



SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE BIDIMENSIONAL DE URÂNIO EM SOLO  
TÍPICO DA REGIÃO DE CAETITÉ - BA

Eneida Regina Guimarães Dourado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientadores: Su Jian

Martinus Theodorus van Genuchten

Rio de Janeiro

Junho de 2014

SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE BIDIMENSIONAL DE URÂNIO EM SOLO  
TÍPICO DA REGIÃO DE CAETITÉ - BA

Eneida Regina Guimarães Dourado

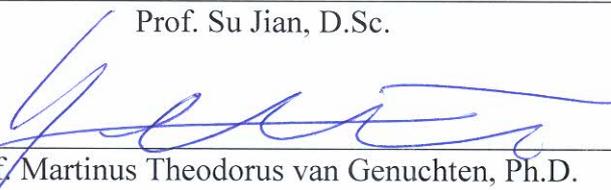
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:



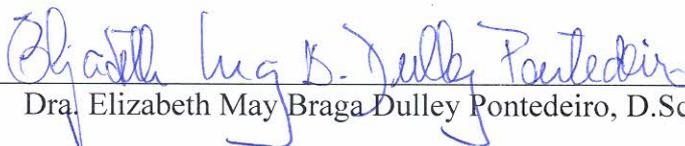
---

Prof. Su Jian, D.Sc.



---

Prof. Martinus Theodorus van Genuchten, Ph.D.



---

Dra. Elizabeth May Braga Dulley Pontedeiro, D.Sc.



---

Dr. Paulo Fernando Lavalle Heilbron Filho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2014

Dourado, Eneida Regina Guimarães

Simulação do Transporte Bidimensional de Urânio em Solo Típico da Região de Caetité - BA/ Eneida Regina Guimarães Dourado. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVII, 107 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Su Jian

Martinus Theodorus van Genuchten

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 99-107.

1. Transporte de Contaminantes. 2. Sorção. 3. Simulação Computacional. 4. Urânio I. Jian, Su *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

À minha família.

# Agradecimentos

A Deus.

Sem dúvida, foi uma longa caminhada. Entretanto, certa de que não teria chegado aqui sozinha, agradeço aos meus orientadores, professores Su Jian e Martinus Theodorus van Genuchten, pela paciência e por todo apoio prestado desde o início do mestrado.

À Dra Elizabeth May pelo carinho, motivação, apoio e incentivo.

Agradeço a INB, em especial a todos da Gerência de Meio Ambiente, Licenciamento, Qualidade e Segurança e à Assessoria Especial da Presidência por terem me dado a oportunidade de realizar o curso.

Ao João Gonçalves pela amizade e ajuda desde o Curso Preparatório para o Mestrado.

Ao César Gustavo, à Karina Baldo, à Renata Rangel, à Andréa Borba por ajudarem com dados de monitoração e fornecimento das amostras para análise.

Aos colegas da Coordenação de Laboratórios, Inspeção e Testes por disponibilizarem o Laboratório Químico para a realização dos ensaios de sorção.

Aos amigos Valdir Fidélis, Mário Celso, Isabela Meireles por terem me ajudado nos ensaios.

À Márcia Batalha pela amizade e disponibilidade que teve comigo não só durante a modelagem do problema, mas também sempre que precisei de ajuda.

Ao Romero, ao Matherson e ao Leandro, pelo apoio que recebi em todos os momentos que precisei.

Aos funcionários do PEN e aos colegas do LASME, os quais também foram fundamentais durante a realização do curso.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE BIDIMENSIONAL DE URÂNIO EM SOLO TÍPICO DA REGIÃO DE CAETITÉ - BA

Eneida Regina Guimarães Dourado

Junho/2014

Orientadores: Su Jian

Martinus Theodorus van Genuchten.

Programa: Engenharia Nuclear

Assim como em qualquer atividade industrial, a mineração e o beneficiamento de urânio tem o potencial de afetar a saúde e o meio ambiente. Compreender o destino e o transporte em subsuperfície de radionuclídeos possivelmente liberados a partir de um local de mineração é importante para avaliar a segurança da instalação. Este estudo tem como objetivo avaliar o transporte bidimensional do urânio a partir de um cenário hipotético de vazamento de licor em uma unidade de mineração perto de Caetité, BA. As simulações foram realizadas utilizando-se o código HYDRUS-2D/3D e as isotermas de sorção obtidas a partir de ensaios de batelada, utilizando-se amostras de solo do local e o licor de urânio resultante do processo de lixiviação. Foram avaliados os casos de transporte do urânio em equilíbrio e não-equilíbrio físico, assim como o transporte em equilíbrio do cloreto presente no licor. O modelo de não-equilíbrio pressupõe a presença de água imóvel e uma certa partição ( $f$ ) entre os sítios de sorção do urânio nas regiões móveis e estagnadas. Foi feita uma análise de sensibilidade do parâmetro  $f$  e do coeficiente de transferência de massa relacionado  $\alpha_m$ . Os resultados indicaram que  $f$  e  $\alpha_m$  desempenham um importante papel na modelagem e o transporte em não equilíbrio pode ter um grande efeito sobre as taxas de transporte, levando a um deslocamento mais rápido da pluma de urânio no subsolo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SIMULATION OF TWO-DIMENSIONAL TRANSPORT OF URANIUM IN A  
TYPICAL SOIL FROM CAETITÉ - BA

Eneida Regina Guimarães Dourado

June/2014

Advisors: Su Jian

Martinus Theodorus van Genuchten.

Department: Nuclear Engineering

As with any industrial activity, uranium mining and milling has the potential to adversely affect human health and the environment. Understanding the subsurface fate and transport of radionuclides possibly released from a mining site is important for assessing the safety of the facility. This study aims to evaluate the two-dimensional transport of uranium possibly released from a uranium mining site near Caetité, Bahia, Brazil. Numerical simulations were carried out by using the HYDRUS-2D/3D code, with the required sorption isotherms being obtained with batch tests by using local soil samples and liquor resulting from the uranium leaching process. The cases of physical equilibrium and non-equilibrium transport of uranium were evaluated, as well as the equilibrium transport of chloride present in the liquor. The non-equilibrium model assumed the presence of immobile (non-moving) liquid water and a certain partitioning ( $f$ ) of uranium sorption sites in the mobile and immobile regions. A sensitivity analysis was subsequently carried out of the parameter  $f$ , as well as of the associated mass transfer coefficient  $\alpha_m$ . Results indicate that  $f$  and  $\alpha_m$  play an important role in the modeling and non-equilibrium transport can have a major effect on the transport rates, leading to much faster movement of the uranium plume in the subsurface.

# Sumário

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Índice de Figuras</b>   | <b>x</b>    |
| <b>Índice de Tabelas</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>Lista de Símbolos</b>   | <b>xiv</b>  |
| <b>1 Introdução</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1 Motivação . . . . .  | 2           |
| 1.2 A Unidade de Concentrado de Urânio - URA . . . . .   | 3           |
| 1.3 Objetivo . . . . .   | 5           |
| 1.4 Método . . . . .   | 6           |
| 1.5 Organização do Trabalho . . . . .  | 7           |
| <b>2 Revisão Bibliográfica</b>   | <b>8</b>    |
| 2.1 Abordagem Clássica para Modelagem do Transporte em Equilíbrio Físico . . . . .                 | 14          |
| 2.2 Abordagem Clássica para Modelagem do Transporte em Não Equilíbrio Físico . . . . .             | 16          |
| 2.3 Sorção: Modelos de Equilíbrio e Não Equilíbrio Químico . . . . .                               | 19          |
| 2.4 O Código HYDRUS . . . . .  | 24          |
| 2.5 Estudos de Modelagem da Migração de Radionuclídeos na URA para Avaliação de Impactos . . . . . | 25          |
| <b>3 Formulação do Problema</b>  | <b>31</b>   |
| 3.1 Problema Físico . . . . .  | 31          |
| 3.2 Características do local . . . . .   | 34          |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2.1    | Aspectos geotécnicos . . . . .                                  | 34        |
| 3.2.2    | Solos . . . . .   | 38        |
| 3.2.3    | Clima . . . . .   | 40        |
| 3.3      | Modelagem do Problema . . . . .                                 | 40        |
| 3.4      | Condições de contorno e iniciais do problema . . . . .          | 44        |
| 3.5      | Parâmetros Utilizados na Modelagem . . . . .                    | 47        |
| 3.6      | Cálculo da Recarga do Sistema de Aquíferos . . . . .            | 49        |
| <b>4</b> | <b>Resultados</b>   | <b>52</b> |
| 4.1      | Recarga do Sistema de Aquíferos . . . . .                       | 52        |
| 4.2      | Infiltração em longo prazo . . . . .                            | 56        |
| 4.3      | Determinação das isotermas de sorção . . . . .                  | 57        |
| 4.3.1    | A amostra de solo . . . . .                                     | 58        |
| 4.3.2    | O licor de urânio . . . . .                                     | 58        |
| 4.3.3    | Realização do experimento . . . . .                             | 60        |
| 4.4      | Transporte de Solute . . . . .                                  | 73        |
| 4.4.1    | Ruptura na geomembrana - passagem do traçador . . . . .         | 74        |
| 4.4.2    | Caso 1: Transporte do urânio em equilíbrio físico . . . . .     | 78        |
| 4.4.3    | Caso 2: Transporte do urânio em não equilíbrio físico . . . . . | 80        |
| 4.4.4    | Caso 3: Análise de Sensibilidade para $f$ . . . . .             | 85        |
| 4.4.5    | Caso 3: Análise de Sensibilidade para $\alpha_m$ . . . . .      | 90        |
| <b>5</b> | <b>Conclusões e Sugestões</b>                                   | <b>96</b> |
| 5.1      | Conclusões . . . . .  | 96        |
| 5.2      | Sugestões para trabalhos futuros . . . . .                      | 98        |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                               | <b>99</b> |

# Lista de Figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Etapas do ciclo do combustível nuclear. . . . .   | 4  |
| 1.2 | Vista da planta de beneficiamento da URA. . . . .   | 4  |
| 2.1 | Escoamento uniforme na matriz de solo (Simůnek e van Genuchten, 2008) . . . . .   | 14 |
| 2.2 | Escoamento uniforme pelos macroporos do solo e a presença de água nos microporos (Simůnek e van Genuchten, 2008). . . . .     | 16 |
| 3.1 | Vista superior da plataforma com a ilustração do corte realizado para a modelagem. . . . .                                    | 32 |
| 3.2 | Corte da plataforma com as dimensões externas. . . . .  | 33 |
| 3.3 | Condição de contorno para o fluxo de água. . . . .  | 44 |
| 3.4 | Condição de contorno para a solução da equação de transporte. . . . .   | 46 |
| 3.5 | Condição inicial, dada em termos de carga de pressão hidráulica ( $h$ ), para a solução do problema de fluxo de água. . . . . | 47 |
| 4.1 | Precipitação para o período entre os anos de 2003 e 2012. . . . .   | 53 |
| 4.2 | Evapotranspiração potencial para o período entre os anos de 2003 e 2012. . . . .  | 53 |
| 4.3 | Parâmetros utilizados para a estimativa da retirada de água pelas raízes das plantas pela equação de Feddes. . . . .          | 54 |
| 4.4 | Evapotranspiração atual. . . . .  | 55 |
| 4.5 | Fluxo de água cumulativo durante 20 anos. . . . .   | 55 |
| 4.6 | Infiltração de água no terreno após 20 anos. . . . .  | 57 |
| 4.7 | Amostras em agitação. . . . .   | 62 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.8  | ICP-OES Optima 2100 com amostrador automático AS-93 Plus (Perkin Elmer). . . . .   | 63 |
| 4.9  | Tocha de quartzo para a geração do plasma. . . . .   | 64 |
| 4.10 | Esquema de funcionamento do ICP-OES. . . . .   | 65 |
| 4.11 | Isoterma Linear em pH 2 - $R^2 = 0,846$ . . . . .  | 67 |
| 4.12 | Isoterma de Freundlich em pH 2 - $R^2 = 0,878$ . . . . .   | 67 |
| 4.13 | Isoterma de Langmuir em pH 2 - $R^2 = 0,886$ . . . . .   | 68 |
| 4.14 | Isoterma Linear em pH 2 (experimentos de 1 a 5) - $R^2 = 0,984$ . . . . .  | 69 |
| 4.15 | Isoterma Linear em pH 4 - $R^2 = 0,969$ . . . . .  | 71 |
| 4.16 | Isoterma de Freundlich em pH 4 - $R^2 = 0,974$ . . . . .   | 71 |
| 4.17 | Isoterma de Langmuir em pH 4 - $R^2 = 0,976$ . . . . .   | 72 |
| 4.18 | Localização dos pontos de observação N1, N2, N3 e N4. . . . .  | 74 |
| 4.19 | Pluma de cloreto ao cessar o vazamento provocado pela ruptura na geomembrana de PEAD (120 dias). . . . .   | 75 |
| 4.20 | Deslocamento da pluma de cloreto em 30 anos. . . . .   | 76 |
| 4.21 | Concentração de cloreto nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 ao longo do tempo. . . . .  | 77 |
| 4.22 | Pluma de urânio ao término do vazamento (120 dias), em condição de equilíbrio físico. . . . .  | 79 |
| 4.23 | Deslocamento da pluma de urânio em 30 anos, em condição de equilíbrio físico. . . . .  | 79 |
| 4.24 | <b>(a)</b> Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 durante 30 anos, em condição de equilíbrio físico; <b>(b)</b> Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 decorridos 1.000 anos do vazamento. . . . . | 80 |
| 4.25 | Pluma de urânio na região móvel ao término do vazamento (120 dias). . . . .  | 81 |
| 4.26 | Pluma de urânio na região estagnada do fluido ao término do vazamento (120 dias). . . . .  | 81 |
| 4.27 | Pluma de urânio na região móvel após 30 anos. . . . .  | 82 |
| 4.28 | Pluma de urânio na região estagnada do fluido após 30 anos. . . . .  | 82 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.29 | Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4<br>ao longo do tempo. . . . .   | 83 |
| 4.30 | Concentração de urânio na região imóvel do solo, nos pontos de ob-<br>servação N1, N2, N3 e N4 ao longo do tempo. . . . .   | 83 |
| 4.31 | Concentração de urânio na região móvel nos pontos de observação,<br>para os valores de $f=0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,75$ e $1,00$ . . . . .                                      | 86 |
| 4.32 | Concentração de urânio na região estagnada nos pontos de observa-<br>ção, para os valores de $f=0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,75$ e $1,00$ . . . . .                                | 87 |
| 4.33 | Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -<br>$f = 0,05$ . . . . .   | 89 |
| 4.34 | Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -<br>$f = 0,75$ . . . . .   | 90 |
| 4.35 | Concentração de urânio na região móvel nos pontos de observação,<br>para os valores de $\alpha_m=0,0005; 0,0010; 0,0050; 0,0100; 0,0500$ e $0,1000$<br>$dia^{-1}$ . . . . .     | 91 |
| 4.36 | Concentração de urânio na região estagnada nos pontos de observa-<br>ção, para os valores de $\alpha_m=0,0005; 0,0010; 0,0050; 0,0100; 0,0500$ e<br>$0,1000 dia^{-1}$ . . . . . | 92 |
| 4.37 | Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -<br>$\alpha_m = 0,0005 dia^{-1}$ . . . . .   | 95 |
| 4.38 | Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -<br>$\alpha_m = 0,1000 dia^{-1}$ . . . . .   | 95 |

# Lista de Tabelas

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Valores do $K_d$ do urânio baseados no pH. . . . .  | 21 |
| 3.1 | Parâmetros hidráulicos do modelo (COPPE, 2012). . . . .   | 48 |
| 3.2 | Alguns dos parâmetros físico-químicos e de transporte utilizados no modelo em condição de não equilíbrio físico. Os parâmetros de sorção foram obtidos experimentalmente e são apresentados na seção 4.3. . . . . | 49 |
| 3.3 | Propriedades hidráulicas do perfil de solo. . . . .   | 50 |
| 4.1 | Distribuição granulométrica da amostra de solo S6 (%). . . . .  | 58 |
| 4.2 | Concentração aproximada das principais substâncias presentes no licor. . . . .  | 59 |
| 4.3 | Ensaio de batelada pH=2. . . . .  | 66 |
| 4.4 | Ensaio de batelada pH=4. . . . .  | 70 |
| 4.5 | Parâmetros da equação 4.8 obtidos pelos ensaios de sorção em batelada. . . . .  | 73 |
| 4.6 | Parâmetros físico-químicos para o transporte do traçador. . . . .   | 75 |
| 4.7 | Análise de sensibilidade de $f$ : valores máximos de concentração nos pontos de observação. . . . .   | 88 |
| 4.8 | Análise de sensibilidade $\alpha_m$ : valores máximos de concentração nos pontos de observação. . . . .   | 93 |

