, e igual ao teor de umidade volumétrica residual (θ_r) na condição não saturada. Mas também se observa uma sucção mátrica mínima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada (θ_s), na condição saturada. Como também, pode-se observar uma zona de transição que se caracteriza pelo decréscimo acentuado da sucção mátrica com o acréscimo do teor de umidade volumétrica (Figura 5-2).

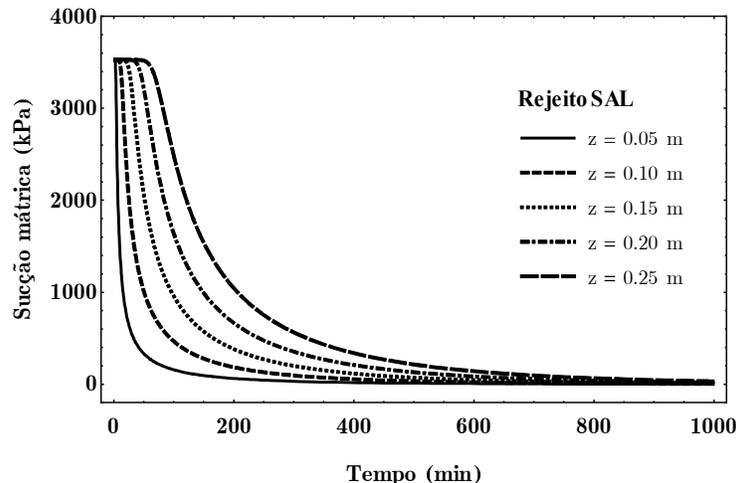


Figura 5-3: Sucção mátrica transiente, para várias profundidades

A sucção mátrica é a diferença de pressão através de uma membrana que separa o sistema solo/água intersticial de uma solução idêntica à da água intersticial, mas, sem solo. A membrana é permeável à solução, mas não as partículas de solo ou ar (Zhang & Lu, 2019). Na Figura 5-3, pode-se observar que a sucção matricial é menor próximo ao topo do corpo de prova, e maior em maiores profundidades. Isso está correto porque o topo da amostra satura primeiro (Figura 5-2). Também é possível observar que nos primeiros minutos, a diminuição da sucção matricial é mais pronunciada.

Na Figura 5-4, plotou-se a condutividade hidráulica não saturada variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nesta figura se observa que a condutividade hidráulica é mínima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual (θ_r), na condição não saturada. Como também a condutividade hidráulica é máxima quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é máximo, e igual ao teor de umidade volumétrica saturada (θ_s) na condição saturada. Nesta figura também se observa uma zona de transição, caracterizada pelo acréscimo acentuado da condutividade hidráulica com o incremento do teor de umidade volumétrica.

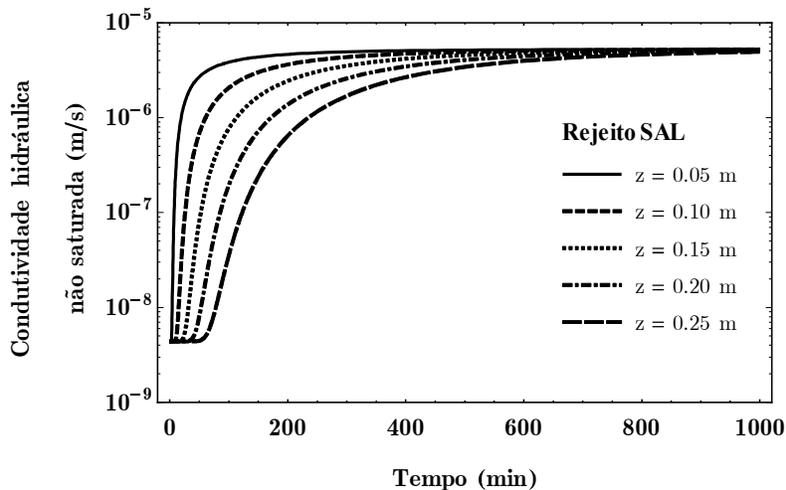


Figura 5-4: Condutividade hidráulica não saturada, várias profundidades

A condutividade hidráulica não saturada refere-se a uma medida da capacidade de retenção de água do solo quando os poros não estão saturados com água. Como pode ser observado na Figura 5-4, a condutividade hidráulica não saturada é maior perto do topo do corpo de prova, e menor em maiores profundidades. Isso está correto porque o topo da amostra fica saturado primeiro (Figura 5-2). Também é possível observar que nos primeiros minutos, o aumento da condutividade hidráulica não saturada é mais pronunciado. Combinando as Figuras 5-3 e 5-4, pode-se confirmar que a sucção mátrica influencia o comportamento do solo não saturado em termos de permeabilidade.

Na Figura 5-5, plotou-se o grau de saturação transiente para cinco profundidades específicas. Nessa figura se observa como era esperado que o grau de saturação assume seu menor valor quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, θ_r , na condição não saturada. O contrário acontece quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada, θ_s , na condição saturada. Nessa condição, o grau de saturação é máximas. Devido ao fato dessa grandeza seja diretamente proporcional ao teor de umidade volumétrica (Figura 5-2), pode-se dizer que essas curvas possuem formatos semelhantes.

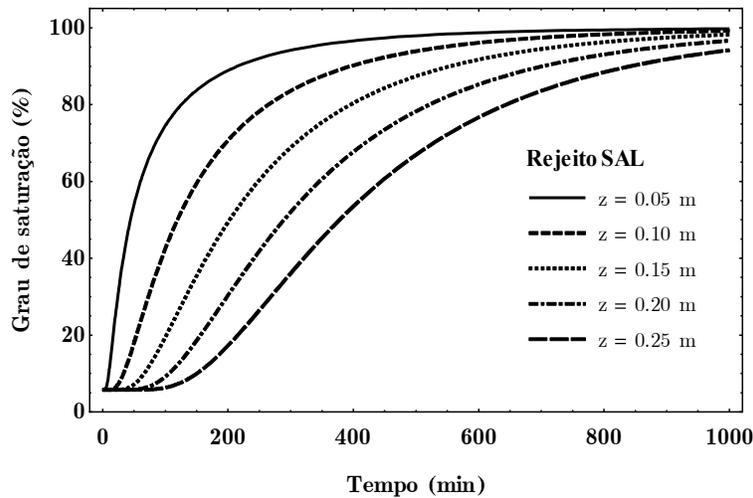


Figura 5-5: Grau de saturação por tempo para várias profundidades.

Na Figura 5-6 plotou-se a velocidade de percolação do contaminante variando com o tempo para cinco profundidades específicas. Nesta figura pode-se observar que a velocidade de percolação é mínima quando o teor de umidade volumétrica é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, θ_r , na condição não saturada. O contrário acontece quando o teor de umidade volumétrica é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada, θ_s na condição saturada, nessa condição a velocidade de percolação do contaminante é máxima. Nesta figura também pode-se observar uma zona de transição caracterizada pelo acréscimo acentuado da velocidade percolação do contaminante com o acréscimo do teor de umidade volumétrica (Figura 5-2).