# Lista de Símbolos

## Letras Latinas

|          |   |
|----------|---|
| $a_r$    | Função-resposta ao estresse imposto às plantas devido à falta ou ao excesso de água [–]               |
| $b_L$    | Máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida pelo solo para a equação de Langmuir [ $MM^{-1}$ ] |
| $C$      | Concentração [ $ML^{-3}$ ]  |
| $C_0$    | Concentração inicial [ $ML^{-3}$ ]  |
| $C_{eq}$ | Concentração de equilíbrio [ $ML^{-3}$ ]  |
| $D$      | Coefficiente de dispersão [ $L^2T^{-1}$ ]   |
| $D_0$    | Coefficiente de difusão molecular ou iônico [ $L^2T^{-1}$ ]   |
| $D_L$    | Dispersividade longitudinal [ $L$ ]   |
| $D_T$    | Dispersividade transversal [ $L$ ]  |
| $f$      | Fração dos sítios de sorção em contato com a água em movimento [–]                                    |
| $f$      | Fração de sítios de sorção em equilíbrio para o modelo de sorção de dois sítios [–]                   |
| $h$      | Carga de pressão hidráulica [ $L$ ]   |
| $K$      | Condutividade hidráulica não saturada [ $LT^{-1}$ ]   |

|       |   |
|-------|---|
| $K^A$ | Tensor de condutividade hidráulica $[-]$                        |
| $K_d$ | Coefficiente de partição $[L^3M^{-1}]$                          |
| $K_f$ | Coefficiente empírico da equação de Freundlich $[L^{3N}M^{-N}]$ |
| $K_L$ | Coefficiente empírico da equação de Langmuir $[L^3M^{-1}]$      |
| $K_r$ | Condutividade hidráulica relativa $[-]$                         |
| $K_s$ | Condutividade hidráulica saturada $[LT^{-1}]$                   |
| $l$   | Coefficiente empírico para expressão de van Genuchten $[-]$     |
| $M$   | Massa $[M]$   |
| $M_a$ | Massa adsorvida $[M]$   |
| $m$   | Coefficiente empírico para expressão de van Genuchten $[-]$     |
| $N$   | Coefficiente empírico da equação de Freundlich $[-]$            |
| $n$   | Coefficiente empírico para expressão de van Genuchten $[-]$     |
| $pH$  | Potencial hidrogeniônico $[-]$                                  |
| $q$   | Fluxo volumétrico de água $[LT^{-1}]$                           |
| $R$   | Fator de retardamento $[-]$                                     |
| $R^2$ | Coefficiente de correlação da curva $[-]$                       |
| $S$   | Sorção $[MM^{-1}]$  |
| $S_e$ | Saturação efetiva $[L^3L^{-3}]$                                 |
| $T_p$ | Taxa de transpiração potencial $[LT^{-1}]$                      |
| $t$   | Tempo $[T]$   |
| $t_r$ | Tempo de residência $[T]$                                       |
| $V$   | Volume $[L^3]$  |

|     |   |
|-----|---|
| $w$ | Razão entre o volume de vazios da região móvel e o volume total de vazios $[-]$ |
| $x$ | Coordenada espacial $[L]$   |
| $z$ | Coordenada espacial (vertical) $[L]$  |

## Letras Gregas

|               |   |
|---------------|---|
| $\alpha$      | Coeficiente empírico para expressão de van Genuchten $[L^{-1}]$                                 |
| $\alpha_k$    | Coeficiente cinético de primeira ordem $[T^{-1}]$   |
| $\alpha_m$    | Coeficiente de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido $[T^{-1}]$ |
| $\beta$       | Coeficiente empírico para a equação de $\alpha_m$ $[-]$   |
| $\Gamma_s$    | Taxa de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido $[ML^{-3}T^{-1}]$ |
| $\Gamma_w$    | Taxa de transferência de água entre as regiões móveis e estagnadas do fluido $[ML^{-3}T^{-1}]$  |
| $\delta$      | Coeficiente empírico para a equação de $\alpha_m$ $[-]$   |
| $\delta_{ij}$ | Delta de Kronecker  |
| $\theta$      | Teor de umidade volumétrica $[L^3L^{-3}]$   |
| $\theta_r$    | Teor de umidade volumétrica residual $[L^3L^{-3}]$  |
| $\theta_s$    | Teor de umidade volumétrica saturada $[L^3L^{-3}]$  |
| $\lambda$     | Dispersividade $[L]$  |
| $\lambda$     | Função de distribuição das raízes no solo $[-]$   |
| $\xi$         | Fator de tortuosidade $[-]$   |

|            |   |
|------------|---|
| $\rho_b$   | Densidade aparente do solo [ $ML^{-3}$ ]  |
| $v$        | Velocidade média da água nos poros [ $LT^{-1}$ ]  |
| $\phi$     | Termo de geração ou perda de massa [ $L^3L^{-3}T^{-1}$ ]  |
| $\omega_s$ | Coefficiente de taxa contendo tanto o teor de umidade volumétrica estagnado como o coeficiente de transferência de massa $\alpha_m$ [ $L^3L^{-3}$ ] |

## Subscrito

|      |  |
|------|--|
| $a$  | Região de interface entre a matriz do solo e as fraturas |
| $e$  | Fase de equilíbrio (equilíbrio: tipo 1)                  |
| $f$  | Região das fraturas do solo                              |
| $i$  | Direção do vetor   |
| $im$ | Região estagnada do fluido                               |
| $j$  | Direção do vetor   |
| $k$  | Fase de não equilíbrio (cinética: tipo 2)                |
| $m$  | Região da matriz do solo                                 |
| $mo$ | Região móvel do fluido                                   |

# Capítulo 1

## Introdução

O crescimento econômico de um país está intimamente relacionado a sua capacidade de produção de energia, logo, o Brasil não pode abrir mão da diversidade em sua matriz energética. Diante deste cenário, a energia nuclear continua sendo uma alternativa tecnológica importante para dinamizar a economia sem que ocorra a emissão de gases causadores de efeito estufa.

No Brasil, as atividades de mineração e beneficiamento de minério para a produção de concentrado de urânio em escala industrial tiveram início em 1982, através da implantação do Complexo Industrial de Poços de Caldas - CIPC, no Município de Caldas, Estado de Minas Gerais. Ao fim do ano de 1995, as atividades de lavra e beneficiamento no CIPC foram definitivamente paralisadas, decidindo-se por explorar uma nova jazida, no Município de Caetité, região centro-sul do Estado da Bahia. O empreendimento, denominado como Unidade de Concentrado de Urânio (URA), é atualmente a única planta de mineração, beneficiamento e produção de concentrado de urânio em operação na América do Sul.

Como qualquer atividade industrial, a mineração e o beneficiamento de urânio tem o potencial de causar algum tipo de degradação no meio ambiente com impacto no homem, que pode ser verificado a curto, médio ou longo prazo. Portanto, de modo a controlar as perturbações causadas ao meio ambiente em função das atividades desenvolvidas na planta de produção de concentrado de urânio, os órgãos regulatórios: IBAMA (ambiental) e CNEN (nuclear), e a sociedade exigem cada vez mais do operador a transparência nas suas ações. E estudos para garantir a operação

segura de uma indústria de mineração de material nuclear são requisitos básicos no processo de licenciamento, seja ele nuclear ou não nuclear.

Sendo assim, diante das especificidades desta atividade, a avaliação de cenários hipotéticos de acidentes e de contaminação, associados aos impactos na população e no meio ambiente em longo prazo, é uma ferramenta indispensável para garantir a saúde e a segurança das populações futuras. Neste trabalho é feita uma avaliação do possível transporte de urânio em subsuperfície no caso de uma liberação acidental de uma unidade de mineração e beneficiamento de urânio em operação. É este um possível cenário de poluição da URA, em Caetité, que será estudado.

Após a apresentação da motivação (seção 1.1), a fim de propiciar um maior entendimento sobre o processo, é feita, na seção 1.2, uma breve descrição da Unidade de Concentrado de Urânio, onde são apresentadas, de forma resumida, as principais etapas envolvidas desde a extração do minério até a produção do *yellowcake*. Os objetivos específicos e o método estão resumidos, respectivamente, nas Seções 1.3 e 1.4, enquanto a seção 1.5 apresenta uma visão geral da estrutura deste trabalho.

## 1.1 Motivação

As questões ambientais tornaram-se fatores relevantes para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Para a indústria nuclear, esses fatores são ainda mais importantes, uma vez que, somadas às questões inerentes a qualquer atividade industrial, surgem as questões relacionadas à radioatividade.

Por outro lado, os estudos sobre a potencial influência de uma instalação nuclear no meio ambiente, além de fazerem parte do processo de licenciamento, constituem-se uma ferramenta importante para a identificação dos riscos potenciais que envolvem a operação e o descomissionamento (fechamento) da planta industrial.

A análise de segurança de uma unidade direcionada à mineração e ao beneficiamento físico e químico do urânio envolve a quantificação do aumento da concentração de radionuclídeos da série do urânio no ambiente circunvizinho às unidades operacionais e as consequências desse aumento sobre os núcleos populacionais, ou seja, o acréscimo de dose radiológica efetiva sobre a população em geral.

Desta forma, dentre os principais impactos relacionados a este tipo de atividade está a liberação de substâncias químicas no solo, já que estas podem ser transportadas ao longo dos diversos compartimentos ambientais, alcançando a cadeia alimentar dos seres humanos.

Em uma unidade de mineração e beneficiamento de urânio existem diferentes vias para possíveis contaminações do solo por radionuclídeos, tais como os processos de britagem, a lixiviação em pilhas, a produção de concentrado de urânio e a disposição dos rejeitos. A precipitação pluviométrica e a liberação acidental de líquidos oriundos do processo são as principais fontes para o impacto radiológico no solo e, por conseguinte, nas águas subterrâneas.

Portanto, entender o comportamento do urânio no solo em longo prazo faz-se necessário a fim de que os riscos associados a este tipo de contaminação sejam quantificados e as possíveis medidas de prevenção e remediação sejam executadas.

Uma das formas de se prever o comportamento do urânio no solo se dá através da utilização de modelos matemáticos que envolvem a solução das equações de transporte advectivo-dispersivo na zona não saturada (vadosa) e saturada (aquífero) do solo, sendo a sorção um dos principais fenômenos relacionados ao transporte de contaminantes.

## 1.2 A Unidade de Concentrado de Urânio - URA

A geração de energia elétrica a partir de uma central nuclear origina-se na fissão do urânio contido no elemento combustível. Contudo, até gerar o vapor que movimentará as turbinas, o urânio passa por uma série de etapas conhecidas como o ciclo do combustível nuclear (Figura 1.1).

A lavra do minério (mineração) e seu beneficiamento, atividades essenciais para a geração de energia nuclear, compõem a primeira etapa do ciclo do combustível, que é a produção do concentrado de urânio, também conhecido como *yellowcake*.

A URA é uma instalação composta por uma mina a céu aberto e uma unidade de beneficiamento (Figura 1.2), ocupando um terreno de aproximadamente 1.200 *ha*. As unidades operacionais, ou seja, a mina, a usina de beneficiamento e os depósitos

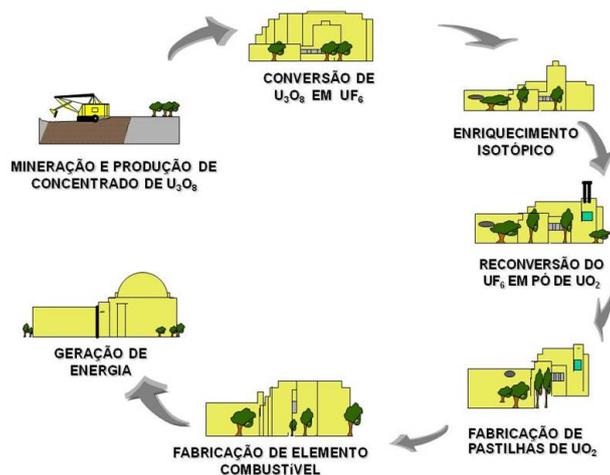


Figura 1.1: Etapas do ciclo do combustível nuclear.



Figura 1.2: Vista da planta de beneficiamento da URA.

de estéril e de rejeitos, ocupam uma área em torno de 110 *ha*.

O processo de obtenção do concentrado de urânio tem início na extração mineral. A rocha retirada da mina e classificada como minério segue para a unidade de britagem, onde um sistema de britadores reduz a granulometria do minério até o tamanho ideal (1/2 polegada), para a formação da pilha estática que será submetida ao processo de lixiviação ácida.

O pátio de lixiviação comporta duas pilhas com capacidades de 25.000 a 35.000 toneladas, dependendo da altura de empilhamento adotada. Nesta etapa, o urânio

juntamente com as impurezas presentes na superfície da rocha são solubilizados pelo gotejamento de ácido sulfúrico, gerando um licor de urânio solúvel na fase líquida (sulfato complexo de uranilo  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ ).

Em seguida é adicionado um floculante ao licor, cujo objetivo é a redução de sólidos em suspensão, num processo denominado como clarificação. O licor clarificado é filtrado com carvão antracioso e armazenado em um tanque revestido com polietileno de alta densidade (PEAD).

Para aumentar a concentração do urânio, o licor clarificado é encaminhado para as células de extração e reextração. A extração é realizada com solvente orgânico em contracorrente. O urânio é removido da fase aquosa (licor) e transferido para a fase orgânica (solução de alamina, tridecanol e querosene), separando-se das impurezas. Após essa etapa de extração, a solução orgânica contendo urânio é reextraída em contracorrente com uma solução aquosa de cloreto de sódio.

A solução concentrada em urânio proveniente do processo de reextração é misturada com hidróxido de amônio, levando à precipitação do diuranato de amônio (DUA) que, após a lavagem, é submetido ao processo de secagem, de modo a reduzir a umidade do produto final para menos que 5%. O DUA, também conhecido como *yellowcake*, é transferido para um silo de onde é embalado em tambores metálicos de 200 L.

### 1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar o transporte de urânio em um solo típico da região de Caetité onde se encontra a única planta de mineração e beneficiamento de urânio em funcionamento hoje no Brasil, a partir dos modelos de equilíbrio e não equilíbrio físico, utilizando os valores obtidos na determinação das isotermas de sorção como o parâmetro de transporte na simulação computacional.

Fatores como pH, composição mineral do solo, íons, matéria orgânica etc são capazes de alterar as propriedades físicas e químicas do meio, modificando significativamente a sorção e, portanto, a forma de migração do urânio. Logo, foi efetuada a modelagem da área da plataforma da URA para a avaliação do transporte de urânio

utilizando-se os resultados específicos para o local.

Para a simulação do transporte de urânio, foram realizados experimentos de batelada utilizando-se amostras de solo representativas da plataforma da usina e o licor de urânio oriundo do processo de lixiviação do minério, reproduzindo, portanto, as características de operação do sítio, de modo a se obter o valor mais próximo possível das condições existentes no local.

Adicionalmente foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros de transporte, especificamente dos que podem afetar o transporte de urânio em não equilíbrio físico na subsuperfície. Para este efeito um modelo bidimensional de transporte em não equilíbrio físico foi adotado para estudar possíveis cenários de contaminação que podem afetar o transporte de urânio no local. A análise de sensibilidade concentrou-se especialmente no coeficiente de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido e na fração dos sítios de sorção em contato com a água em movimento.

## 1.4 Método

Neste trabalho foi utilizado o código HYDRUS-2D/3D (Simunek et al., 2011), que é um código computacional desenvolvido para simular o transporte de água, calor e múltiplos solutos em meios com saturação variada, resolvendo numericamente, através de elementos finitos, a equação de Richards e as equações de advecção-dispersão.

Além disso, o programa pode simular o transporte através dos modelos de equilíbrio e não equilíbrio físico, incluindo as provisões para as reações não lineares e de não equilíbrio entre as fases sólida e líquida, reações lineares e de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, produção de ordem zero, reações de degradação de primeira e segunda ordens, além da possibilidade de modelar solos não uniformes e escoamentos nas direções vertical, horizontal ou inclinada.

Para a determinação experimental das isotermas de sorção, por sua simplicidade e aceitação, foi utilizado o método de batelada, seguindo os procedimentos descritos pela EPA (1992). Visando a minimização dos efeitos do pH e da compo-

sição das fases sólida e líquida, foram feitos ensaios a partir de soluções contendo o licor de urânio e uma amostra de solo local.

A determinação da concentração do urânio na solução resultante do experimento foi feita pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de sorção linear e não lineares (de Langmuir e de Freundlich), sendo adotados na modelagem computacional os modelos que melhor representaram os resultados experimentais.

## 1.5 Organização do Trabalho

A análise do transporte de soluto no solo envolve uma série de parâmetros e o desenvolvimento de equações sobre o fluxo de água e de transferência de massa. Nesse sentido, no Capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica contendo as aproximações clássicas para a modelagem do transporte em equilíbrio e em não equilíbrio (físico e químico), a descrição das principais características do código HYDRUS-2D/3D, alguns trabalhos desenvolvidos com o código, e os trabalhos já realizados na URA.

O Capítulo 3 trata sobre o problema físico estudado, as principais características do local, a modelagem do problema para a simulação de transporte de urânio, os parâmetros empregados na modelagem e a modelagem para o cálculo da recarga dos aquíferos. Já o Capítulo 4 apresenta as principais características das amostras do licor e do solo utilizadas, os experimentos para a determinação das isotermas de sorção e os resultados das simulações para os casos de transporte de soluto em equilíbrio e não equilíbrio físico, além do teste de sensibilidade. Por último, no Capítulo 5, constam as conclusões do estudo e as sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

O solo pode ser definido como o resultado da ação de intempéries sobre as rochas. É um meio poroso complexo, heterogêneo, trifásico, particulado, com uma grande área interfacial por unidade de volume (Hillel, 2004, Jury e Horton, 2004), compondo-se basicamente de minerais em diferentes granulometrias, matéria orgânica, ar, água e microorganismos.