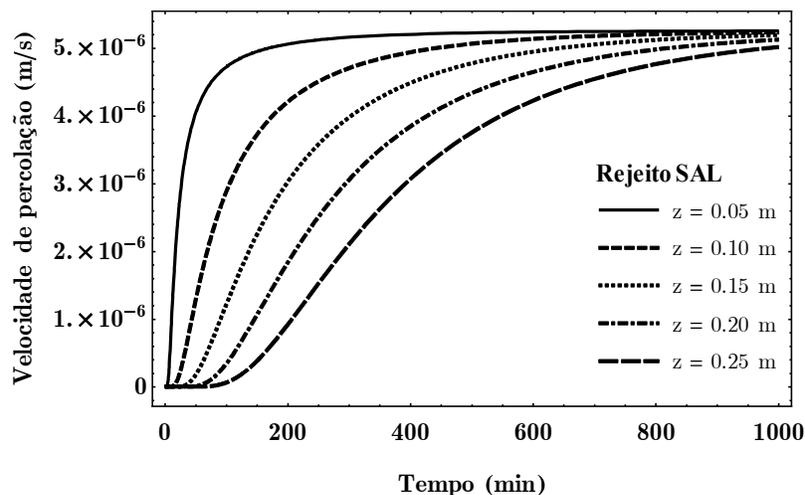


Figura 5-6: Velocidade de percolação contaminado por tempo para várias profundidades.

Na Figura 5-7, plotou-se o fator de tortuosidade variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nesta figura pode-se observar que o fator de tortuosidade é máximo quanto o teor de umidade volumétrica é mínimo, e igual ao teor de umidade volumétrica residual (θ_r) na condição não saturada. Além disso, o fator de tortuosidade é mínimo quando o teor de umidade volumétrica é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada (θ_s), na condição saturada. Na Figura 5-7 também, pode-se observar uma zona de transição que se caracteriza pelo decréscimo acentuado do fator de tortuosidade com o acréscimo do teor de umidade volumétrica.

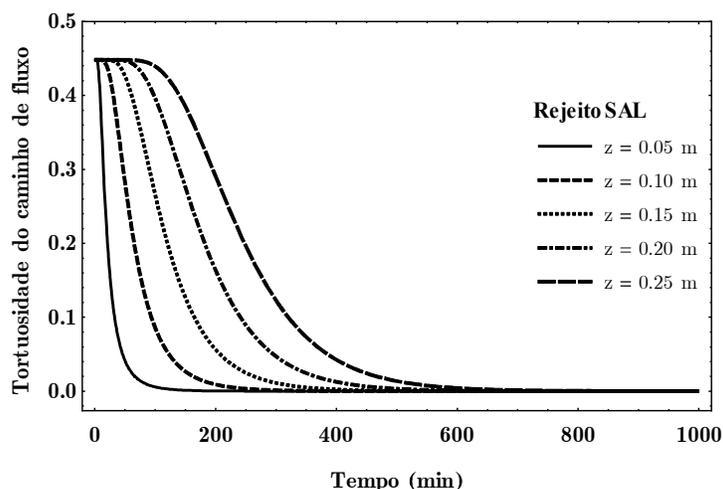


Figura 5-7: Fator de tortuosidade dos caminhos de fluxo por tempo para várias profundidades.

O fator de tortuosidade é uma propriedade intrínseca do rejeito, geralmente, definido como a razão entre o comprimento real do caminho de fluxo e a distância reta entre as extremidades do caminho de fluxo (Bear, 1988). Portanto, espera-se que o fator de tortuosidade sofra alterações durante o transporte do contaminante.

Nas Figuras 5-8, 5-9 e 5-10, plotaram-se, respectivamente o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nessas figuras, pode-se observar que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é mínimo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, θ_r , na condição não saturada. Nesse caso o coeficiente de dispersão hidrodinâmica iguala-se ao coeficiente de difusão molecular. Devido ao fato de que a velocidade de percolação é nula, portanto, o transporte de contaminantes acontece apenas pelo microporos.

Por outro lado, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é máximo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada, θ_s , na condição saturada. Nesse caso, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica iguala-se ao coeficiente de dispersão mecânica, portanto, o transporte de contaminantes acontece predominantemente pelo macroporos.

Nessas figuras também, pode-se observar uma zona de transição que se caracteriza pelo acréscimo acentuado do coeficiente de dispersão hidrodinâmica com o aumento do teor de umidade volumétrica (Figura 5-2).

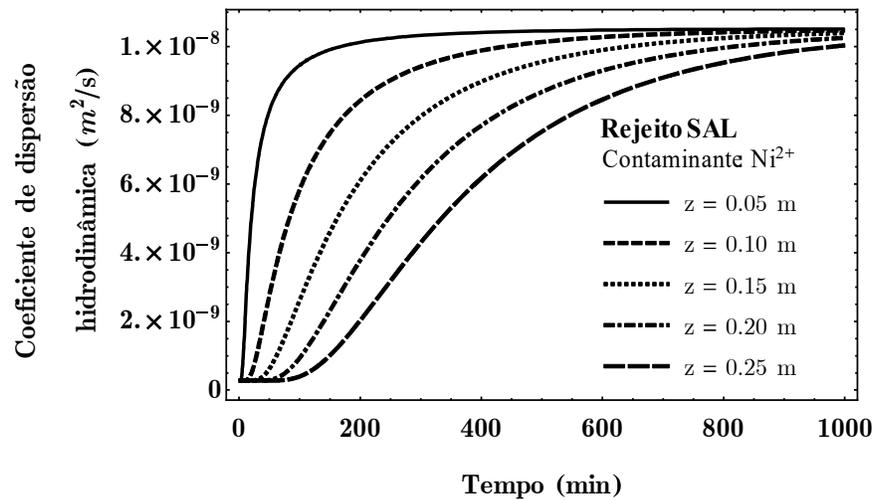


Figura 5-8: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Ni²⁺, para várias profundidades.

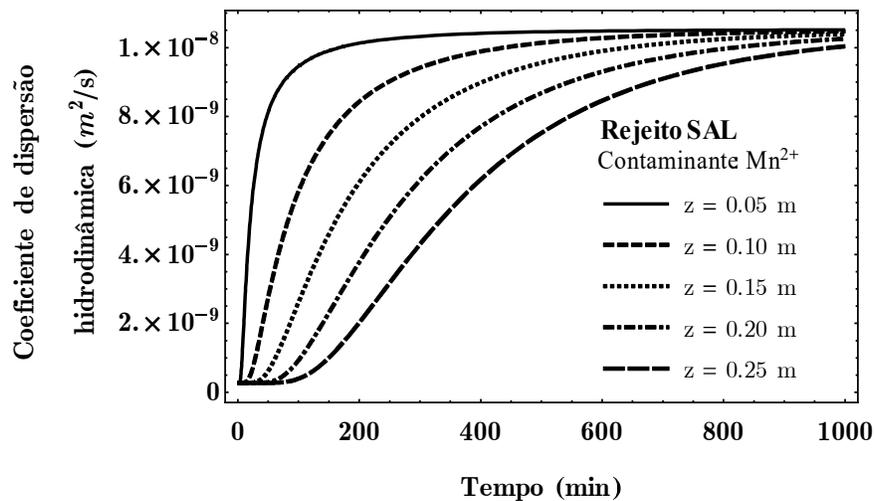


Figura 5-9: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Mn²⁺, para várias profundidades.

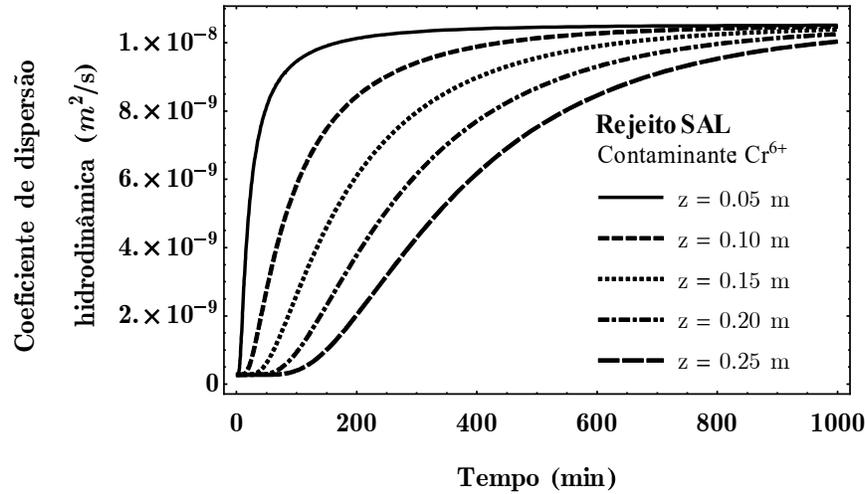


Figura 5-10: Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transiente do Cr⁶⁺, para várias profundidades.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica é um dos parâmetros mais importantes na previsão das concentrações de contaminantes em rejeitos usando modelos de advecção-dispersão. É uma medida usada para descrever os processos de mistura de solutos nos meios porosos. Como pode ser observado nas Figuras 5-8, 5-9 e 5-10 o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é maior perto do topo do corpo de prova e menor nas maiores profundidades. Também é possível observar que nos primeiros minutos, o aumento do coeficiente de dispersão hidrodinâmica é mais pronunciada.

Nas Figuras 5-11, 5-12 e 5-13, plotaram-se, respectivamente o fator de retardamento do Ni²⁺, Mn²⁺ e Cr⁶⁺ variando com o tempo, para cinco profundidades específicas. Nessas figuras, observa-se que o fator de retardamento é máximo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é mínimo e igual ao teor de umidade volumétrica residual, θ_r , na condição não saturada. Portanto, o transporte de contaminantes acontece apenas pelo microporos e é devido ao mecanismo de difusão molecular, uma vez que a velocidade de percolação é praticamente nula (Figura 5-6).

Por outro lado, o fator de retardamento é mínimo quando o teor de umidade volumétrica (Figura 5-2) é máximo e igual ao teor de umidade volumétrica saturada, θ_s , conseqüentemente a velocidade de percolação também é máxima (Figura 5-6), na condição saturada. Portanto, pode-se dizer que o transporte de contaminantes acontece predominantemente pelo macroporos e é devido principalmente aos mecanismos de advecção e de dispersão mecânica.

Essas figuras também, apresentam uma zona de transição caracterizada pelo decréscimo acentuado do fator de retardamento como o acréscimo do teor de umidade volumétrica (Figura 5-2).

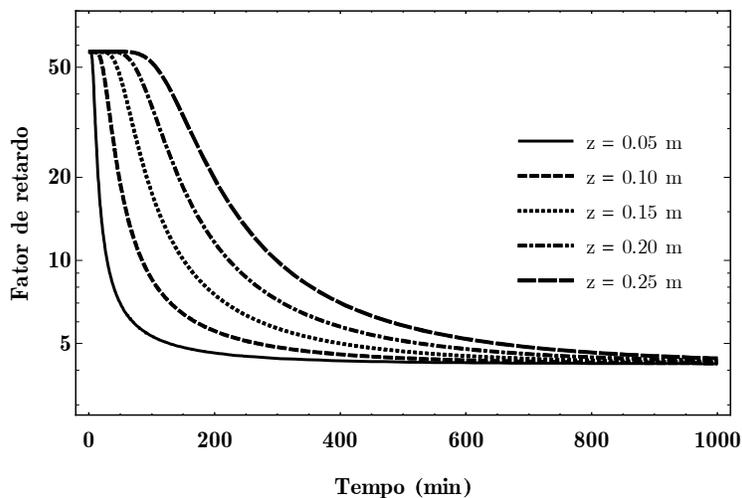


Figura 5-11: Fator de retardamento do Ni²⁺ transiente para várias profundidades.

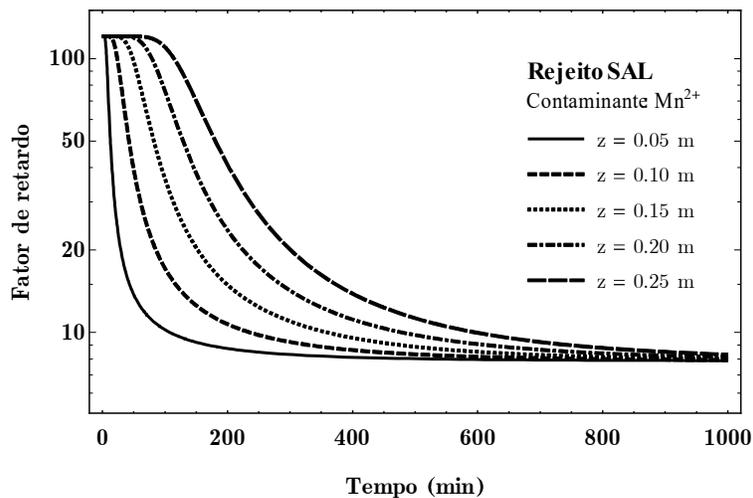


Figura 5-12: Fator de retardamento do Mn²⁺ transiente para várias profundidades.