A zona vadosa (não saturada) é delimitada pela camada superficial do solo em contato com a atmosfera, juntando-se às águas subterrâneas por meio da franja capilar, cujas forças capilares somadas às de adsorção são responsáveis pela retenção de água no solo (Delleur, 2007). Neste meio, a água experimenta uma constante alteração nas suas características químicas em função dos processos de infiltração da chuva ou irrigação, absorção de água pelas plantas e evaporação a partir da superfície do solo (Delleur, 2007, Hillel, 2004).

Muitas formas de poluição das águas subterrâneas estão associadas ao transporte de substâncias ao longo da matriz do solo, o que pode trazer grandes riscos a saúde da população (Stagnitti et al., 2001). A utilização de fertilizantes e pesticidas, a disposição inadequada dos resíduos urbanos, a mineração e o vazamento de substâncias químicas representam as principais fontes de poluição do solo, pois após a sua liberação para o meio ambiente, estas substâncias estão sujeitas a diversos fenômenos incluindo o transporte advectivo-dispersivo, a adsorção, a troca iônica, a dispersão, a floculação, entre outros (Hillel, 2004). Portanto, entender os mecanismos físicos e químicos em ocorrência no solo é de suma importância na previsão do

transporte tanto de água como de solutos.

Na primeira aproximação da modelagem para o fluxo de água, Richards, em 1931, combinou a lei de Darcy com a equação de continuidade, derivando uma equação geral para o fluxo transiente no solo não saturado. Para esta modelagem, houve a suposição do solo como um meio isotrópico (homogêneo), onde os valores individuais de carga de pressão hidráulica ( $h$ ) e de condutividade hidráulica ( $K$ ) poderiam caracterizar adequadamente um certo volume de controle (REV - *representative elementary volume of soil*), permanecendo praticamente sem contestação por quase meio século (Jury e Horton, 2004).

Já a teoria do transporte de solutos (ADE - *advection-dispersion equation*), desenvolvida ao longo de linhas conceitualmente similares à da equação de Richards (baseadas nas leis de Fick), ganhou imensa popularidade na última metade do século 20. Esta teoria pressupõe que os processos de mistura laterais são rápidos em relação ao transporte por convecção vertical (Jury e Horton, 2004).

Entretanto, a questão de como lidar com o meio anisotrópico (não homogêneo) continua sem solução. Desta forma, ainda é comum na modelagem do transporte de água e de solutos, os modelos considerarem o solo como um meio homogêneo, bem como considerarem o processo de sorção instantâneo, a fim de reduzir sua complexidade através da aplicação dos fundamentos dos modelos de equilíbrio (Stagnitti et al., 2001).

Por outro lado, em problemas físicos reais, as heterogeneidades levam a formação de fluxos preferenciais (modelo de não equilíbrio físico), que são muito difíceis de serem caracterizados macroscopicamente através da formulação padrão baseada na equação de Richards e na equação de advecção-dispersão (ADE) (van Genuchten et al., 2009).

Diferentemente do modelo de equilíbrio, no modelo de não equilíbrio físico a água e o soluto movem-se através de determinados caminhos, desviando de uma parte dos poros da matriz de solo (Simunek e van Genuchten, 2008), fazendo com que o tempo levado pela infiltração da água não seja grande o suficiente para promover o equilíbrio com a água presente nos microporos da matriz (Jarvis, 1998). Portanto, o não equilíbrio ocorre em função das heterogeneidades, resultando na geração de

diferenças laterais, tanto na carga de pressão hidráulica quanto na concentração dos solutos durante o transporte e o escoamento vertical, invalidando o conceito REV (Jarvis, 2007), ou seja, as taxas de equilíbrio são lentas quando comparadas ao fluxo vertical nos macroporos (Beven e Germann, 1982, Flühler et al., 1996, Skopp, 1981).

Tradicionalmente, os modelos transporte de contaminantes em não equilíbrio foram desenvolvidos ao longo de duas vertentes: o não equilíbrio físico, causado por fatores físicos, e o não equilíbrio químico, causado por questões relacionadas à cinética de reação entre o solo e os solutos. Contudo, poucos autores combinaram ambos os efeitos (não equilíbrio físico e químico) na modelagem do transporte de soluto no solo (Simůnek e van Genuchten, 2008).

Desde a década de 1960 (Elango et al., 2004) diferentes modelos, numéricos, analíticos ou híbridos, baseados nas equações matemáticas que representam os principais fenômenos e processos em ocorrência no solo, vêm sendo desenvolvidos. Inicialmente as simulações tinham como objetivo aprimorar os conhecimentos de questões básicas relacionadas à química aquática, aos problemas muito visíveis de poluição da água de superfície, bem como a avaliação dos processos diagenéticos, como por exemplo a formação e a alteração de rochas (Crawford, 1999).

Em seu trabalho, Elango et al. (2004) avaliaram as características funcionais e operacionais das várias classes de modelos, constatando que eles variaram consideravelmente em complexidade no que diz respeito às descrições do fluxo de água e aos processos geoquímicos. Desta forma, concluíram que não há um modelo universal que seja capaz de simular o transporte de soluto para todas as situações e, conseqüentemente, muitos modelos tem sido construídos de modo a refletirem a realidade existente no campo (por exemplo, rejeitos de mineração, aplicação de pesticidas, fluxo preferencial etc), requerendo, portanto, a validação por meio de dados experimentais.

Diversas abordagens para a modelagem do não equilíbrio físico (ou fluxo preferencial) foram revisados por Simůnek et al. (2003), também diferindo em termos de suas complexidades: dupla porosidade, dupla permeabilidade e multi região. As vantagens e desvantagens dos diferentes modelos foram discutidas, além de terem sido apresentados vários exemplos e comparações com modelos de fluxo e de trans-

porte tanto em equilíbrio bem como em não equilíbrio. Verificaram que a modelagem em não equilíbrio físico continua sendo um desafio, porém com os avanços contínuos dos computadores e das técnicas numéricas, está se tornando cada vez mais viável realizar simulações completas de processos em não equilíbrio na zona vadosa. Concluíram que as simulações, especialmente se combinadas com bons dados coletados em campo, são essenciais para a melhor compreensão e quantificação dos efeitos muitas vezes controladores do fluxo e do transporte em escala de campo (Jarvis, 2007, Simunek e van Genuchten, 2008).

Desta forma, a solução dos problemas de fluxo e transporte na subsuperfície requer a utilização de modelos adequados, sejam eles simples ou complexos. Nesse sentido, Simunek et al. (2008) revisaram a história do desenvolvimento, os principais processos envolvidos e aplicações de diferentes códigos computacionais, entre eles o HYDRUS (Simunek et al., 2011), mostrando a importância dos mesmos tanto em estudos sobre a zona vadosa como na previsão de propriedades do solo.

Cada vez mais a utilização de modelos tem se mostrado essencial não só na previsão do movimento de água e soluto na zona vadosa e saturada, como também na análise de experimentos (de campo ou de laboratório) que envolvam o transporte de contaminantes no solo não saturado e na extrapolação de dados em casos onde existe um número limitado de experimentos (Simunek et al., 2011). Assim sendo, códigos computacionais tornaram-se ferramentas bastante utilizadas na investigação de passivos ambientais e análise de segurança de diferentes instalações industriais, entre as quais as nucleares.

Brown e Lawson (1997), na avaliação da liberação de contaminantes para a remediação de uma área de mineração de urânio utilizaram a modelagem cinética com o código STEADYQL (Furrer et al., 1990, Furrer e Westall, 1989). Destacou que, neste tipo de modelagem, os processos geoquímicos podem ser divididos em três grupos baseados nas suas taxas de reação: os processos rápidos, modelados através de equações de equilíbrio químico; processos lentos, modelados utilizando equações de taxa química; e processos muito lentos, onde se assume serem tão lentos que tem um efeito desprezível na geoquímica. Como conclusão, os resultados indicaram que a modelagem cinética é uma ferramenta bastante útil, principalmente se utilizada

com outro modelo geoquímico para a avaliação de remediação.

No estudo dos potenciais efeitos relacionados ao fechamento da mina de urânio de Königstein, Bain et al. (2001) criaram um modelo geoquímico e utilizaram código MIN3P (Mayer, 2000) para avaliar a evolução geoquímica da água que sai da mina após a inundação, além da contaminação do aquífero localizado a jusante. Foi simulado o transporte potencial de metais em diferentes condições através do acoplamento dos processos de transporte e das reações químicas que são esperadas quando a água interage com os minerais do aquífero, tanto em baixos valores de pH como em elevados valores de sólidos dissolvidos. Os resultados mostraram que a mobilidade dos metais é significativamente afetada pela composição do aquífero. Além disso, verificaram que a interação rocha-água pode levar à atenuação ou liberação dos contaminantes em aquíferos impactados pela drenagem ácida.

Na simulação do transporte reativo de urânio em um aquífero aluvial localizado sob uma antiga planta em Naturita, Estados Unidos, Curtis et al. (2006) utilizaram o modelo de complexação superficial (SCM). Foram realizados experimentos de batelada com sedimentos do aquífero a fim de determinar a adsorção do urânio. O modelo apresentou boas previsões para a adsorção de urânio no sedimento contaminado e em estudos in-situ. Desta forma, os autores concluíram que o modelo SCM é capaz de considerar os efeitos da variabilidade da condição química do meio no transporte reativo que envolve as reações de adsorção.

Jacques et al. (2008) revisaram as interações entre os processos biogeoquímicos na zona vadosa através da simulação de uma aplicação hipotética anual de fertilizante fosfatado no solo, durante o período de 200 anos. O transporte dos principais elementos presentes: fósforo (P) e cálcio (Ca), e do elemento traço urânio (U), foi modelado usando código HP1 (Jacques e Simunek, 2005), que simula o transporte reativo multicomponente através do acoplamento dos códigos HYDRUS-1D (Simunek et al., 2005), para o fluxo de água e transporte de soluto, e PHREEQC-2 (Parkhurst e Appelo, 1999), para a modelagem dos processos biogeoquímicos. As interações dos elementos P, Ca e U com a fase sólida foram descritas usando os mecanismos de troca catiônica e as reações de complexação. Foram analisadas as simulações em regime estacionário e transiente, nos termos de variação temporal no

coeficiente de partição linear,  $K_d$ , que é fortemente dependente da composição da fase líquida e do pH. Verificaram que, devido à adição anual de fertilizante (Ca, P e U) e a competição entre o fósforo e o urânio na sorção, o  $K_d$  para estes elementos diminuiu com o tempo, na faixa superficial do solo. Nas camadas mais profundas, o  $K_d$  do urânio seguiu o aumento do pH devido à falta de competição com o fósforo. Logo, observaram que os efeitos combinados nas mudanças hidrológicas e geoquímicas, levaram a variações de até três ordens de grandeza tanto no fluxo como nos  $K_d$ 's do urânio e do cálcio.

Já Batalha (2011) analisou o transporte multicomponente dos contaminantes radioativos contidos no fosfogesso em solo e águas de subsuperfície de uma região típica do Cerrado Brasileiro, apresentando primeiramente uma abordagem tradicional de avaliação do fluxo de água e transporte do contaminante com o código HYDRUS-1D (Simunek et al., 2005), e em seguida a mesma modelagem utilizando o código multicomponente, HP1 (Jacques e Simunek, 2005). Do mesmo modo, Bezerra (2011) utilizou o código HP1 (Jacques e Simunek, 2005) para estudar o escoamento de fluido no regime transiente através de pilhas de fosfogesso, bem como vários processos geoquímicos que incluem a sorção/dessorção e interação entre cátions e ânions no sistema.

Elango et al. (2012), na modelagem do transporte de contaminantes para estimar o impacto radiológico em uma área destinada à instalação de uma lagoa de rejeitos de urânio, na Índia, utilizaram o código FEFLOW (FEFLOW 6, 2010) com o objetivo de desenvolver um modelo tridimensional para o fluxo de água e o transporte de radionuclídeos. Verificaram que os radionuclídeos movem-se lentamente da lagoa de rejeitos mesmo ao final de 10.000 anos, devido, principalmente, aos elevados valores do coeficiente de partição e às baixas velocidades da água subterrânea.

Existe um grande número de modelos, sejam eles analíticos, numéricos ou híbridos, para prever os processos de transferências entre o solo e o aquífero. Entretanto, vale destacar que o sucesso desses modelos depende do grau de confiabilidade das variáveis de transporte envolvidas (Pereira et al., 2011).

Neste Capítulo todas as equações são apresentadas para sistemas unidimensionais. Equações similares podem ser desenvolvidas para sistemas bi e tridimensionais

e serão utilizadas posteriormente para o modelo da plataforma da usina da URA.

## 2.1 Abordagem Clássica para Modelagem do Transporte em Equilíbrio Físico

Os modelos de transporte em equilíbrio baseiam-se na descrição clássica do escoamento e transporte de soluto uniformes, cuja matriz de solo é formada por partículas sólidas ou agregados impermeáveis separados por poros ou fraturas, locais estes onde o escoamento e o transporte de soluto acontecem (Figura 2.1) (Simůnek e van Genuchten, 2008).

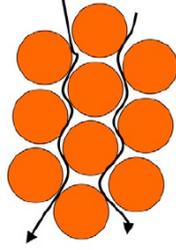


Figura 2.1: Escoamento uniforme na matriz de solo (Simůnek e van Genuchten, 2008)

Sendo assim, a modelagem do transporte em equilíbrio nesta região (zona vadosa) se dá tipicamente pela aplicação da equação de Richards para um meio poroso com grau de saturação variada e pela aplicação da equação de advecção-dispersão no transporte de soluto (van Genuchten et al., 2009) que, para um sistema unidimensional, é descrito pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - \phi(h) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C}{\partial z} - \phi \quad (2.2)$$

onde  $z$  a é coordenada de posição vertical (positivamente orientada para cima) [L];  $h$  é carga de pressão hidráulica [L];  $\theta$  é o teor de umidade volumétrica [ $L^3 L^{-3}$ ];  $K$  é a condutividade hidráulica não saturada [ $LT^{-1}$ ], que pode ser função tanto de  $h$

quanto de  $\theta$ ;  $C$  é a concentração do soluto na fase líquida [ $ML^{-3}$ ];  $S$  é a sorção pela fase sólida [ $MM^{-1}$ ];  $\rho_b$  é a densidade aparente do solo [ $ML^{-3}$ ];  $\phi$  é o termo de geração ou perda de massa (sumidouro ou fonte de água) [ $L^3L^{-3}T^{-1}$ ];  $q$  é o fluxo volumétrico de água [ $LT^{-1}$ ], conforme a lei de Darcy-Buckingham (Simunek e van Genuchten, 2008, van Genuchten et al., 2009):

$$q = -K(h)\frac{\partial h}{\partial z} - K(h) \quad (2.3)$$

e  $D$  é o coeficiente de dispersão [ $L^2T^{-1}$ ], dado pela equação:

$$D = D_0\xi + \lambda|v| \quad (2.4)$$

sendo  $D_0$  o coeficiente de difusão molecular ou iônico [ $L^2T^{-1}$ ];  $\xi$  o fator de tortuosidade [-];  $\lambda$  a dispersividade [ $L$ ] e  $v$  ( $= q/\theta$ ) a velocidade média da água nos poros [ $LT^{-1}$ ].

Entretanto, para sistemas cuja sorção pela fase sólida seja linear, a equação de advecção-dispersão 2.2 reduz-se a:

$$\frac{\partial(\theta RC)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} \quad (2.5)$$

onde, para sorção linear:

$$S = K_d C \quad (2.6)$$

e

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (2.7)$$

sendo  $K_d$  o coeficiente de partição [ $L^3M^{-1}$ ] e  $R$  o fator de retardamento [-].

Embora as equações de equilíbrio sejam aplicáveis em diversas situações (van Genuchten et al., 2014), tenham sido usadas em diversas pesquisas e trabalhos de engenharia no passado e sirvam de base para outras aproximações (Simunek et al., 2003), elas ignoram a ocorrência de não equilíbrio físico e de fluxos preferenciais (van Genuchten et al., 2009), sendo, portanto, frequentemente incapazes de descrever com precisão situações reais e dados experimentais (Mallants et al., 2011).

## 2.2 Abordagem Clássica para Modelagem do Transporte em Não Equilíbrio Físico

Diversos estudos apontam que o modelo clássico para descrever o fluxo de água e o transporte de soluto não é capaz de prever corretamente os processos em ocorrência no solo, demonstrando a existência de fluxos preferenciais e transporte em não equilíbrio (Simůnek e van Genuchten, 2008).

Processos em não equilíbrio são certamente frustrantes em termos de previsões precisas, resultando em um molhamento irregular do solo, consequência direta do rápido deslocamento da água em algumas regiões em detrimento de outras (Simůnek et al., 2003), devido principalmente à presença de macroporos, fraturas e vazios estruturais através dos quais a água e os contaminantes podem se mover preferencialmente (van Genuchten et al., 2014).