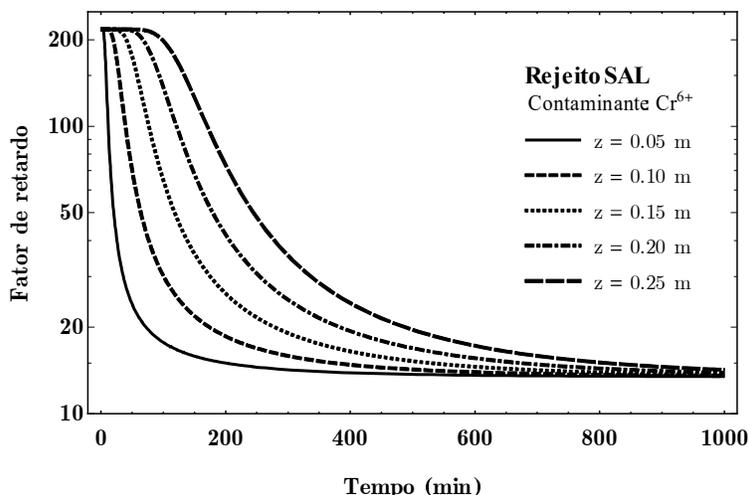


Figura 5-13: Fator de retardamento do Cr⁶⁺ transiente para várias profundidades.

O fator de retardamento é uma medida da capacidade do rejeito para conter a migração do contaminante. Isto mostra quantas vezes à migração da substância é mais lenta do que a velocidade real do fluxo de água nos espaços porosos (Mikołajków, 2003). Nas Figuras 5-11, 5-12 e 5-13, pode-se observar que o fator de retardamento é menor próximo ao topo da amostra, e maior em maiores profundidades. Isto está correto porque o topo da amostra satura primeiro (Figura 5-5) e a condutividade hidráulica não saturada é maior (Figura 5-4). Pode-se observar também que nos primeiros minutos, a diminuição do fator de retardamento é mais pronunciada.

Nas Figuras 5-14, 5-15 e 5-16, plotaram-se a pluma de contaminação normalizada do Ni²⁺, Mn²⁺ e Cr⁶⁺, variando como o tempo, para cinco profundidades específicas. Nota-se, como era esperado, quando a profundidade de análise aumenta a curva de eluição se desloca para a direita, provocando assim um aumento no tempo de avanço para que a concentração normalizada tenda a um valor unitário, na parte ascendente da figura. Ademais, pode-se observar que, quanto maior é o fator de retardamento, maior é o tempo de estabilização da coluna. Sendo assim, o maior valor do tempo de estabilização do Cr⁶⁺, seguido do Mn²⁺ e por último, do Ni²⁺. Este aspecto é positivo do ponto de vista ambiental, já que, mostra a capacidade do rejeito SAL em reter e diminuir o avanço destes metais através de sua matriz porosa. Finalmente, pode-se observar que à medida que o tempo de infiltração aumenta a concentração normalizada comporta-se de modo proporcional até atingir seu valor máximo.

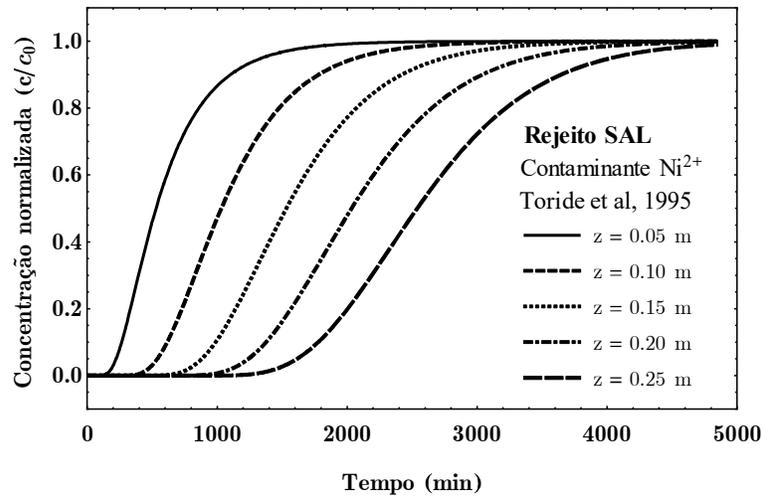


Figura 5-14: Concentração normalizada do Ni^{2+} transiente, para várias profundidades.

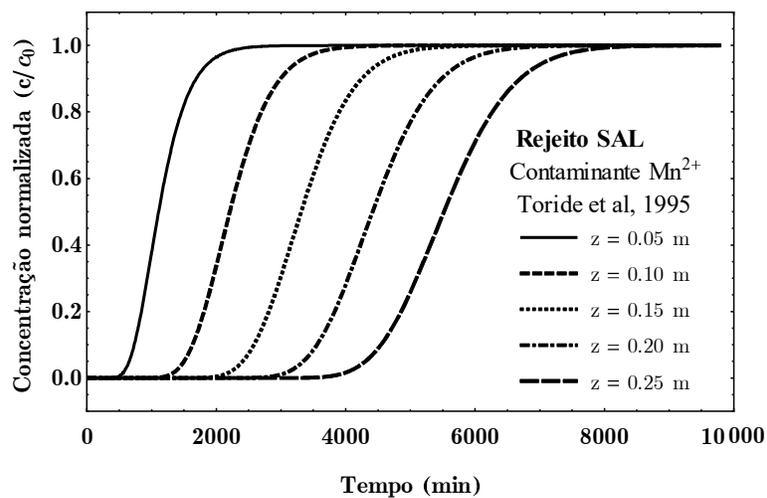


Figura 5-15: Concentração normalizada do Mn^{2+} transiente, para várias profundidades.

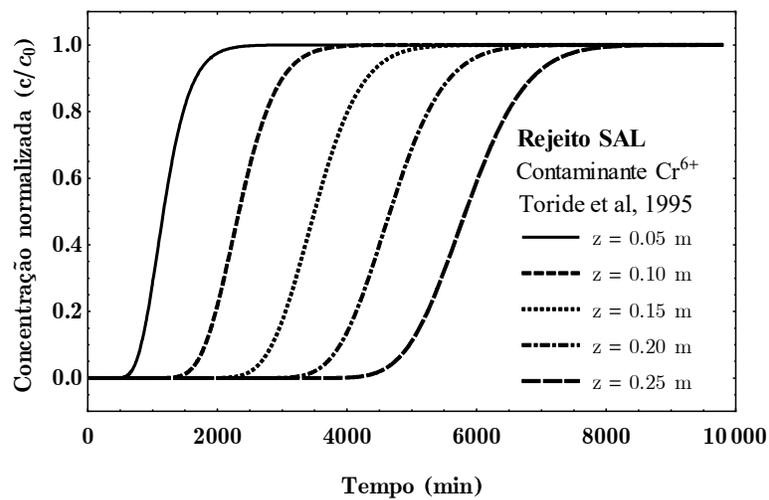


Figura 5-16: Concentração normalizada do Cr^{6+} transiente, para várias profundidades.