Os modelos de não equilíbrio tipicamente assumem que o meio poroso consiste em duas regiões distintas, uma associada aos macroporos (ou fraturas, agregados e rochas) e outra associada aos microporos presentes nas estruturas dos agregados de solo (Simůnek et al., 2003, van Genuchten et al., 2014), conforme apresentado na Figura 2.2.

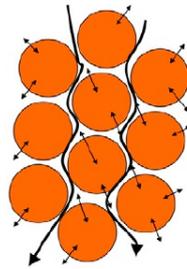


Figura 2.2: Escoamento uniforme pelos macroporos do solo e a presença de água nos microporos (Simůnek e van Genuchten, 2008).

O fluxo preferencial pode ser descrito utilizando uma gama de modelos: dupla porosidade, dupla permeabilidade, multi porosidade e/ou multi permeabilidade (Simůnek et al., 2003). Nos modelos de dupla porosidade considera-se que a água nos microporos da matriz de solo é estagnada e os solutos movem-se livremente por

difusão molecular entre as regiões estagnadas e móveis. Por outro lado, no modelo de dupla permeabilidade ocorre o fluxo transiente de água entre os microporos e macroporos do solo (Simůnek et al., 2003, van Genuchten et al., 2014, 2009). Já os modelos de multi-porosidade e/ou multi-permeabilidade baseiam-se nos mesmos conceitos dos modelos anteriores, entretanto, inclui regiões adicionais para a interação, podendo também ser reduzidos aos modelos dupla porosidade/permeabilidade (Simůnek et al., 2003).

A formulação para o fluxo de água dos modelos de dupla porosidade pode se basear na equação de Richards para descrever o fluxo de água nos macroporos e um balanço de massa para a dinâmica de mistura na matriz:

$$\theta = \theta_{mo} + \theta_{im} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial \theta_{mo}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(h) \left( \frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - \phi_{mo} - \Gamma_w \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial \theta_{im}}{\partial t} = -\phi_{im} + \Gamma_w \quad (2.10)$$

onde  $\theta_{mo}$  e  $\theta_{im}$  representam os teores de umidade volumétrica nas regiões móveis e estagnadas [ $L^3 L^{-3}$ ];  $\phi_{mo}$  e  $\phi_{im}$  são os termos de geração ou perda de massa nas regiões móveis e estagnadas respectivamente [ $L^3 L^{-3} T^{-1}$ ] e  $\Gamma_w$  a taxa de transferência de água entre as regiões móveis e estagnadas do fluido [ $L^3 L^{-3} T^{-1}$ ].

Para o transporte de soluto a formulação segue a equação de advecção-dispersão para as regiões móveis (equação 2.11) e estagnadas (equação 2.12):

$$\frac{\partial \theta_{mo} C_{mo}}{\partial t} + \frac{\partial f \rho_b s_{mo}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_{mo} D_{mo} \frac{\partial C_{mo}}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_{mo}}{\partial z} - \phi_{mo} - \Gamma_s \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} + \frac{\partial (1-f) \rho_b s_{im}}{\partial t} = -\phi_{im} + \Gamma_s \quad (2.12)$$

sendo  $f$  a fração dos sítios de sorção em contato com a água em movimento  $[-]$  e  $\Gamma_s$  a taxa de transferência de soluto entre as regiões móveis e estagnadas do fluido [ $L^3 L^{-3} T^{-1}$ ].

Uma aproximação para o modelo de dupla permeabilidade é considerar as equações de advecção-dispersão tanto no domínio dos macroporos (fraturas) quanto no da matriz (microporos) (Gerke e van Genuchten, 1993a, 1996):

$$\frac{\partial \theta_f C_f}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b s_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_f D_f \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) - \frac{\partial q_f C_f}{\partial z} - \phi_f - \frac{\Gamma_s}{w} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b s_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial q_m C_m}{\partial z} - \phi_m + \frac{\Gamma_s}{1-w} \quad (2.14)$$

onde os subscritos  $f$  e  $m$  correspondem, respectivamente, às regiões das fraturas e da matriz de solo e  $w$  é a razão entre o volume de vazios da região móvel e o volume total de vazios [-]. Desta forma,  $\theta_{mo}$  e  $\theta_{im}$  estão relacionados com o teor de umidade da regiões de fraturas e da matriz pelas seguintes relações:

$$\theta_{mo} = w\theta_f \quad (2.15)$$

$$\theta_{im} = (1-w)\theta_m \quad (2.16)$$

Segundo Gerke e van Genuchten (1993a), a modelagem de problemas utilizando o modelo de dupla permeabilidade requer a utilização de duas curvas de retenção: uma para a matriz e outra para as fraturas, e duas ou três funções para a condutividade hidráulica:  $K_f(h_f)$ , para a região de fraturas;  $K_m(h_m)$  para a matriz e, possivelmente,  $K_a(h_a)$  para a interface entre a matriz e as fraturas, que embute o coeficiente de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido ( $\alpha_m$  - soma dos fluxos difusivos e convectivos). Na prática, esses parâmetros não são facilmente determinados, logo, simplificações do modelo como, por exemplo, considerar instantâneo o equilíbrio hidráulico entre a região de fraturas e a matriz, são frequentemente adotadas (van Genuchten et al., 2014, 2009).

Um dos pontos críticos da modelagem em não equilíbrio físico é, sem dúvida, o coeficiente de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido ( $\alpha_m$ ), que pode ter um grande impacto na mobilidade dos solutos. van Genuchten e Dalton (1986) e Gerke e van Genuchten (1993b) relacionaram  $\alpha_m$  às propriedades

geométricas das fraturas ou da matriz e, embora essa aproximação se mostre bastante útil, solos são estruturas bastante complexas para limitarem-se apenas a correlação com suas propriedades geométricas (van Genuchten et al., 2009).

Maraqa (2001), em seu estudo, demonstrou que  $\alpha_m$  depende de parâmetros do sistema tais como a velocidade da água nos poros ( $v$ ), a escala ( $L$ ), o fator de retardamento ( $R$ ) e o tamanho das partículas ou agregados do solo. Neste estudo, dados experimentais reportados na literatura e experimentos de campo foram utilizados na construção das curvas  $\alpha_m$  versus  $v$  e  $\alpha_m$  versus  $t_r$  (tempo de residência [ $T$ ];  $t_r = LR/v$ ) com o objetivo de desenvolver relações nas estimativas de  $\alpha_m$ . Baseado nos resultados, verificou-se que  $\alpha_m$  é inversamente proporcional a  $t_r$ , da seguinte forma:

$$\alpha_m = \beta t_r^{-\delta} \quad (2.17)$$

Pequenas variações nos valores de  $\delta$  [–] foram observadas, demonstrando ser independente do tamanho das partículas ou agregados do solo. Por outro lado,  $\beta$  [–] diminuiu drasticamente com o aumento do tamanho das partículas ou agregados do solo.

Portanto é possível verificar a dependência de  $\alpha_m$  com a escala do problema, pois algum grau de não equilíbrio sempre estará presente durante o transporte em um meio naturalmente heterogêneo e este grau de não equilíbrio será controlado por novas heterogeneidades de forma continuada com o aumento do domínio de transporte (van Genuchten et al., 2009).

## 2.3 Sorção: Modelos de Equilíbrio e Não Equilíbrio Químico

O transporte do urânio, assim como qualquer outro constituinte reativo, é bastante afetado pelos fenômenos de sorção. Nos modelos de equilíbrio químico assume-se que a taxa de mudança na concentração devido à sorção é muito maior que a mudança atribuída a qualquer outra causa, e a velocidade do escoamento

sendo lenta permite que o equilíbrio seja alcançado (Fetter, 1999). Portanto, se o processo de sorção, comparado à velocidade do fluxo da água, é rápido, o equilíbrio entre a fase sólida (solo) e o soluto é alcançado, podendo ser descrito através de uma isoterma de equilíbrio. Essas isotermas podem ser classificadas como linear e não lineares.

Para a isoterma linear (equação 2.18), a mais simples de todas e bastante apropriada para baixas concentrações do soluto, sua inclinação é comumente conhecida como coeficiente de partição -  $K_d$ . Por definição o  $K_d$  é a razão entre a quantidade de um determinado soluto adsorvida por unidade de massa de solo e a quantidade de soluto remanescente na solução. Desta forma, é um parâmetro importante para a estimativa do transporte de qualquer soluto ao longo da zona vadosa e da zona saturada, pois permite a simplificação da modelagem matemática, a partir do agrupamento dos fenômenos de sorção em um único valor.

$$S = K_d C \quad (2.18)$$

onde  $S$  é a sorção [ $MM^{-1}$ ],  $K_d$  o coeficiente de partição [ $L^3M^{-1}$ ] e  $C$  a concentração do soluto [ $ML^{-3}$ ].

Brown et al. (2002), Sheppard et al. (2009), COPPE (2006, 2008, 2012), Naveira-Cotta et al. (2012), Mishra et al. (2011), Elango et al. (2012) e Maity et al. (2012), determinaram e/ou utilizaram o  $K_d$  em estudos de transporte de urânio no solo, sendo que os valores típicos encontrados apresentaram grande variabilidade em função do tipo de solo e do pH, conforme previsto pela (EPA, 1999a). Segundo os dados apresentados por Thibault et al. (1990), os valores de  $K_d$  para o urânio nos diferentes tipos de solo são: areia 35  $mL/g$ , silte 15  $mL/g$ , argila 1.600  $mL/g$  e matéria orgânica 410  $mL/g$ . Baseando-se apenas no pH, a EPA (1999b) estimou os valores para o  $K_d$  conforme apresentado na Tabela 2.1.

Embora simples, existem duas limitações para o modelo linear de sorção segundo Fetter (1999): a primeira é que ela não limita a quantidade de soluto que pode ser sorvida pelo solo; e a outra, é que uma quantidade insuficiente de dados pode levar a uma aproximação equivocada, já que o fenômeno de sorção é tipicamente não linear (Fetter, 1999), dependendo também da competição entre as espécies presentes

Tabela 2.1: Valores do  $K_d$  do urânio baseados no pH.

| pH | $K_d$ (mL/g) |                 |
|----|--------------|-----------------|
|    | Mínimo       | Máximo          |
| 3  | <1           | 32              |
| 4  | 0,4          | 5.000           |
| 5  | 25           | 160.000         |
| 6  | 100          | 10 <sup>6</sup> |
| 7  | 63           | 630.000         |
| 8  | 0,4          | 250.000         |
| 9  | <1           | 7.900           |
| 10 | <1           | 5               |

na fase líquida para a sorção no solo (Mallants et al., 2011).

Diferentes modelos de isotermas não lineares foram desenvolvidos no passado, entretanto, os dois modelos mais amplamente utilizados são os de Freundlich (equação 2.19) e Langmuir (equação 2.20):

$$S = K_f C^N \quad (2.19)$$

$$S = \frac{K_L b_L C}{1 + K_L C} \quad (2.20)$$

onde  $N$  [-] e  $K_f$  [ $L^{3N} M^{-N}$ ] são coeficientes empíricos da equação de Freundlich.  $K_L$  é o coeficiente da equação de Langmuir [ $L^3 M^{-1}$ ] e  $b_L$  indica a máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida [ $MM^{-1}$ ] (Fernandes et al., 2013).

Da mesma forma que a isoterma linear, o modelo da isoterma de Freundlich também não apresenta um limite superior para a sorção, portanto os seus valores não devem ser extrapolados além dos dados observados (Fetter, 1999).

Por outro lado, a isoterma de Langmuir foi desenvolvida baseada nos conceitos de que uma superfície sólida apresenta uma capacidade finita de sorção, muito embora seus valores não devam também ser extrapolados (Fetter, 1999).

Baseando-se na EPA (1999a), existem cinco métodos para a determinação do

$K_d$ , sendo que estes podem ser utilizados para a determinação das isotermas de sorção, quais sejam: método de batelada, método de batelada in-situ, método de coluna, método de modelagem de campo e o método do  $K_{oc}$ , sendo este último apropriado para solutos orgânicos.

O método de batelada é o método mais amplamente utilizado. Neste método, uma determinada massa  $M$  [ $M$ ] de solo é colocada em contato com uma solução aquosa de soluto de volume  $V$  [ $L^3$ ] e concentração conhecida  $C_0$  [ $ML^{-3}$ ]. A mistura solo e solução é então agitada até que o equilíbrio seja alcançado. O tempo necessário para tal pode variar de horas até vários dias. Após o equilíbrio, a mistura é centrifugada, filtrada e mede-se a concentração de equilíbrio  $C_{eq}$  [ $ML^{-3}$ ]. Esse experimento é repetido com diferentes concentrações de soluto, a fim de que se possa construir a isoterma de sorção.

A massa adsorvida  $M_a$  [ $M$ ] é calculada a partir da seguinte equação 2.21:

$$M_a = (C_0 - C_{eq})V \quad (2.21)$$

Com o valor da massa adsorvida, calcula-se a sorção  $S$ , conforme a equação 2.22:

$$S = M_a/M \quad (2.22)$$

e plota-se o gráfico da sorção versus a concentração de equilíbrio para a obtenção da isoterma. A partir dos pontos obtidos, verifica-se qual dos modelos de sorção (linear, Freundlich ou Langmuir) é o que melhor reproduz os valores obtidos no experimento e, portanto, o mais adequado.

No método de batelada in-situ, uma amostra de solo saturada é retirada diretamente do aquífero. A fase aquosa é separada do solo e é feita a medida da concentração de equilíbrio. Em seguida é feita a medida da concentração do soluto na fase sólida (EPA, 1999a).

No método de coluna, a solução aquosa contendo uma concentração de soluto conhecida passa através de uma coluna com a amostra de solo, cuja densidade e porosidade são conhecidas, e a concentração do efluente é monitorada em função do tempo. Os dados gerados são plotados em uma curva de distribuição de efluente

(*break through curve* - BTC), obtendo-se assim, tanto a velocidade do soluto, bem como a velocidade da água nos poros do solo. O  $K_d$  é calculado a partir do fator de retardamento  $R$ , que pode ser definido aproximadamente como a razão entre a velocidade da água nos poros e a velocidade do soluto (EPA, 1999a).

O método de modelagem de campo é interativo e as amostras são retiradas dos próprios poços de monitoramento e, a partir desses dados, um modelo de transporte é calibrado. Por outro lado, os parâmetros hidrogeológicos, meteorológicos, o termo fonte, a distância da fonte ao poço e a data exata do evento precisam ser conhecidos.

Mecanismos químicos também levam ao transporte em não equilíbrio. Caso as reações entre o solo e o soluto não sejam instantâneas, um modelo cinético que descreva a taxa em que o soluto é sorvido/dessorvido na superfície é mais apropriado.

O modelo de não equilíbrio químico mais simples considera que a taxa de sorção é função da concentração de soluto remanescente na solução e, uma vez sorvido no sólido, o soluto não pode ser dessorvido. Esta é uma reação irreversível e este processo leva a uma atenuação do soluto (não ao retardamento que, por definição, é reversível) (Fetter, 1999). Uma formulação popular e simples para o modelo de não equilíbrio químico surge quando se assume a cinética de uma reação de primeira ordem linear (Mallants et al., 2011):

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha_k(K_d C - S) \quad (2.23)$$

onde  $\alpha_k$  é um coeficiente cinético de primeira ordem [ $T^{-1}$ ].

Este modelo, também conhecido como modelo de não equilíbrio de um sítio de sorção, não é capaz de prever com exatidão condições de campo e laboratoriais. Logo, o conceito do modelo de um sítio foi estendido ao conceito de dois sítios de sorção. Neste modelo, em uma parte dos sítios ocorrem as reações instantâneas (tipo 1: equilíbrio), enquanto que na outra parte as reações dependem do tempo (tipo 2: cinético). Assumindo a sorção linear, o modelo de transporte de dois sítios é dado por van Genuchten e Wagenet (1989):

$$\frac{\partial(f\rho_b K_d + \theta)C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qC)}{\partial z} - \phi_e \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} = \alpha_k[(1 - f)K_d C - S_k] - \phi_k \quad (2.25)$$

onde  $f$  é a fração de sítios de sorção em equilíbrio [-];  $\phi_e [ML^3T^{-1}]$  e  $\phi_k [MM^{-1}T^{-1}]$  são reações nas fases de equilíbrio e de não equilíbrio, respectivamente, e o índice  $k$  refere-se a cinética (tipo 2) dos sítios de sorção. Quando  $f = 0$ , o modelo de sorção de dois sítios reduz-se a um modelo de um sítio de sorção totalmente cinético (ou seja, quando apenas o tipo 2 está presente). No entanto, se  $f = 1$ , o modelo de dois sítios reduz-se ao modelo de sorção de equilíbrio para as quais somente os sítios de tipo 1 estão presentes.

## 2.4 O Código HYDRUS

O HYDRUS-2D/3D (Simunek e van Genuchten, 2008, Simunek et al., 2011) é um código computacional para simular o escoamento bi e tridimensional de calor e de água em meios variavelmente saturados, além do transporte de solutos. Ele resolve numericamente através de elementos finitos (método de Galerkin) a equação de Richards para escoamentos em meios não saturados, parcialmente saturados e saturados, além das equações de convecção-dispersão para o transporte de soluto e calor, onde são consideradas tanto a condução quanto a convecção, juntamente com a água em movimento. Adicionalmente, a equação para o escoamento de água possui um termo de perda de massa para incorporar a retirada de água do sistema, como, por exemplo, pelas raízes das plantas.