Finalmente, nas Figuras 5-17, 5-18 e 5-19, são apresentadas as comparações das plumas de contaminação normalizada obtida por meio de modelo analítico implementado, com os dados experimentais do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , respectivamente obtidos do ensaio em coluna. Nas figuras pode-se observar que o modelo analítico se aproxima muito bem aos dados experimentais do ensaio em coluna dos contaminantes Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , respectivamente.

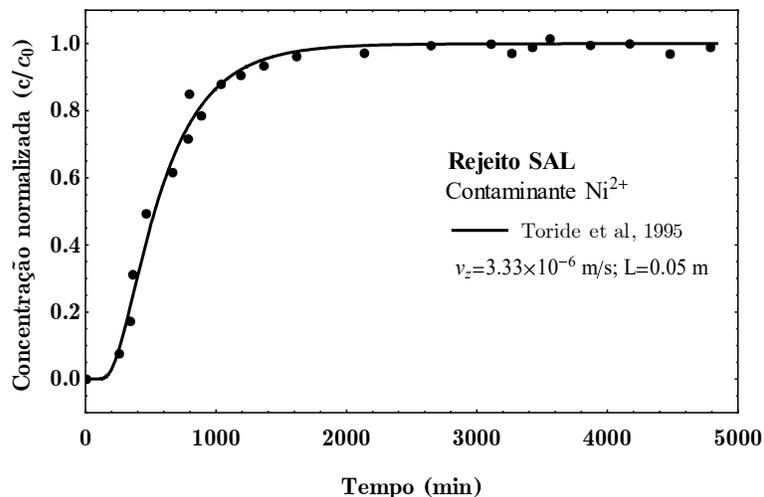


Figura 5-17: Concentração normalizada do Ni^{2+} transiente.

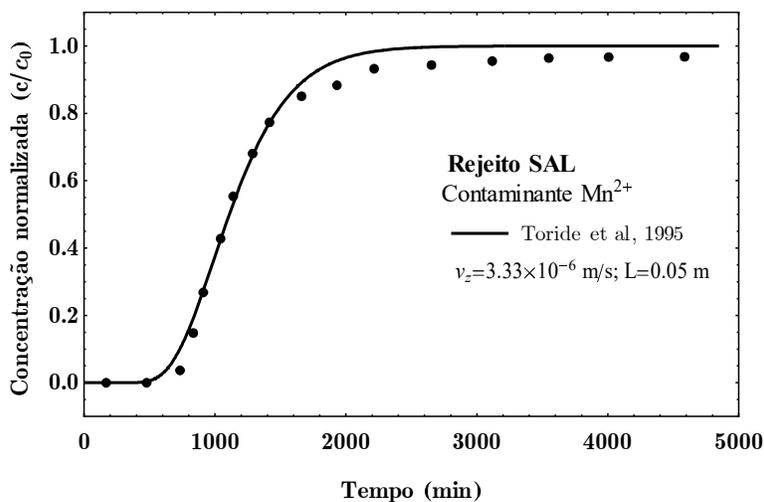


Figura 5-18: Concentração normalizada do Mn^{2+} transiente.

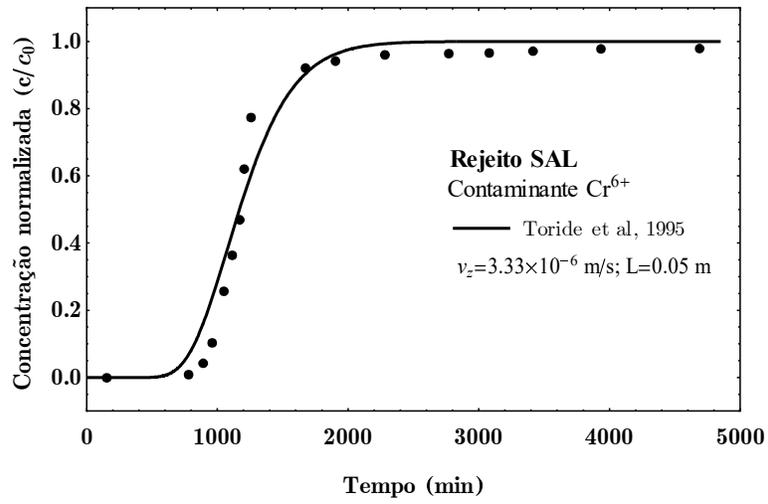


Figura 5-19: Concentração normalizada do Cr⁶⁺ transiente.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir dos resultados de ajuste dos dados experimentais e das simulações de transporte de contaminantes em condição não saturada. Por último, são propostas as principais sugestões para pesquisas futuras.

6.1 CONCLUSÕES

Com base nos dados experimentais da curva de retenção de água no solo, obtida neste estudo, pode-se concluir que a sucção osmótica é desprezível. Este fato é importante, tendo em vista que o modelo de Cavalcante & Zornberg (2017a) adotado nesta tese desconsidera os efeitos da sucção osmótica, considerando apenas que o gradiente de sucção osmótica é aproximadamente zero, uma vez que está relacionado com a concentração de sais no rejeito e suas variações no espaço, em geral, não são significativos. Embora para os dados deste trabalho, os resultados obtidos pelos dois tipos de equipamentos resultaram em uma pequena contribuição de sucção osmótica, é importante enfatizar que para solos contaminados, isso nem sempre é observado.

Os modelos constitutivos propostos por Cavalcante & Zornberg (2017a) possuem um único parâmetro de ajuste, o que o difere de outros modelos constitutivos propostos na literatura. Isto implica em que esses modelos constitutivos sejam de fácil compreensão e manipulação matemática. Com exceção do δ , todos os outros parâmetros (θ_r , θ_s e k_s) do modelo constitutivo podem ser obtidos diretamente a partir de ensaios geotécnicos. Esses modelos constitutivos ajustaram fidedignamente os dados experimentais da curva de retenção de água no solo, para trajetórias de molhagem e secagem.

A solução analítica de Cavalcante & Zornberg (2017a) da equação de Richards para fluxo não saturado, representa a variação do teor de umidade volumétrica no espaço unidimensional e no tempo. Ter o controle do teor de umidade volumétrica foi fundamental para modelar o processo de infiltração do contaminante e, conseqüentemente, o avanço da frente de contaminação ou pluma de contaminação no espaço e no tempo, sob condições não saturadas, no rejeito SAL. Além disso, nos permitiu utilizar as diversas soluções analíticas obtidas para transporte de

contaminantes em condição saturada, para condições não saturadas, substituindo a porosidade pelo teor de umidade volumétrica.