O programa pode simular o transporte através dos modelos de não equilíbrio físico (modelo de dupla porosidade ou dupla permeabilidade com troca de soluto entre as regiões móveis e estagnadas), inclui as provisões para as reações não lineares e de não equilíbrio entre as fases sólida e líquida, reações lineares e de equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, produção de ordem zero, reações de degradação de segunda e primeira ordens, além da possibilidade de modelar solos não uniformes e escoamentos nas direções vertical, horizontal ou inclinada.

Sua aplicabilidade inclui estudos para a estimativa dos parâmetros físicos do solo, conforme discutido no trabalho de Simunek et al. (2012), podendo ser verificado

no trabalho realizado por Nakhaei e Simunek (2013), que utilizaram o HYDRUS-2D/3D para estimar os parâmetros da equação de van Genuchten para solos não saturados, além de parâmetros de condutividade térmica através da solução do problema inverso, a partir dos dados de infiltração e temperaturas observadas durante um ensaio no campo. Diversos autores, entre eles Caldwell et al. (2012), Inoue et al. (2000), Mertens et al. (2006), Vrugt et al. (2008), também utilizaram a modelagem inversa com o HYDRUS para determinar as propriedades hidráulicas de solos.

Adicionalmente, o código é utilizado na avaliação de interações entre aquíferos e corpos d'água, bem como na avaliação de impactos de plumas de contaminação diversas.

## 2.5 Estudos de Modelagem da Migração de Radionuclídeos na URA para Avaliação de Impactos

A COPPE (2006) e Naveira-Cotta et al. (2012) efetuaram o estudo de dispersão de rejeitos radioativos no solo da região da URA onde estão localizadas as células dos *ponds* (tanques para depósito de rejeitos líquidos tratados), com o intuito de avaliar o impacto radiológico ambiental da migração dos contaminantes lá armazenados.

Neste trabalho, foi utilizada a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) para a solução híbrida numérico-analítica das equações de convecção-difusão para a cadeia radioativa do urânio (U-238, U-234, Th-230, Ra-226 e Pb-210) em solos saturados e/ou não saturados finitos. O código, construído na plataforma *Mathematica 5.2* (Wolfram, 2003), empregou a formulação unidimensional transiente utilizando GITT para a solução que, segundo apresentado no estudo, é uma das técnicas recomendadas pela Agência Internacional de Energia Atômica para a avaliação de impactos ambientais em repositórios de rejeitos radioativos.

Foram analisados três modelos, sendo desconsiderada a presença da geomembrana que envolve o *pond* e da camada de argila compactada imediatamente abaixo da geomembrana, a fim de que os estudos fossem mais conservativos para as hipóteses de contaminação.

No primeiro modelo, foi considerada a infiltração vertical no solo residual

abaixo do *pond*, primeiramente de forma simplificada, considerando-se o solo saturado, com a recarga anual estimada através da soma da precipitação média com o volume de rejeito líquido armazenado no local. Em seguida, considerou-se a infiltração em solo residual não saturado, com teor de umidade estimado pelo código HYDRUS-1D (Simůnek et al., 2005). Em ambos os cenários, o domínio de simulação é considerado desde a superfície até atingir o topo rochoso.

O segundo modelo considerou a ausência da camada de solo residual, estando o *pond* posicionado diretamente sobre o aquífero granular horizontal de inclinação suave, permanentemente saturado, limitado pelo topo rochoso, sendo a recarga estimada pelo gradiente hidráulico.

O terceiro modelo conjugou a camada vertical de solo não saturado imediatamente abaixo do *pond* e o aquífero granular horizontal (suposto permanentemente saturado), tendo as condições de recargas vertical e horizontal dadas, respectivamente, pelo balanço hídrico e pelo gradiente hidráulico e condutividade hidráulica da camada. Neste modelo existe uma região de mistura onde a infiltração vertical e o aquífero se comunicam, modelado a partir de uma profundidade de penetração.

Esses três modelos foram avaliados variando-se a saturação e a espessura das camadas do solo residual e do aquífero logo abaixo do *pond*, levando a oito casos distintos para a avaliação de quatro cenários de quantificação de dose:

- Cenário Operacional - CEN0, onde supõe-se que a água é retirada do aquífero exatamente abaixo do aterro para a ingestão. Considerando somente precipitação (sem evapotranspiração), a dose máxima encontra-se em torno de 4.000 anos, com valor de  $0,28 \text{ mSv/ano}$ , inferior ao limite adotado de  $1 \text{ mSv/ano}$ ;
- Cenário de Lixiviação - CEN1, que corresponde ao uso de água contaminada decorrente da lixiviação dos rejeitos dispostos após migração dos radionuclídeos através do solo não saturado e aquífero. Considerando somente a precipitação, o valor da dose máxima é em torno de  $0,07 \text{ mSv/ano}$ , bem inferior ao limite de  $1 \text{ mSv/ano}$ ;
- Cenário de Intrusão - Moradia - CEN2, onde supõe-se a instalação de pequena propriedade rural com construção de residência no local. A dose total decai

rapidamente do seu valor inicial de  $1,42 \text{ mSv/ano}$ , mas um período de controle institucional se faz necessário para evitar a intrusão humana ao depósito de rejeitos, uma vez que o valor da dose é superior ao limite de  $1 \text{ mSv/ano}$  nos anos iniciais após o fechamento do depósito;

- Cenário de Intrusão - Construção de Rodovia - CEN3, o depósito é acessado e o rejeito é trazido para a superfície. O valor da dose total é menor que  $0,016 \text{ mSv/ano}$  em todo o tempo, inferior ao limite de  $1 \text{ mSv/ano}$ .

Um novo estudo foi feito pela COPPE em 2008 (COPPE, 2008), desta vez para investigar a migração dos radionuclídeos urânio (U), rádio (Ra), tório (Th) e chumbo (Pb) das pilhas de minério lixiviado e estéril da URA. Neste trabalho foram feitas as estimativas do termo-fonte (inventário radiológico das pilhas de minério lixiviado e rocha estéril) e a simulação do escoamento e transporte na pilha de minério lixiviado seguido da diluição na pré-bacia, infiltração no solo vertical abaixo da pré-bacia e mistura da infiltração vertical na zona vadosa com o aquífero granular, migrando ao longo do aquífero até o Riacho das Vacas.

Novamente a técnica GITT foi empregada para a solução das equações de Richards na infiltração vertical e de transporte de radionuclídeos no solo não saturado, por meio do modelo de não equilíbrio físico também construído na plataforma *Mathematica* (Wolfram, 2003). Os parâmetros utilizados no modelo foram obtidos por ensaios de batelada e de coluna, medidas experimentais dos poços e, na falta destes, dados de literatura.

As premissas para a concepção do modelo para a análise da migração dos contaminantes radioativos a partir da infiltração pluvial nas pilhas de minério lixiviado foram as seguintes:

- A última lavagem das pilhas (a terceira) no pátio da usina estabelece as condições iniciais dos contaminantes dissolvidos.
- A drenagem da pilha é feita a partir dos drenos de fundo, onde os vales originais funcionam como o caminho natural das águas infiltradas em conjunção com a característica drenante do estéril rochoso empregado em sua construção.

- O termo-fonte para a contaminação por radionuclídeos da cadeia do urânio provém da percolação das águas pluviais (balanço hídrico por meio do código HYDRUS 1D (Simunek et al., 2005)), através da pilha de minério lixiviado, ocorrendo os processos de dessorção e dissolução de contaminantes, aumentando as concentrações até a base da pilha e, a seguir, a diluição desse efluente ao encontrar o restante das águas percoladas através das camadas de estéril, que também são captadas na pré-bacia.
- A partir da pré-bacia ocorre a infiltração vertical em zona não saturada (solo de transição), até o encontro com o aquífero granular sobre o topo rochoso, em solo de rocha alterada. Após a aplicação do modelo de mistura da infiltração vertical com o aquífero granular, ocorre a migração no sentido do gradiente hidráulico (horizontal) até o Riacho das Vacas, conforme o modelo adotado na análise dos *ponds*.

A partir do modelo foram avaliados cinco casos, sendo que o último avaliou as incertezas das condições iniciais dos outros radionuclídeos que não o urânio. O caso 1 fez uso do balanço hídrico e da hipótese conservativa de modelo de equilíbrio físico para o transporte apenas no minério lixiviado, ou seja, a hipótese de não se ter caminhos preferenciais para a migração do contaminante na pilha, mas levou em conta os caminhos preferenciais nas camadas vertical e horizontal de solo.

A situação de equilíbrio físico para as três camadas, minério lixiviado, solo de transição e aquífero granular foi feita no caso 2, visando analisar a importância de se considerar os caminhos preferenciais na simulação da migração dos contaminantes ao longo do aquífero. O caso 3 difere do caso 1 apenas pela infiltração considerada, já que o primeiro caso considerou o balanço hídrico da região enquanto que o terceiro considera a precipitação anual menos o *runoff* de 20%. O caso 4 analisa a importância dos modelos com ou sem caminhos preferenciais, como no caso 2, com os dados referentes ao caso 3.

No caso 5, que foi uma variante do caso 2, utilizou-se, como condição inicial para a simulação, o valor médio de concentração do Ra para a terceira água de lavagem de pilha de lixiviação disponibilizado no documento de licenciamento da

unidade, diferentemente dos casos de 1 a 4 que consideraram todos os radionuclídeos com concentração inicial nula, com exceção do urânio.

Como resultado, foi observado que os modelos que assumiram apenas o equilíbrio físico (casos 2 e 4) têm um atraso significativo na chegada da frente de contaminação se comparado aos casos 3 e 4 que consideraram caminhos preferenciais. O caso 1 apresentou concentração máxima de urânio,  $34,6 \text{ Bq/L}$ , em cerca de 4.000 anos enquanto que o caso 3 a máxima de urânio foi  $33,4 \text{ Bq/L}$ , em cerca de 2.900 anos. Já no caso 2 a máxima concentração de urânio foi  $24,3 \text{ Bq/L}$ , no tempo de 5.700 anos e no caso 4,  $22,9 \text{ Bq/L}$  para um tempo de 4.200 anos. No caso 5 constatou-se a importância de serem inseridos os valores iniciais para os outros radionuclídeos da cadeia de decaimento do urânio, pois o decaimento do rádio em chumbo na faixa de tempo considerada na análise promoveu atividades ainda maiores do chumbo, ultrapassando, em um dado momento, a atividade do urânio.

Em 2012, a COPPE estudou o transporte de material radioativo na plataforma da usina da URA, com o objetivo de avaliar o impacto radiológico advindo das atividades lá desenvolvidas. Para a análise, estimaram o termo fonte, estudaram as características da hidrogeologia, pedologia, hidrologia e propriedades físicas do solo e do aquífero granular.

A partir desses dados, foi criado um modelo bidimensional que vai desde o final do pátio de lixiviação, passando pelos tanques de armazenamento de licor, baseado nas informações obtidas através dos poços de monitoração, de sondagens geotécnicas e de níveis de água na subsuperfície. O declive médio considerado para o contorno da plataforma foi de dois por cento (2%) e a inclinação (*slope*) aumentando gradativamente para fora dessa área.

As simulações de fluxo de água de subsuperfície e transporte de cloreto e urânio foram feitas por meio do código HYDRUS-2D/3D (Simunek et al., 2011), baseadas na equação geral de Richards para o fluxo e na equação de advecção-dispersão para o transporte do soluto em um meio variavelmente saturado bidimensional.

Utilizando o modelo de equilíbrio no transporte dos solutos na região, verificou-se que o cloreto move-se relativamente rápido para fora da área de plataforma, tendo a maior parte dele se deslocado para fora do domínio da simulação num período de

15 anos, restando ainda uma porção no solo da região imediatamente abaixo dos tanques. Já o transporte do urânio, utilizando a condição de equilíbrio, mostrou um comportamento contrário ao do cloreto, movendo-se muito lentamente na região, permanecendo na zona não saturada abaixo dos tanques, com pouco movimento em direção à zona do aquífero granular.

Em seguida, foi simulada a condição de não equilíbrio, predizendo tanto as concentrações móveis quanto as estagnadas, nas regiões com líquido nos macroporos ou sistema de fraturas na subsuperfície que possuam fluxo preferencial. Na simulação com o modelo de não equilíbrio, observou-se maior transporte de urânio para fora da área abaixo dos tanques se comparado ao modelo de equilíbrio, contudo, uma parte significativa do urânio também permaneceu na zona não saturada abaixo dos tanques.

# Capítulo 3

## Formulação do Problema

### 3.1 Problema Físico

Sabe-se que na mineração e no beneficiamento do urânio, o meio ambiente pode ser impactado de diferentes formas. No solo, o processo de lixiviação em pilhas e o armazenamento de soluções contendo urânio representam as principais vias para a dispersão de radionuclídeos.

A área da plataforma da URA abriga diferentes tanques devidamente impermeabilizados com geomembranas de PEAD, onde são armazenadas diferentes soluções entre as quais o licor de urânio. Contudo, a perda de estanqueidade nessas geomembranas pode levar à liberação de material radioativo no solo, causando impactos imediatos ou não, que dependem, dentre outros, das características do local e da magnitude do termo fonte.

Nesse sentido, a avaliação de cenários de contaminação torna-se uma ferramenta essencial no processo de licenciamento, atuando tanto na previsão de impactos, bem como na implantação de medidas mitigadoras e de remediação. Portanto, o problema aqui tratado consiste no estudo, em médio prazo, do transporte do urânio no solo da plataforma da URA, a partir de um vazamento hipotético do tanque de armazenamento do licor oriundo da primeira lavagem do minério.

O vazamento tem origem na ruptura da geomembrana no fundo do tanque "A", estando este ponto submetido a uma pressão de 400 *cm* de líquido, que é a altura alcançada pelo licor no tanque. A ruptura possui 7,5 *m* de extensão e estima-se uma

taxa de infiltração de 10 *cm/dia*.

Considerou-se um modelo bidimensional, a partir de um corte transversal na área da plataforma. No sentido horizontal este corte tem início no pátio de lixiviação, passando pelos tanques "A" e "B", conforme indicado na Figura 3.1, seguindo de forma aproximada a direção do fluxo de água do aquífero indicado tanto pelo estudo hidrogeológico da unidade, como também pelo estudo elaborado pela COPPE (2012). No sentido vertical foi considerado o perfil de solo até alcançar o aquífero fissural.

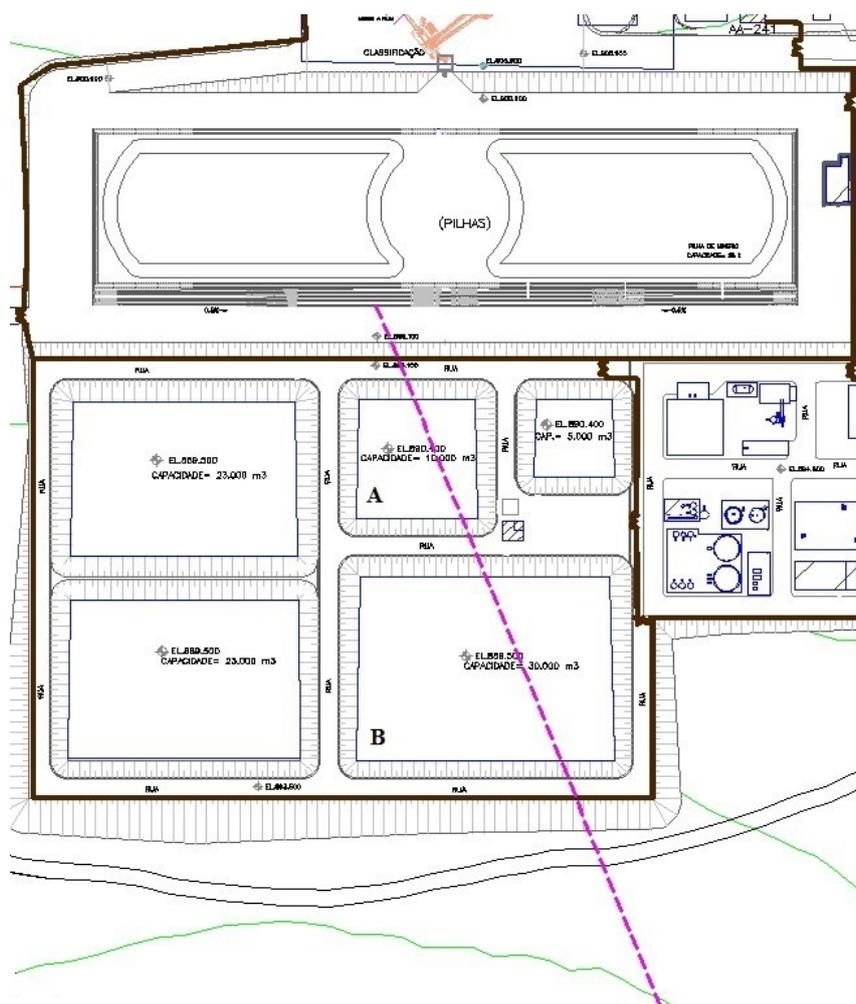


Figura 3.1: Vista superior da plataforma com a ilustração do corte realizado para a modelagem.

De acordo com a orientação do corte da Figura 3.1, as dimensões utilizadas no contorno da área da plataforma são apresentadas na Figura 3.2. O fundo do tanque

"A" mede 46 m, tendo a parte superior 61 m. O fundo do tanque "B" mede 71 m e sua parte superior possui 88 m de comprimento, enquanto que as profundidades são 4,70 m e 5,60 m, respectivamente. A lateral esquerda do contorno possui 29 m de altura e a lateral direita 17 m. Já a parte inferior do contorno possui, ao longo da direção vertical, 320 m de comprimento.

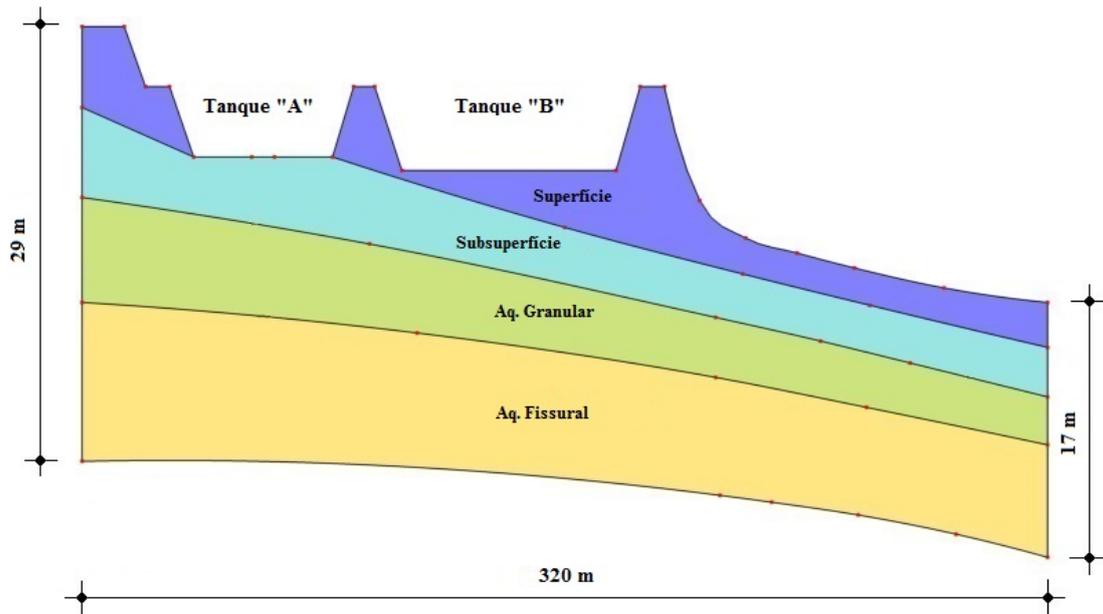


Figura 3.2: Corte da plataforma com as dimensões externas.

Foi considerado um declive médio do terreno de 2 graus e este terreno, conforme os estudos de licenciamento do empreendimento, apresenta em seu perfil vertical quatro estratos de solo sobrepostos, quais sejam: solo coluvionar na superfície, solo de transição na subsuperfície, aquífero granular e aquífero fissural. Destaca-se que a espessura das camadas de solo baseia-se nas informações dos poços de monitoramento, além das sondagens geotécnicas e níveis de água na subsuperfície, quando disponíveis (COPPE, 2012).

Adicionalmente, para a construção do modelo, foram levados em consideração os seguintes aspectos:

- o solo da plataforma é um meio isotrópico;
- a superfície do perfil encontra-se sujeita às variações climáticas de precipitação

e de evaporação;

- existe a possibilidade de *runoff*, caso a precipitação tenha intensidade maior que a capacidade de infiltração no solo (no caso do cálculo da taxa de recarga do aquífero);
- os tanques são impermeabilizados por uma geomembrana de PEAD e depois do acidente o tanque é reparado e não há mais infiltração sob ele;
- não existe vegetação na área da plataforma;
- foi usado o modelo de dupla porosidade para o transporte;
- o vazamento do tanque de licor (termo fonte) terá duração de 120 dias;
- será avaliado o transporte por um período de 30 anos.

## 3.2 Características do local

Nesta seção serão apresentadas as características geológicas da área do empreendimento. Todo o conteúdo baseia-se nas informações contidas nos estudos de licenciamento elaborados para implantação e funcionamento da unidade, ou seja, em documentos tais como o Estudo Hidrogeológico elaborado pela GEOSERVICE (2004) e o Estudo de Impacto Ambiental - EIA (PLANARQ, 1997), que contém, dentre outros, o detalhamento referente ao meio físico. Estas informações são fundamentais para a melhor visão e compreensão da área em estudo.

### 3.2.1 Aspectos geotécnicos

Segundo os dados apresentados no EIA (PLANARQ, 1997), a estrutura geológica da região é composta basicamente por rochas metamórficas de origem vulcano-sedimentar, albitos, migmatitos e outras rochas granitóides às quais estão associadas as mineralizações de urânio da Província Uranífera Lagoa Real. Observa-se na área do empreendimento a ocorrência de três domínios geológicos-geotécnicos próprios:

- o domínio associado aos depósitos de cobertura detrítico-residuais, onde predominam areias ou areias argilosas, englobando proporções variáveis de argila e silte, e localmente nas partes basais ou próximo às encostas, podendo ocorrer fragmentos de rocha;
- o domínio associado aos terrenos graníticos-gnaissicos do Complexo Lagoa Real, com litologia representada por granitóides e alcali-gnaisses. A ação do intemperismo sobre os diferentes litotipos deste domínio promoveu o desenvolvimento de um perfil de alteração típico, onde são individualizados os horizontes correspondentes aos solos residuais (e transportados) e ao maciço rochoso gnáissico;
- o domínio associado aos depósitos aluvionares, formando terraços ou aluviões que se estendem ao longo das drenagens, lagoas e planícies de inundação que cortam a área. Sua composição é predominantemente arenosa com proporções variáveis de silte, argila e matéria orgânica, podendo ser encontrados na base, horizontes cascalhosos.

Associados a esses domínios geológicos estão os domínios hidrogeológicos, ou sistemas de aquíferos, quais sejam: o Domínio A, associado às coberturas detríticas; o Domínio B, associado às rochas granito-gnáissicas e migmatíticas do Complexo Lagoa Real; e o Domínio C, associado aos terrenos alúvio-coluvionares.

Quanto à porosidade, esses três domínios podem ser separados em dois grupos:

- Aquífero granular: aquífero no qual a água subterrânea percola por entre os poros do material sedimentar (porosidade primária). Os domínios A e C são aquíferos granulares.
- Aquífero fissural: aquífero no qual a água percola através das fraturas, falhas, foliação ou fissuras da rocha (porosidade secundária). O domínio B representa um aquífero fissural.

## **Domínio A - Coberturas Dentríticas**

Este domínio hidrogeológico ocupa, dentro dos limites da área do empreendimento, uma área de 25,6  $km^2$  (27,1% da superfície estudada). Possui geometria tabular, aproximadamente horizontal, podendo atingir espessuras superiores a 50 metros. Devido à ausência de investigações geológicas, hidrogeológicas ou geotécnicas neste domínio, não há informações sobre a espessura média da camada ou medições de nível d'água.

A recarga deste aquífero se dá através da infiltração de parte da água da chuva e a descarga, pela infiltração da água nele contida nos aquíferos sotopostos, pela evapotranspiração e pela descarga nos rios da área (fluxo de base).

Os valores médios dos parâmetros hidrodinâmicos deste aquífero foram estimados através de ensaios laboratoriais, cujos resultados obtidos foram os seguintes: condutividade hidráulica igual a  $1,75 \times 10^{-6} m/s$ , estimado com base em litologias semelhantes; porosidade total igual a 29,28% e porosidade efetiva igual a 3,13% (ensaios realizados em solos do tipo latossolo e podzólico, predominantes no domínio A).

## **Domínio B - Complexo Lagoa Real**

É o principal sistema hidrogeológico, pois ocorre em grande parte da área do empreendimento. Geralmente encontra-se coberto por uma camada de solo ou de rocha intemperizada. Este domínio foi subdividido em dois domínios distintos: o B1, formado pelas rochas gnáissicas, e o B2, relacionado às intrusivas plutônicas.

- O Domínio B1:

São rochas foliadas de medianamente a muito fraturadas, principalmente quando próximo à superfície. Este domínio hidrogeológico prevalece dentro da área de estudo ocupando, em subsuperfície, uma área estimada de 62,93  $km^2$  (66,6% da subsuperfície estudada). As rochas deste domínio estão encobertas por uma camada de sedimentos coluviais e aluviais (domínio C). A espessura das rochas deste domínio é indeterminada, e estimada em centenas de metros. Sondagens de exploração mine-

ral, na área da cava, indicam a presença dos gnaisses até a cota 700 metros, a mais de 150 metros de profundidade.

Os valores dos parâmetros hidrodinâmicos do aquífero foram extraídos dos testes de aquífero, obtendo: condutividade hidráulica igual a  $1,56 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ , transmissividade igual a  $9,95 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  e coeficiente de armazenamento  $1,5 \times 10^{-3}$  (IPT apud PLANARQ, 1983).

A recarga deste sistema aquífero se dá pela infiltração de parte da água da chuva e a descarga pela evapotranspiração e pela descarga deste nas drenagens da área. Possui caráter fissural e anisotrópico. O fluxo das águas subterrâneas nesta unidade depende da conexão, densidade, extensão e aberturas das estruturas geológicas.

- Domínio B2:

É constituído pelas rochas ígneas graníticas do Complexo Lagoa Real. Essas rochas estão geralmente pouco foliadas e pouco a medianamente fraturadas. Este domínio hidrogeológico ocupa, na subsuperfície, uma área estimada de  $21,57 \text{ km}^2$  (33,4% da subsuperfície estudada). As rochas deste domínio estão encobertas por uma camada de sedimentos coluviais e aluviais (domínio C) e estão distribuídas principalmente a noroeste, a nordeste e ao centro da área do empreendimento. A espessura das rochas deste domínio é indeterminada e estimada em centenas de metros.

Os valores dos parâmetros hidrodinâmicos do aquífero foram extraídos dos testes de aquífero, obtendo: condutividade hidráulica igual a  $7,04 \times 10^{-7} \text{ m/s}$  e transmissividade igual a  $3,28 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ .

O fluxo das águas subterrâneas se dá das áreas de maior potencial hidráulico para as áreas de menor potencial hidráulico, segundo as direções preferenciais de fluxo NE e NW. A recarga deste sistema se dá através da infiltração de parte da precipitação e a descarga pela evapotranspiração, pelo fluxo de base e também pela extração de água subterrânea em poços (tubulares) de abastecimento, que representa um tipo de descarga artificial.

## Domínio C - Coluviões e Aluviões

Constituído pelo solo de alteração das rochas do Complexo Lagoa Real, que se distribuem por toda a área (exceto na porção a oeste, onde ocorre o domínio A) e pelos aluviões que se distribuem nas calhas dos rios, principalmente dos riachos Fundo, Engenho, Vacas e Mangabeira.

Tem o formato de uma camada irregular, que recobre as rochas do Complexo Lagoa Real, exceto nas áreas de afloramento destas, e nas áreas de afloramento do domínio A. Ocupa uma área de aproximadamente  $68,0 \text{ km}^2$  (72,0% da área superficial), possuindo espessura média de  $6,9 \text{ m}$  sendo que a espessura máxima observada foi de  $24 \text{ m}$ .

Os valores médios dos parâmetros hidrodinâmicos deste aquífero foram obtidos através de ensaios in-situ e ex-situ. Os valores médios obtidos são: condutividade hidráulica igual  $1,76 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ , porosidade total igual a 28,45% e porosidade efetiva igual a 5,23%.

A recarga se dá pela infiltração de parte das águas pluviais e pela infiltração das águas fluviais nas épocas de cheia. Também há a contribuição pela água dos outros aquíferos, que fluem para os rios devido ao fluxo de base. A descarga, da mesma maneira que nos outros aquíferos, se dá através da evapotranspiração, pela infiltração da água nos aquíferos subjacentes e pelo fluxo de base e pela descarga artificial, através da extração de água por poços rasos e cacimbas.

### 3.2.2 Solos

Os solos na área do empreendimento apresentam poucas variações devido à relativa uniformidade do material de origem, do clima, do relevo e, conseqüentemente, da ação biológica. Destacam-se as seguintes classes de solo: Latossolo Vermelho Amarelo, Podzólico Vermelho Amarelo, Podzólico Acinzentado, Cambissolos e Solos Hidromórficos.

O latossolo vermelho amarelo compreende solos profundos ou muito profundos, textura muito argilosa, argilosa e média, saturação de bases baixa a extremamente baixa tendo percentagens entre 2 a 45% na maioria dos solos. Apresentam hori-

zonte A<sup>1</sup> normalmente moderados (20 a 30 *cm*) e horizonte B<sup>2</sup> de cores amarelo-avermelhado a vermelho amarelado.

Já o podzólico vermelho amarelo compreende solos com horizonte B textural<sup>3</sup> (Bt) não hidromórficos. Possuem perfis bem diferenciados, usualmente com transições claras ou abruptas do horizonte A para o B, sendo pouco frequente a transição gradual. São normalmente profundos, tendo sequência de horizontes A, Bt e C. Apresentam horizonte A normalmente moderados (20 a 40 *cm*), de textura arenosa, média e argilosa; horizonte B espesso (1 a 2 *m*) e de caráter textural, com textura argilosa a média e cores vermelho amarelado a amarelo-avermelhado.

O solo podzólico acinzentado compreende solos com horizonte Bt, não hidromórficos de coloração acinzentado, argila de atividade baixa, geralmente com textura no horizonte A e argilosa no horizonte Bt.

Os cambissolos são solos de textura média, argilosa ou muito argilosa, rasos a moderadamente profundos. O horizonte A é normalmente moderado, de espessura entre 10 e 25 *cm*, e cor amarelo-avermelhado a vermelho amarelado. O horizonte B é pouco espesso a espesso (30 a 80 *cm*), textural, e segue-se um horizonte C<sup>4</sup> de alteração de rochas graníticas e gnáissicas.

Os solos hidromórficos compreendem solos minerais, hidromórficos, cuja característica é a presença o horizonte glei<sup>5</sup>, de cor cinzenta, à no máximo 50 *cm* da superfície. Na região do empreendimento são medianamente profundos, mal a muito mal drenados, que ocorrem nas calhas dos principais cursos d'água da área. São desenvolvidos a partir de sedimentos recentes.

---

<sup>1</sup>Camada de solo mineral superficial adjacente à camada orgânica.

<sup>2</sup>Camada de solo mineral subjacente ao horizonte A.

<sup>3</sup>O horizonte B textural é um horizonte mineral subsuperficial com textura franco arenosa ou mais fina, onde houve incremento de argila (Embrapa, 2006).

<sup>4</sup>Camada mineral com material não consolidado.

<sup>5</sup>Segundo a Embrapa (2006), o horizonte glei é um horizonte mineral subsuperficial ou eventualmente superficial, com espessura em torno de 15 *cm* ou mais, caracterizado por redução de ferro e a prevalência de seu estado reduzido, no todo ou em parte, devido principalmente à água estagnada.

### 3.2.3 Clima

A Unidade de Concentrado de Urânio está localizada na região semiárida nordestina, caracterizada pelo clima seco e quente (verões quentes e invernos frescos a quentes) com estação chuvosa concentrada no verão e no outono, sendo a estação seca no inverno, apresentando umidade do ar média anual de 69%.

Nota-se que, normalmente, o ano hidrológico na região começa em novembro e o período seco de cada ano se estende desde maio até outubro. Neste contexto destaca-se a importância do período chuvoso, já que a infiltração direta de água de chuvas no solo, facilitada pela presença da topografia plana, é a principal forma de recarga do sistema de aquíferos apresentados anteriormente.

A partir da série histórica dos dados de monitoração coletados na estação meteorológica existente na URA, verifica-se que as médias de temperaturas máxima e mínima oscilam entre  $27^{\circ}C$  e  $17^{\circ}C$ , com picos de máximo próximos a  $38^{\circ}C$  e de mínimos em torno de  $11^{\circ}C$ . Desses valores, as máximas temperaturas têm ocorrido sempre no período de primavera-verão, entre os meses de outubro a abril, coincidindo praticamente com o período chuvoso. Por outro lado, as temperaturas mínimas ocorrem no inverno, nos meses entre junho a agosto, no período de seca.

## 3.3 Modelagem do Problema

O transporte do urânio e de qualquer outra substância através do solo é governado por equações que regem o movimento do fluido (solução líquida presente no solo) e a transferência de massa entre a fase líquida (substâncias dissolvidas presentes) e a fase sólida (partículas de solo). A combinação dessas equações fornece os subsídios para a modelagem dos fenômenos de transporte nas zonas saturadas e não saturadas do solo.