A curva de condutividade hidráulica não saturada foi obtida por meio dos modelos constitutivos propostos por Cavalcante & Zornberg (2017a), que se fundamentam em modelos estatísticos de previsão da condutividade hidráulica, a partir dos parâmetros obtidos do ajuste da curva de retenção de água no solo e da condutividade hidráulica saturada. Esses parâmetros contribuíram para uma boa representação da condutividade hidráulica do meio poroso (rejeito SAL) e, conseqüentemente, para a determinação da velocidade de percolação, empregada na determinação do fluxo de massa de contaminante, pelo mecanismo de advecção e pelo mecanismo de dispersão hidrodinâmica.

Com base na curva de condutividade hidráulica não saturada, conclui-se que na condição saturada, os índices de vazios maiores (maiores poros) conduzem maior quantidade de água (maior condutividade hidráulica saturada). Por isso, solos de textura grossa apresentam maior valor de condutividade hidráulica na saturação. O contrário ocorre na condição não saturada, índice de vazios menores (poros menores) conduzem maior quantidade de água, devido ao fato de que os poros menores possuem maior capacidade de reter a água em sua estrutura. Por isso, solos de textura fina apresentam maior valor de condutividade hidráulica quando comparados aos solos de textura grossa, na condição não saturada.

Com base no ajuste dos dados experimentais da isoterma de sorção do Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{6+} , conclui-se que o maior valor do fator de retardamento é do Cr^{6+} , seguido do Mn^{2+} e, por último, do Ni^{2+} . Como também pode-se concluir que o fator de retardamento para os solutos estudados é superior a 4.4, isso implica que o rejeito SAL possui uma boa capacidade de sorção para os solutos estudados. Este aspecto é positivo do ponto de vista ambiental, porque mostra a capacidade do rejeito SAL em reter e diminuir o avanço destes metais através de sua matriz porosa.

Com base no valor do número de Peclet, conclui-se que os mecanismos de advecção e dispersão mecânica predominam no transporte de contaminantes durante o ensaio em coluna, sendo desprezível o mecanismo de difusão molecular. Neste caso, praticamente, não existe transferência de massas entre as duas frações de água, sendo o processo predominantemente advectivo.

A solução analítica proposta por Cavalcante & Zornberg (2017a) conseguiu representar adequadamente o processo de infiltração do contaminante e, conseqüentemente, a variação do teor de umidade volumétrica sob condições não saturadas no espaço e no tempo, e a solução analítica de Toride *et al.* (1995) do modelo ADE-MIM conseguiu representar adequadamente a pluma de contaminação no espaço e no tempo através do rejeito SAL, dentro das condições iniciais e de contorno estabelecidas em nosso problema. Ter o controle do teor de umidade volumétrica foi fundamental para analisar a influência deste, nos mecanismos de transporte de contaminantes e na pluma de contaminação.

Como era esperado no processo de simulação de transporte de contaminantes, quando o rejeito SAL está em condição não saturada, o teor de umidade volumétrica é mínimo é igual ao teor de umidade volumétrica residual, isto implica que a condutividade hidráulica e, conseqüentemente, a velocidade de percolação, sejam praticamente nulas, e coeficiente de dispersão hidrodinâmica iguala-se ao coeficiente de difusão molecular. Além disso, o fator de tortuosidade e o fator de retardamento sejam máximos. Portanto, nesta condição, o transporte de contaminantes acontece apenas pelo microporos, pelo mecanismo de difusão molecular, devido ao fato que a velocidade de percolação é praticamente nula. Com o avanço da infiltração, o teor de umidade volumétrica aumenta até atingir seu valor máximo e iguala-se ao teor de umidade volumétrica saturada, portanto, a condutividade hidráulica, a velocidade de percolação e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica também aumentam até atingirem seus valores máximos, e o fator de tortuosidade de fluxo, e o fator de retardamento decrescem até atingirem seus valores mínimos. Isto acontece quando o rejeito está em condição saturada. Portanto, o transporte de contaminantes acontece predominantemente pelo macroporos, e é devido principalmente aos mecanismos de advecção e dispersão mecânica.

6.2 SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos nesta tese, assim como os conhecimentos adquiridos no desenvolvidos desta pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras.

Estudar o fenômeno de transporte de contaminantes por meio de modelos mais elaborados, que considerem sorção e dessorção sob condições de não equilíbrio (curvas de chegada assimétricas), usando abordagens que envolvam modelos numéricos, por exemplo, cálculo fraccionário, autômatos celulares e diferenças finitas.

Estudar o fenômeno de transporte de contaminantes em maior escala, com a finalidade de proporcionar melhor esclarecimento à simulação de curvas de chegada para profundidades maiores do que as que foram calculadas.

Analisar a influência da velocidade do fluido utilizada nos ensaios em coluna, no fator de retardamento calculado e nos parâmetros hidrodispersivos.

Simular processos de contaminantes em meios porosos em condição não saturada, nos espaços bi e tridimensionais utilizando soluções analíticas e numéricas.

Analisar a influência da mudança da temperatura nos processos hidráulicos (precipitação, escoamento superficial, evapotranspiração e infiltração), hidrogeoquímicos, e seu efeito no transporte de contaminantes, através da zona não saturada do meio poroso em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- Abeliuk, R., & Wheeler, H. (1990). Parameter identification of solute transport models for unsaturated soils (*Journal of hydrology*, 117(1-4), 199-224 ed.).
- Adnan, S., Iqbal, J., Maltamo, M., & Valbuena, R. (2018). GIS-based DRASTIC model for groundwater vulnerability and pollution risk assessment in the Peshawar District, Pakistan. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(16), 458.
- Akbariyeh, S., Bartelt-Hunt, S., Snow, D., Li, X., Tang, Z., & Li, Y. (2018). Three-dimensional modeling of nitrate-N transport in vadose zone: Roles of soil heterogeneity and groundwater flux. *Journal of contaminant hydrology*, 211, 15-25.
- Álvarez, J., Herguedas, A. Y., & Atienza, J. (1995). Modelación numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio. Colección monografías INIA, número 91. 69 pp.
- Barone, F. S., Rowe, R. K., & Quigley, R. M. (1992). A laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 10(3), 225-250.
- Bear, J. (1975). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. 2a Ed. Nova Iorque (American Elsevier Publishing Company, 764 p ed.).
- Bear, J. (1979). *Hydraulics of groundwater* (McGraw-Hill, New York ed.).
- Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media* (761 p.). Courier Corporation.
- Bear, J. (2013). *Dynamics of fluids in porous media* (Courier Corporation ed.).
- Bear, j., & Cheng, A. (2010). *Modeling Ground Water Flow and Contaminant Transport* (Ed, Springer, New York, NY. USA ed.).
- Bertolo, R. A. (2001). Hidrodinâmica e hidrogeoquímica da Zona não saturada do Aquífero Adamantina em Urânia-SP. Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo.
- Bond, W. J., & Wierenga, P. J. (1990). Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. *Water Resources Research*, 26(10), 2475-2481.
- Borges, L. P. (2016). Método Discreto Iota-delta: uma nova abordagem numérica para o problema de fluxo não saturado em meios porosos e fraturados. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM- 274/2016, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 132 p.
- Brenner, H. e. (1962). The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Sci.* 17:229-243.