As simulações do fluxo de água usando o HYDRUS-2D/3D baseiam-se na equação geral de Richards para sistemas bidimensionais, apresentada pela equação 3.1:

$$\frac{\partial\theta(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ K K_{ij}^A \left( \frac{\partial h}{\partial x_j} + 1 \right) \right] - \phi(h); i, j = 1, 2 \quad (3.1)$$

conforme mencionado anteriormente,  $\theta$  é o teor de umidade volumétrica [ $L^3L^{-3}$ ];  $x_i$  representa as coordenadas espaciais ( $i = 1, 2$ ) [ $L$ ];  $h$  é a carga de pressão hidráulica [ $L$ ];  $\phi$  o termo de geração ou perda de massa [ $L^3L^{-3}T^{-1}$ ];  $K_{ij}^A$  representa os componentes do tensor de condutividade hidráulica [ $-$ ] e  $K$  é a função da condutividade hidráulica não saturada [ $LT^{-1}$ ] dada pela equação 3.2:

$$K(h, x, y) = K_s(x, y)K_r(h, x, y) \quad (3.2)$$

sendo  $K_r$  a condutividade hidráulica relativa ( $0 \ll K_r \ll 1$ ) [ $-$ ] e  $K_s$  a condutividade hidráulica saturada [ $LT^{-1}$ ].

Esta equação diferencial governa o movimento da água no solo em saturações variadas. Considerando-se o meio (solo) como isotrópico, o tensor de condutividade hidráulica torna-se diagonal e os termos  $K_{xx}$  e  $K_{yy}$  no sistema bidimensional tornam-se iguais a condutividade hidráulica não saturada (Simůnek et al., 2011).

Em escoamentos na zona vadosa, tanto a condutividade hidráulica,  $K$ , como o teor de umidade volumétrica,  $\theta$ , são função da carga de pressão hidráulica,  $h$ . Logo, verifica-se que esta equação apresenta um caráter fortemente não linear e, dependendo da natureza do problema, métodos analíticos ou numéricos podem ser utilizados, porém poucas soluções analíticas podem ser geradas (Mallants et al., 2011).

Para os parâmetros  $K$  e  $\theta$ , as expressões mais comumente utilizadas são as de van Genuchten (1980):

$$\theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (3.3)$$

$$K(S_e) = K_s S_e^l \left[ 1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \quad (3.4)$$

onde  $\theta_r$  e  $\theta_s$  são, respectivamente, os teores de umidade volumétrica residual e saturada;  $\alpha$  [ $L^{-1}$ ],  $n$  [ $-$ ],  $m$  [ $-$ ] e  $l$  [ $-$ ] são parâmetros empíricos (de forma) das curvas de retenção e de condutividade (van Genuchten, 1980), sendo  $m = 1 - 1/n$

e  $n > 1$ . O valor do parâmetro conectividade dos poros  $l$  é fixado em 0,5 (van Genuchten, 1980).  $S_e$  é a saturação efetiva [ $L^3L^{-3}$ ] e é definida como:

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3.5)$$

Já o transporte de solutos através do solo é função do escoamento da água em sua matriz porosa, do gradiente de concentração e das características químicas do soluto em interação com os componentes sólidos da matriz (Batalha, 2011), sendo o transporte bidimensional de substâncias não voláteis descrito pela seguinte equação de advecção-dispersão (ADE):

$$\frac{\partial(\theta RC)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}(\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \frac{\partial(q_i C)}{\partial x_i}; i, j = 1, 2 \quad (3.6)$$

onde  $C$  [ $ML^{-3}$ ] representa a concentração do soluto (urânio);  $q_i$  é o fluxo de água [ $LT^{-1}$ ];  $D_{ij}$  é o tensor de dispersão [ $L^2T^{-1}$ ] e  $R$  é o fator de retardamento [-], dado pela equação 2.7.

O tensor de dispersão é descrito em termos das dispersividades longitudinal ( $D_L$ ) e transversal ( $D_T$ ), de acordo com a equação 3.7 (Bear, 1972), onde a dispersividade longitudinal é função da escala, ou seja, quanto maior a distância percorrida pelo soluto, maior será a  $D_L$ , sendo ela da ordem de dez vezes a dispersividade transversal.

$$D_{ij} = D_T \frac{|q|}{\theta} \delta_{ij} + \frac{(D_L + D_T)}{\theta} \frac{q_j q_i}{|q|} + D_0 \xi \delta_{ij} \quad (3.7)$$

conforme mencionado,  $D_0$  é o coeficiente de difusão molecular do soluto em água [ $L^2T^{-1}$ ];  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker ( $\delta_{ij} = 1$ , se  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$ , se  $i \neq j$ ) e  $\xi$  é o fator de tortuosidade para meio poroso [-], dado pelo modelo de Millington e Quirk (1961) (Simůnek et al., 2005):

$$\xi(\theta) = \frac{\theta^{7/3}}{\theta_s^2} \quad (3.8)$$

De forma simplificada, a sorção  $S$ , termo presente no fator de retardamento  $R$  (equação 2.7), é o resultado dos processos de adsorção, sorção química, troca catiônica e exclusão aniônica (Fetter, 1999). Neste trabalho, obteve-se a medida da

sorção do urânio experimentalmente (ensaio de batelada), através da determinação da quantidade de urânio retida no solo da plataforma pelos processos acima mencionados, sendo esta quantidade função, dentre outros, da concentração do urânio.

Devido às características dos macroporos e fraturas tanto do solo como dos aquíferos da região, onde certamente ocorre a formação de fluxos preferenciais na subsuperfície (COPPE, 2012), será analisado o modelo de não equilíbrio físico também conhecido como o modelo de dupla porosidade água móvel-imóvel (MIM), que envolve a troca de soluto entre as regiões móveis (*mo*) e estagnadas (*im*) do fluido. O modelo é essencialmente o mesmo discutido na seção 2.2, entretanto, agora para sistemas bidimensionais.

Para isoterma linear de sorção, este modelo de transporte é descrito conforme o proposto no trabalho de van Genuchten e Wierenga (1976), que em um sistema bidimensional assume a seguinte forma (Gärdenäs et al., 2006):

$$\frac{\partial \theta_{mo} C_{mo}}{\partial t} + \frac{\partial f \rho_b S_{mo}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \theta_{mo} D_{ij} \frac{\partial C_{mo}}{\partial x_j} \right) \frac{\partial q_i C_{mo}}{x_i} - \phi_{mo} - \Gamma_s \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} + \frac{\partial (1-f) \rho_b S_{im}}{\partial t} = -\phi_{im} + \Gamma_s \quad (3.10)$$

onde  $C_{mo}$  e  $C_{im}$  representam, respectivamente, a concentração do líquido nos macroporos (água móvel) e na matriz (água imóvel) [ $ML^{-3}$ ];  $S_{mo}$  e  $S_{im}$  representam, respectivamente, a sorção nas regiões móveis e estagnadas [ $MM^{-1}$ ];  $f$  define as frações dos sítios de sorção em contato a água móvel [-];  $\phi_{mo}$  e  $\phi_{im}$  os termos de geração ou perda de massa nas regiões móveis e estagnadas [ $L^3 L^{-3} T^{-1}$ ] e  $\Gamma_s$  a taxa de transferência de massa entre as duas regiões [ $ML^{-3} T^{-1}$ ], proporcional à diferença de concentração entre a água móvel e a água imóvel da seguinte forma:

$$\Gamma_s = \omega_s (C_{mo} - C_{im}) \quad (3.11)$$

$$\omega_s = \theta_{im} \alpha_m \quad (3.12)$$

onde  $\omega_s$  é um coeficiente de taxa contendo tanto o teor de umidade volumétrica imóvel [ $L^3 L^{-3}$ ] quanto o coeficiente de transferência de massa  $\alpha_m$  [ $T^{-1}$ ]. Vale destacar

que  $f$ , juntamente com  $\theta_{im}$ , determinam, principalmente, o tempo de chegada do pico de concentração do soluto e  $\alpha_m$  a amplitude do mesmo (COPPE, 2012) e, no modelo MIM,  $\theta_{im}$  é constante (Gärdenäs et al., 2006).

### 3.4 Condições de contorno e iniciais do problema

Para a solução do problema da plataforma é necessário, ainda, definir as condições de contorno e iniciais para as equações de fluxo e transporte ora apresentadas. A modelagem será aplicada a seção transversal mostrada na Figura 3.3. Esta Figura apresenta não só o modelo da plataforma e suas respectivas condições de contorno, como também a malha adotada, cujo espaçamento foi de 70 cm. A esta malha, foi aplicado um refinamento na região do tanque "A", na seção destinada ao vazamento e na interface entre o solo de subsuperfície e o aquífero granular, com espaçamento de 35 cm.

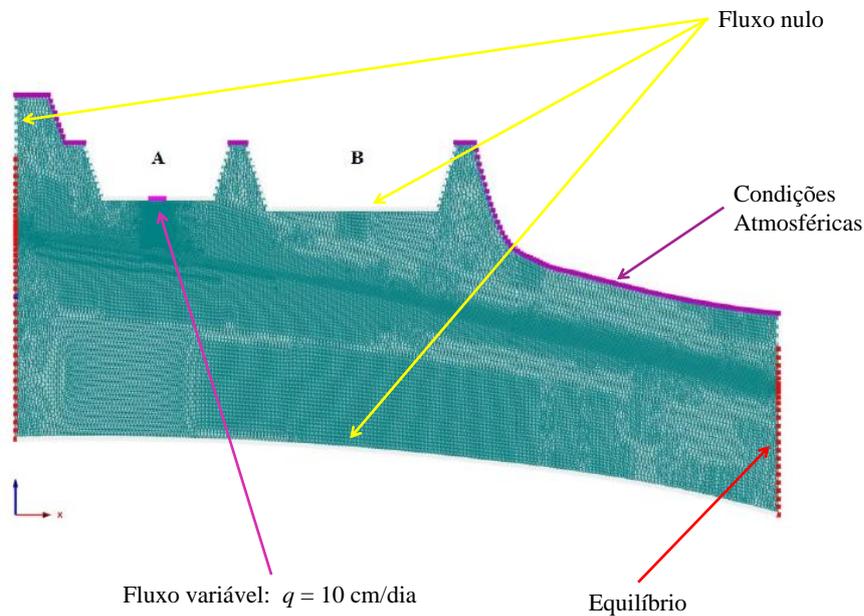


Figura 3.3: Condição de contorno para o fluxo de água.

Baseando-se nas características do local, foi definida a condição de fluxo nulo (*No Flux*), ou seja,  $q = 0 \text{ cm/dia}$ , tanto nas paredes e no fundo dos tanques,

uma vez que os tanques são impermeabilizados com geomembrana de PEAD, bem como no contorno inferior do modelo, pois as rochas encontradas nos estratos mais profundos são de natureza cristalina, constituída basicamente por granitos e gnaisses que apresentam condições para baixas vazões, com características aquíferas muitas vezes insignificantes (domínio B) (GEOSERVICE, 2004). Vale ressaltar, ainda, que o fluxo nulo na região abaixo dos tanques vem do fato de a impermeabilização dos mesmos ser dotada de um sistema de detecção rápida (DDR) que não permite a migração para a subsuperfície.

Adicionalmente, nas laterais superiores esquerda e direita, na região que compreende a parte superior da zona vadosa, também foi considerada a condição de fluxo nulo.

O contorno superior está sujeito às condições atmosféricas, logo foi considerada a condição de fluxo constante. A estimativa deste fluxo baseia-se nos dados meteorológicos diários, tais como precipitação, temperaturas máxima e mínima, considerando-se, ainda, a existência de uma região com plantas, onde ocorre o fenômeno de retirada de água do solo pelas raízes e sua respectiva perda por transpiração, sendo detalhada na seção 3.6.

Para as laterais foi admitida a carga de pressão hidráulica constante (*Constant Head*) em equilíbrio com o ponto nodal mais profundo, cujo valor é  $h = 1.300 \text{ cm}$  na lateral direita do contorno. Foi adotado este valor uma vez que, baseando-se no estudo prévio realizado pela COPPE (2012), o nível da água encontrava-se localizado  $4 \text{ m}$  abaixo dos tanques, acompanhando a topografia do terreno. Para chegar a essa conclusão, a COPPE, em sua modelagem, considerou que o nível da zona saturada estava a uma profundidade de  $10 \text{ m}$  no contorno lateral esquerdo e a  $7 \text{ m}$  no contorno lateral direito, de acordo com as observações e as medidas realizadas nos poços de monitoramento a montante e a jusante, próximos da área em estudo.

Cálculos preliminares foram realizados pela COPPE (2012) com o objetivo de estimar a área efetiva de vazamento a partir da ruptura da geomembrana que reveste o tanque. Nestes cálculos foram avaliados o transporte de líquido e soluto a partir de um rasgo com  $15 \text{ cm}$ , sujeito a uma pressão de  $400 \text{ cm}$  de líquido. Verificaram que a área lateral efetiva afetada pela infiltração deste líquido ficava em torno de 50

$m^2$ , com uma taxa de infiltração de  $10\text{ cm/dia}$  em toda área molhada, admitindo, portanto, um termo fonte de  $7,5\text{ m} \times 7,5\text{ m}$ . Deste modo, para a realização deste estudo, foi destinada uma seção de  $7,5\text{ m}$  de comprimento na região central do tanque "A" para a simulação do vazamento. Nela também será aplicada a condição de fluxo variável (*Variable Flux 2*) para a infiltração do licor a uma taxa de  $10\text{ cm/dia}$ , durante um período de 120 dias.

Contudo, para a obtenção da taxa de infiltração em longo prazo no terreno, resultado este que será utilizado como condição inicial (em termos de  $h$ ) para a simulação dos casos de transporte de soluto, num primeiro momento considerou-se o fluxo nesta seção igual a  $0\text{ cm/dia}$ , reproduzindo, então, a condição do tanque ainda sem a ruptura para a obtenção da infiltração em longo prazo no terreno.

Como condição de contorno para a equação de transporte, apenas na região destinada à simulação do vazamento foi considerada a concentração de urânio do licor. Foram consideradas as condições de contorno do terceiro tipo (van Genuchten e Parker, 1984) para todo o contorno diferente da condição de Neumann, conforme indicado na Figura 3.4.

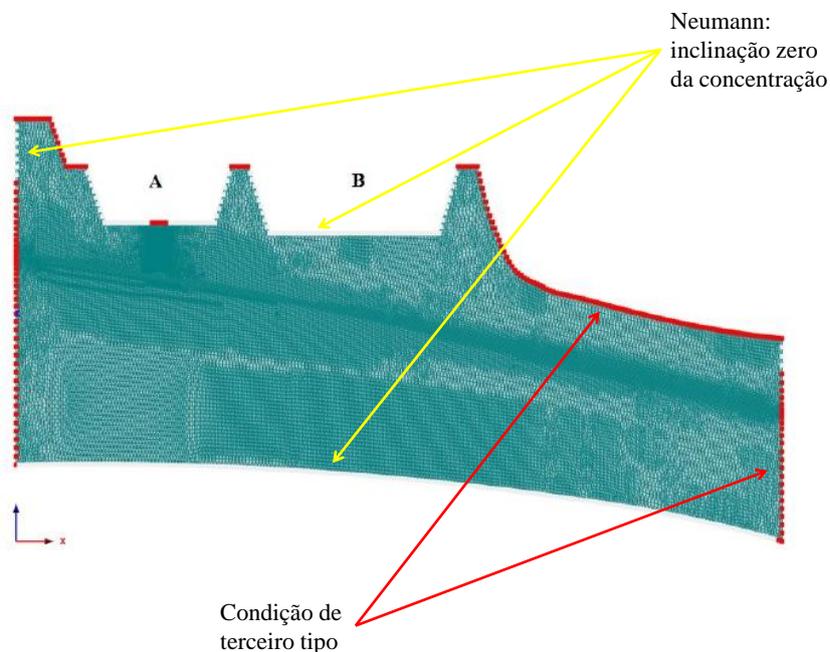


Figura 3.4: Condição de contorno para a solução da equação de transporte.

A condição inicial para a solução da equação de fluxo e cálculo da infiltração de água no terreno é dada em carga de pressão hidráulica,  $h$ , conforme apresentado na Figura 3.5. Deste modo, admitiu-se que a água subterrânea acompanha a topografia do terreno, apresentando um declive linear da esquerda para a direita com inclinação (*slope*) de  $2^\circ$ . Considerou-se  $h$  em equilíbrio com o ponto nodal mais profundo, cujo valor é  $h = 1.300 \text{ cm}$ , da mesma forma que na condição de contorno das laterais.

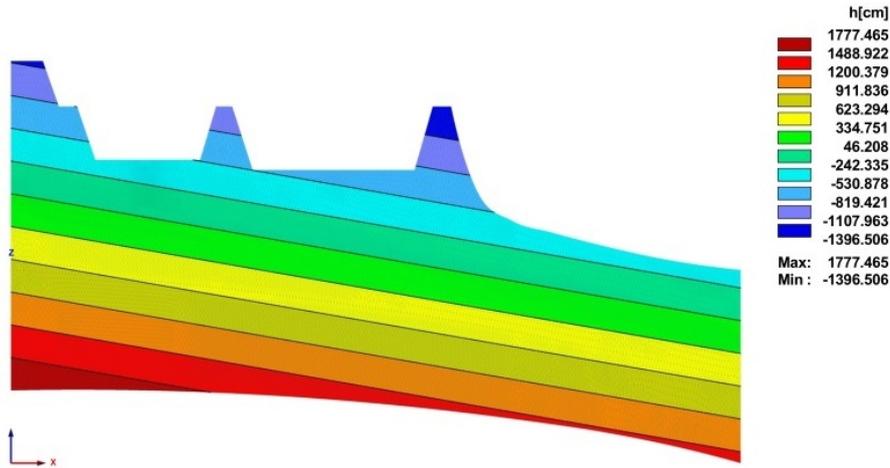


Figura 3.5: Condição inicial, dada em termos de carga de pressão hidráulica ( $h$ ), para a solução do problema de fluxo de água.