- Brusseau, M. L. (1993). The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil. *Water Resources Research*, 29(4), 1071-1080.
- Brusseau, M., Rao, P., & Gillham, R. (1989). Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media (*Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 19(1), 33-99. ed.).
- Brusseau, M., Yan, N., Van Glubt, S., Wang, Y., Chen, W., Lyu, Y., & Holguin, F. (2019). Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems (*Water research*, 148, 41-50. ed.).
- Brutsaert, W. (2005). *Hydrology: an introduction* (Cambridge University Press ed.).
- Buckingham, E. (1907). Studies on the movement of soil moisture. Bull. 38, USDA, Bureau of 781 Soils, Washington, DC.
- Carbajal, E. J., Diniz, M. D., Rodriguez-Pacheco, R. L., & Cavalcante, A. L. (2022). Contaminant transport model in transient and unsaturated conditions applied to laboratory column test with tailings. *Soils and Rocks*, 45.
- Cavalcante, A. L., & Zornberg, J. G. (2017a). Efficient approach to solving transient unsaturated flow problems. I: Analytical solutions. *International Journal of Geomechanics*, 17(7), 04017013.
- Cavalcante, A. B., & Zornberg, J. G. (2017b). Efficient approach to solving transient unsaturated flow problems. II: Numerical solutions. *International Journal of Geomechanics*, 17(7), 04017014.
- Cavalcante, A., Borges, L., & Zornberg, J. (2019). New 3D Analytical Solution for Modeling Transient Unsaturated Flow Due to Wetting and Drying. *International Journal of Geomechanics*, 19(7), 04019077.
- Coats, K. H., & Smith, B. D. (1964). Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*. March, p. 73-84.
- Conciani, R. (2011). Estudos de Barreiras de Solo Compactado para Retenção de Contaminantes (Dissertação de Mestrado, Publicação GDM 194/2011, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 138 p ed.).
- Das, B. M., & Sodhan, K. (2018). *Principles of Geotechnical Engineering*. Boston, MA 02210 USA: Cengage Learning.
- De Moraes, R. M. (2017). Cálculo Fracionário, Microtomografia e Multifractalidade Aplicados à Modelagem de Ensaios em Coluna em Diferentes Escalas (Tese de

- Doutorado, Publicação G.TD-137/2017, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 116 p. ed.).
- Fetter, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. New York: Macmillan, Publishing Co.
- Fetter, C. W. (2008). *Contaminant Hydrogeology* (Ed. 2nd, Waveland Press, Inc. London, U.K. 234 p. ed.).
- Fetter, C. W., & Fetter, C. W. (1999). *Contaminant hydrogeology*. New Jersey: Prentice hall. Vol. 500.
- Fetter, C., Boving, T., & Kreamer, D. (1999). *Contaminant hydrogeology* (Vol. 500). (Upper Saddle River, NJ: Prentice hall ed.).
- Fityus, S., Smith, D., & Booker, J. (1999). Contaminant transport through an unsaturated soil liner beneath a landfill. (*Canadian Geotechnical Journal*, 36(2), 330-354. ed.).
- Fontes, M., & Selim, H. (2012). Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption (CRC Press: Boca Raton, FL ed.).
- Foster, S. (1985). Groundwater pollution protection in developing, countries. *IAH Intl Contr Hydrogeology*.
- Fredlund, D. G., & Rahardjo, H. (1993). *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. New York: John Wiley & Sons.
- Freeze, R., & Cherry, J. (1979). *Groundwater* (Prentice - Hall, Inc. NY, U.S.A. 604.p ed.).
- Gaudet, J. P., Jegat, H., Vachaud, G., & Wierenga, P. (1977). Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, v. 41, p. 665-670.
- Gerke, H. H. (2006). Preferential flow descriptions for structured soils (*Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Germany, v. 169, n. 3, p.382-400 ed.).
- Gerke, H., & Genuchten, M. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media (*Water Resources Research*, 29(2), 305-319 ed.).
- Gershon, N. D., & Nir, A. (1969). Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous mediums. *Water Resources Research*, 5(4), 830-839.
- Gilham, R. W. (1987). Processes of Contaminant Migration in Groundwater (CSCE-Centennial Symposium on Management of Waste Contamination of Groundwater, volume 28, número 7, páginas 239-269 ed.).

- Godoy, V. A., Zuquette, L. V., & Gómez-Hernández, J. J. (2019). Spatial variability of hydraulic conductivity and solute transport parameters and their spatial correlations to soil properties. *Geoderma*, 339, 59-69.
- Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. (2012). *Fundamentos da física, volume 2: gravitação, ondas e termodinâmica*. LTC. Rio de Janeiro. 288 p.
- Hillel, D. (1971). *Soil and water (Physical principles and processes*. New York: Academic Press, INC, 1971. 288p ed.).
- Hillel, D. (2003). *Introduction to environmental soil physics (Academic press ed.)*.
- Jaynes, D. B., Logsdon, S. D., & Horton, R. (1995). Field Method for Measuring Mobile/Immobile Water Content and Solute Transfer Rate Coefficient. *Soil Science Society of America Journal*, v. 59, p. 352-356.
- Joshi, P., & Gupta, P. K. (2018). Assessing Groundwater Resource Vulnerability by Coupling GIS-Based DRASTIC and Solute Transport Model in Ajmer District, Rajasthan. *Journal of the Geological Society of India*, 92(1), 101-106.
- Kamra, S., Lennartz, B., Van Genuchten, M., & Widmoser, P. (2001). Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns (*Journal of Contaminant Hydrology*, 48(3), 189-212 ed.).
- Mallants, D., Van Genuchten, M., Jacques, D., & Seetharam, S. (2011). Leaching of contaminants to groundwater. In F.A. Swartjes (Ed.), *Dealing with contaminated sites: from theory to practical application* (pp. 787–850). Dordrecht, Netherlands: Springer Verlag.
- Maraq, M. A. (2001). Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 50(1), 1-19.
- Marinho, F. A. (1997). Medição de sucção em solos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS (ÑSAT'97), 3, 1997, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 1997. vol. 2, p. 373-398.
- Matthes, A., Pekdeger, A., & Schroter, J. (1985). Behaviour of contaminants in groundwater. *IAH Intl Contr to Hydrogeology* 6: 1-86.
- Mikołajków, J. (2003). Laboratory methods of estimating the retardation factor of migrating mineral nitrogen compounds in shallow groundwater. *Geological Quarterly*, 47, 91-96.
- Mustafa, S., Bahar, A., Aziz, Z. A., & Suratman, S. (2016). Modelling contaminant transport for pumping wells in riverbank filtration systems. *Journal of environmental management*, 165, 159-166.

- Narasimhan, T. N. (2004). Darcy's law and unsaturated flow. *Vadose Zone Journal*. Soil Science 829 Society of America, V. 3, p. 1059.
- Ogata, A., & Banks, R. (1961). solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media: fluid movement in earth materials (US Government Printing ed.).
- Perkins, T. K., & Johnson, O. C. (1963). A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media. *Society of petroleum engineers journal*, 3:70-84.
- Pietrzak, D. (2021). Modeling migration of organic pollutants in groundwater—Review of available software. *Environmental Modelling & Software*, 144, 105145.
- Richards, L. A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Journal of Applied Physics* 1, p. 318-333.
- Rodríguez, P. R. (2002). Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico (Tesis Doctoral Universidad Politecnica de Cataluña, 461p. ed.).
- Rowe, R. K., Quigley, R. M., & Booker, J. R. (1995). *Clayey Barrier System for Waste Disposal Facilities*. ed. FN SPON, 390 p.
- Rutsch, M., Rieckermann, J., Cullmann, J., Ellis, J. B., Vollertsen, J., & Krebs, P. (2008). Towards a better understanding of sewer exfiltration. *Wat Res* 42(10-11):2385–2394.
- Samarasinghe, A. M., Huang, J. F., & Drnevich, V. M. (1982). Permeability and consolidation of normally consolidated soils. *Journal of Geotechnical Engineering Division Proceedings of ASCE* 108 (6), 835–850.
- Schlindwein, S. L. (1998). Parametrização do transporte dispersivo de solutos em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte em modelagem (Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, p. 173-179 ed.).
- Schulin, R., Wierenga, P. J., Flüher, H., & Leuenber. (1987). Solute transport through a stony soil. *Soil Science Society of America Journal*, v. 51, p. 36-42.
- Seferou, P., Soupios, P., Kourgialas, N. N., Dokou, Z., Karatzas, G. P., Candasayar, E., & Sauter, M. (2013). Olive-oil mill wastewater transport under unsaturated and saturated laboratory conditions using the geoelectrical resistivity tomography method and the FEFLOW model. *Hydrogeology journal*, 21(6), 1219-1234.
- Selim, H. M., & Amacher, M. C. (1996). *Reactivity and transport of heavy metals in soils* (CRC Press ed.).
- Shackelford, C. D. (1993). *Geotechnical Practice for Waste Disposal* (Chapman & Hall. Inc., London, UK, Cap. ed.).

- Shackelford, C. D. (1994). Critical Concepts for Column Testing. *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 120(10): 1804-1828 ed.).
- Shackelford, C. D., & Redmond, P. L. (1995). Solute Breakthrough Curves for Processed Kaolin at Low Flow Rates. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE, 121(1): 17-32.
- Shepard, T., & Cherry, J. (1980). Contaminant Migration in Seepage from Uranium Mill Tailings Impoundments, an Overview (Proceedings of the Third Symposium on Uranium Mill Tailings Management, Colorado State University ed.).
- Silva, M. T. (2009). Metodologia para Determinação de Parâmetros para Solos Não Saturados Utilizando Ensaios com Umidade Conhecida (Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 109p ed.).
- Šimůnek, J., Jarvis, N., Van Genuchten, M., & Gärdenäs, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone (*Journal of Hydrology*, 272(1), 14-35 ed.).
- Šimůnek, J., & Van Genuchten, M. (2008). Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS (*Vadose Zone Journal*, 7(2), 782-797 ed.).
- Šimůnek, J., & Van Genuchten, M. (2016). Contaminant transport in the unsaturated zone (Theory and modeling. In *The Handbook of Groundwater Engineering* (pp. 221-254). CRC Press. ed.).
- Šimůnek, J., Van Genuchten, M. T., & Šejna, M. (2016). Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal*, 15(7), 1-25.
- Smith, G. N., & Smith, I. G. (1998). *Elements of soils mechanics*. 7th ed. London, Ed.Blackwell science, 494p.
- Sopilniak, A., Elkayam, R., ROSSIN, A. V., & Lev, O. (2017). Emerging organic pollutants in the vadose zone of a soil aquifer treatment system: Pore water extraction using positive displacement. *Chemosphere*, 190, 383-392.
- Sosa, E. (2016). Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental (Tese de Doutorado em Geotecnia. Publicação: G.TD-123/16. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 170p. ed.).
- Srinivasan, P., & Mercer, J. W. (1988). Simulation of biodegradation and sorption processes in ground water. *Ground Water*, 26(4), 475-487.

- Toride, N., Leif, F. J., & Van Genuchten, M. T. (1993). A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resources Research*, 29(7), 2167-2182.
- Toride, N., Leij, F. J., & Van Genuchten, M. T. (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or filed tracer experiments. Riverside: US Salinity Laboratory.
- Van der Perk, M. (2007). *Soil and Water Contamination: From Molecular To Catchment Scale*. Ed, Taylor & Francis (London, UK, 171-214 p ed.).
- Van der Perk, M. (2013). *Soil and water contamination* (CRC Press ed.).
- Van Genuchten, M., & Wierenga, P. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions (*Soil Science Society of America Journal*, v. 40, p. 473-480 ed.).
- Van Genuchten, M. T. (1981). Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments.
- Van Genuchten, M. T., & Parker, J. C. (1984). Boundary Conditions for Displacement Experiments Through Short Laboratory Soil Columns. *Soil science society of American journal*. 48: 703-708.
- Van Genuchten, M. T., & Wagenet, R. J. (1989). Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5), 1303-1310.
- Van Genuchten, M., Pontedeiro, E., & Cotta, R. (2009). Modeling nonequilibrium contaminant transport processes in soils and groundwater (In *International Symposium on Convective Heat and Mass Transfer in Sustainable Energy*, Tunisia ed.).
- Van Genuchten, M. T., Naveira-Cotta, C., Skaggs, T. H., Raoof, A., & Pontedeiro, E. M. (2014). The use of numerical flow and transport models in environmental analyses (In *Application of Soil Physics in Environmental Analyses* (pp. 349-376). Springer, Cham ed.).
- Viotti, P., Papini, M., Stracqualursi, N., & Gamba, C. (2005). Contaminant transport in an unsaturated soil: laboratory tests and numerical simulation model as procedure for parameters evaluation (*Ecological modelling*, 182(2), 131-148 ed.).
- Wagenet, R., & Rao, P. (1990). Modeling pesticide fate in soils. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling* (351-399 ed.).
- Woldt, W. E. (1992). *Groundwater contamination control: Detection and remedial planning*.

Zhang, C., & Lu, N. (2019). Unitary definition of matric suction. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 145(2), 02818004.