### 3.5 Parâmetros Utilizados na Modelagem

Para a modelagem e a avaliação da área da plataforma, é necessário conhecer as propriedades físicas, hidráulicas e de transporte das camadas que formam o perfil do solo em questão.

De acordo com os estudos de licenciamento (GEOSERVICE, 2004, PLANARQ, 1997), este perfil é composto por quatro estratos sobrepostos, sendo a camada superior formada pelo solo coluvionar, seguidos por um solo de transição na subsuperfície e pelos aquíferos granular e fissural.

Para a caracterizar e obter as propriedades hidráulicas dos solos de superfície e subsuperfície, a COPPE (2012) realizou diversas campanhas de amostragem, que consistiram basicamente na coleta de amostras deformadas e não deformadas

de solo em diferentes profundidades, tanto na área ao redor dos tanques da plataforma como também durante a perfuração dos novos poços de monitoramento. As propriedades das camadas superiores (superfície e subsuperfície) basearam-se em medidas de distribuição de partículas, e os ensaios foram realizados de acordo com os procedimentos prescritos pela ABNT, tais como as normas NBR 7181/1984 e NBR 6508/1982. Com os resultados da análise granulométrica foi possível obter, através da rede neural (Schaap et al., 2001) também existente no HYDRUS-2D/3D, a estimativa dos parâmetros  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $\alpha$  e  $n$ . A condutividade hidráulica saturada  $K_s$  foi ajustada por meio de medidas em amostras indeformadas. E, para a estimativa dos parâmetros dos aquíferos, foram utilizadas as informações dos estudos prévios realizados na URA, tais como o EIA e o Estudo Hidrogeológico.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os valores dos parâmetros obtidos pela COPPE (2012) a partir dos experimentos realizados e das informações levantadas sobre o local. Estes mesmos valores foram utilizados no modelo ora em estudo.

Tabela 3.1: Parâmetros hidráulicos do modelo (COPPE, 2012).

| Horizonte     | $\theta_r$<br>( $cm^3/cm^3$ ) | $\theta_s$<br>( $cm^3/cm^3$ ) | $\alpha$<br>( $cm^{-1}$ ) | $n$<br>(-) | $K_s$<br>( $cm/dia$ ) | $l$<br>(-) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------|-----------------------|------------|
| Superfície    | 0,067                         | 0,392                         | 0,0250                    | 1,33       | 12,6                  | 0,5        |
| Subsuperfície | 0,042                         | 0,386                         | 0,0325                    | 1,41       | 41,9                  | 0,5        |
| Aq. Granular  | 0,038                         | 0,284                         | 0,0400                    | 1,55       | 36,4                  | 0,5        |
| Aq. Fissural  | 0,100                         | 0,200                         | 0,0100                    | 1,50       | 12,0                  | 0,5        |

Vale ressaltar que os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 3.2 se aplicam às simulações do modelo de não equilíbrio físico (dupla porosidade). Os valores de  $D_L$ ,  $D_T$  e  $D_0$  foram assumidos como válidos para o sítio;  $\theta_{im}$ ,  $f$  e  $\alpha_m$  foram ajustados de acordo com os dados de monitoração do local e  $\rho_b$  foi obtido experimentalmente (COPPE, 2012).

Tabela 3.2: Alguns dos parâmetros físico-químicos e de transporte utilizados no modelo em condição de não equilíbrio físico. Os parâmetros de sorção foram obtidos experimentalmente e são apresentados na seção 4.3.

| Horizonte     | $\rho_b$<br>( $g/cm^3$ ) | $D_L$<br>( $cm$ ) | $D_T$<br>( $cm$ ) | $D_0$<br>( $cm^2/dia$ ) | $\theta_{im}$<br>( $-$ ) | $f$<br>( $-$ ) | $\alpha_m$<br>( $dia^{-1}$ ) |
|---------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------|----------------|------------------------------|
| Superfície    | 1,295                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0,100                    | 0,06           | 0,0008                       |
| Subsuperfície | 1,427                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0,100                    | 0,06           | 0,0008                       |
| Aq. Granular  | 1,450                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0,100                    | 0,06           | 0,0008                       |
| Aq. Fissural  | 1,500                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0,100                    | 0,06           | 0,0008                       |

### 3.6 Cálculo da Recarga do Sistema de Aquíferos

Conforme mencionado nas características do local, a principal forma de recarga do sistema de aquíferos na área da URA se dá pela infiltração da água das chuvas na época de primavera-verão. Desta forma, para a estimativa da taxa de recarga do sistema de aquíferos em longo prazo é feita uma modelagem utilizando o código HYDRUS-1D (Simunek et al., 2005).

Baseado na amostragem do local, o modelo físico adotado para o cálculo consiste de um perfil de solo com 7 m de profundidade, sendo a porção inicial formada por uma camada de cobertura orgânica com espessura de 60 cm. Adicionalmente, adotou-se a presença da vegetação natural e a retirada de água pelas raízes das plantas.

Considera-se que nesta profundidade (7 m) não mais haverá a influência dos fenômenos de evapotranspiração e retirada de água pelas raízes das plantas, sendo, deste modo, o fluxo acumulado no fundo do perfil o correspondente à taxa de recarga do aquífero em longo prazo.

As propriedades hidráulicas das camadas foram estimadas através da rede neural (Schaap et al., 2001) existente no próprio HYDRUS-1D, a partir da distribuição granulométrica das amostras S1 (solo superficial) e S6 (5 m de profundidade) realizadas pela COPPE (2012). As propriedades obtidas são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Propriedades hidráulicas do perfil de solo.

| Camada         | $\theta_r$<br>( $cm^3/cm^3$ ) | $\theta_s$<br>( $cm^3/cm^3$ ) | $\alpha$<br>( $cm^{-1}$ ) | $n$<br>(-) | $K_s$<br>( $cm/dia$ ) | $l$<br>(-) |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------|-----------------------|------------|
| 1 (00 - 60cm)  | 0,067                         | 0,392                         | 0,025                     | 1,330      | 12,60                 | 0,5        |
| 2 (60 - 700cm) | 0,029                         | 0,431                         | 0,010                     | 1,546      | 77,07                 | 0,5        |

O modelo para o cálculo da taxa de recarga no perfil de solo da URA é caracterizado como um escoamento de água unidimensional em meio poroso com saturação variada e é descrito pela Equação de Richards para sistemas unidimensionais (equação 2.1). Neste caso, tanto para o cálculo de  $\theta$  quanto de  $K$  foram adotadas as equações de van Genuchten (1980) (equações 3.4 e 3.3). Já o termo  $\phi$ , que representa a retirada de água pelas raízes devido à transpiração pela vegetação, foi calculado a partir da equação de Feddes (COPPE, 2012):

$$\phi(h) = \lambda(z)a_r(h)T_p \quad (3.13)$$

sendo  $\lambda(z)$  a função de distribuição das raízes no solo [-], que neste trabalho foi considerada linear, variando entre 0 (zero), no fundo da região de raízes, e 1 (um), no topo (superfície do solo);  $T_p$  indica a taxa de transpiração potencial [ $L^3L^{-3}T^{-1}$ ] e  $a_r(h)$  uma função-resposta ao estresse imposto às plantas devido à falta ou ao excesso de água [-], ou seja, considera a redução de retirada de água pelas raízes devido ao estresse por falta de água em períodos de seca, sendo que o seu valor está compreendido no intervalo entre 0 (zero) e 1 (um) (Feddes et al., 1978).

Para o cálculo da taxa de recarga usando as equações 2.1 e 3.13 são necessários os valores de precipitação e evapotranspiração potencial diários. Os valores de evapotranspiração potencial foram calculados a partir da equação de Hargreaves (Hargreaves e Allen, 2003), utilizando-se a latitude ( $13^{\circ}51'S$ ) e os dados históricos da estação meteorológica da URA (temperaturas máxima e mínima diárias) entre os anos de 2003 e 2012. Na ausência de alguns dados da estação da URA, em função da proximidade do local, foram utilizados os dados da estação meteorológica de Caetitê, obtidos na página do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia).

Na condição de contorno superior foram adotadas as condições atmosféricas, com possibilidade de *runoff* (escoamento superficial). Já na condição de contorno inferior foi considerada a drenagem livre.

Para a estimativa de retirada de água pelas raízes das plantas, tanto a altura média das plantas como a profundidade das raízes foi considerada 150 *cm*, sendo  $\lambda(z)$  uma função linear decrescente alcançando a profundidade de 150 *cm* e o índice de área foliar (LAI - *leaf area index*) igual a 3. Este índice pode ser definido como sendo a área foliar produzida por unidade de área plantada e, a título de comparação, Costa et al. (2009) cita em seu trabalho que o índice de área foliar para a Caatinga é abaixo de 4  $m^2/m^2$ .

Como condição inicial foi adotada a carga de pressão hidráulica  $h = -200$  *cm*, em todo o perfil.

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o problema da plataforma, detalhado no Capítulo 3. As simulações utilizaram tanto o HYDRUS 1-D, para a obtenção da taxa de recarga do aquífero, como também o HYDRUS-2D/3D, para o problema de transporte de traçador e de urânio em longo prazo.

Primeiramente são mostrados os resultados do cálculo de recarga do aquífero, função direta das características e propriedades do solo, da vegetação e da meteorologia local, que juntas são responsáveis pelos fenômenos de evapotranspiração e de retirada de água pelas raízes das plantas.

Em seguida são detalhados os procedimentos experimentais e os resultados obtidos nos ensaios para a determinação das isothermas de sorção. Em seguida é avaliado o transporte de solutos: um elemento traçador em equilíbrio físico e o urânio, tanto em equilíbrio físico bem como em não equilíbrio físico, além da análise de sensibilidade para a fração dos sítios de sorção em contato com a água em movimento  $f$  e para o coeficiente de transferência de massa entre as regiões móveis e estagnadas do fluido  $\alpha_m$ .

### 4.1 Recarga do Sistema de Aquíferos

A Figura 4.1 apresenta os dados referentes aos registros de pluviometria da estação meteorológica da URA, no período de 2003 a 2012. Estes dados apontam para uma média de precipitação anual em torno de 740 *mm*.

Nota-se neste gráfico as características climáticas do local, destacando-se nitidamente as estações seca e chuvosa, cuja precipitação poucas vezes ultrapassa o valor de 100 *mm* diários. Adicionalmente é possível verificar que nos últimos anos houve uma diminuição na quantidade de chuva, o que afeta diretamente não só na taxa de recarga, como o transporte do urânio na área da plataforma.

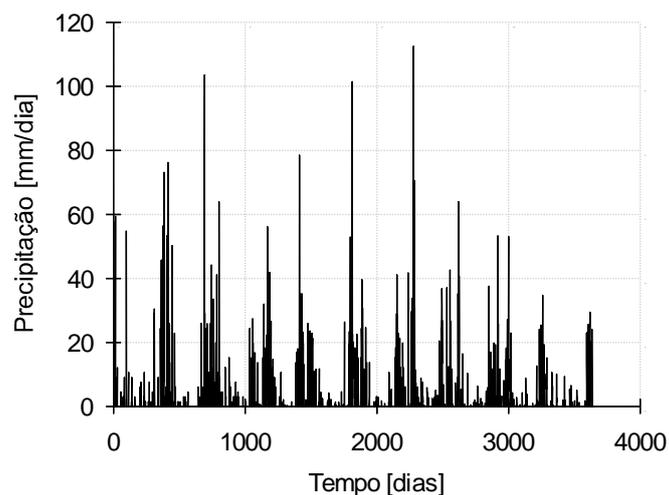


Figura 4.1: Precipitação para o período entre os anos de 2003 e 2012.

A Figura 4.2 refere-se à evapotranspiração potencial diária local, baseada na equação de Hargreaves (Hargreaves e Allen, 2003).

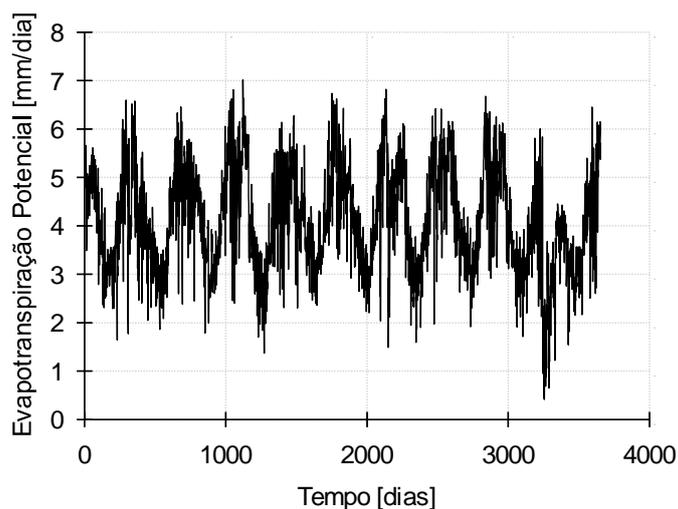


Figura 4.2: Evapotranspiração potencial para o período entre os anos de 2003 e 2012.

Os valores de evapotranspiração, conforme mencionado no Capítulo 3, participam da equação do fluxo de água por meio do termo  $\phi$  (equação 2.1), que é a estimativa de retirada de água pelas raízes das plantas devido à transpiração, sendo ele calculado através da equação 3.13. Os parâmetros da equação de Feddes utilizados na modelagem são apresentados na Figura 4.3. Ressalta-se que estes valores foram ajustados empiricamente para que a estimativa da taxa de recarga não divergisse dos valores mencionados na literatura para o sítio.

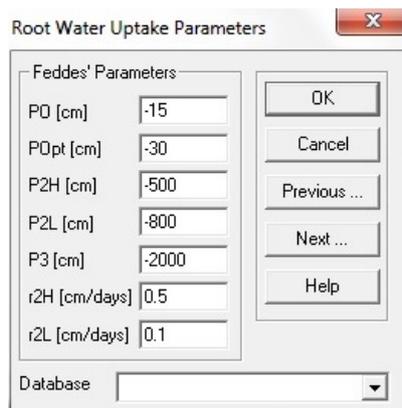


Figura 4.3: Parâmetros utilizados para a estimativa da retirada de água pelas raízes das plantas pela equação de Feddes.

A Figura 4.4 apresenta a evapotranspiração atual, ou seja, inclui a retirada de água pelas raízes das plantas no período que vai de 2003 a 2012. A inclusão da vegetação, além de modificar toda a dinâmica da água no solo imposta pela presença das raízes, atua também na quantidade de água disponível para evaporação, interferindo nos valores da taxa de recarga do aquífero. Verifica-se que, ao se efetuar os cálculos desconsiderando a presença da vegetação, a taxa de recarga do aquífero aumenta significativamente, o que não corresponde à realidade do local.

Desta forma, para o cálculo da taxa de recarga, além de ter sido considerada vegetação no local, ampliou-se o intervalo de tempo da simulação para 20 anos, repetindo-se a série original, que compreendeu o período entre os anos de 2003 e 2012, com o objetivo de possibilitar a avaliação da recarga independentemente das condições iniciais aplicadas, de modo que fosse alcançado um regime permanente de infiltração.

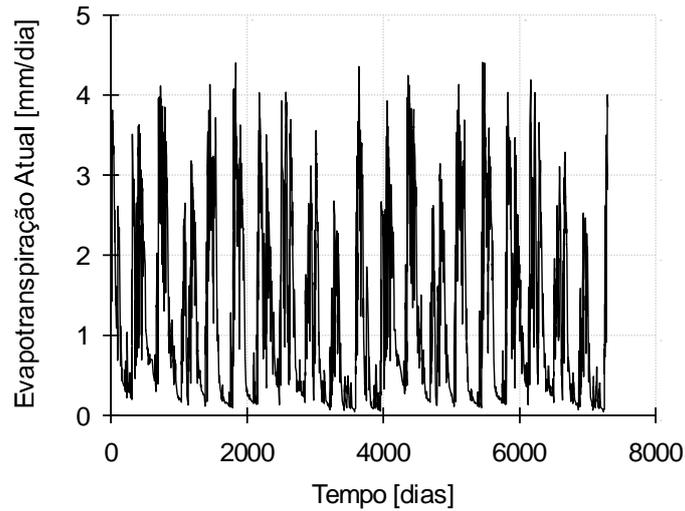


Figura 4.4: Evapotranspiração atual.

Para o período de vinte anos, o total de água que passa pelo fundo do perfil, na profundidade de  $7\text{ m}$ , é mostrado na Figura 4.5. Nota-se que, inicialmente, o perfil de solo se encontrava bastante úmido. Este fato deve-se a adoção da condição inicial de  $h = -200\text{ cm}$ , tendo sido contornado pelo longo período de simulação, o que possibilitou verificar um regime tipicamente permanente após o tempo  $t = 2000\text{ dias}$ .

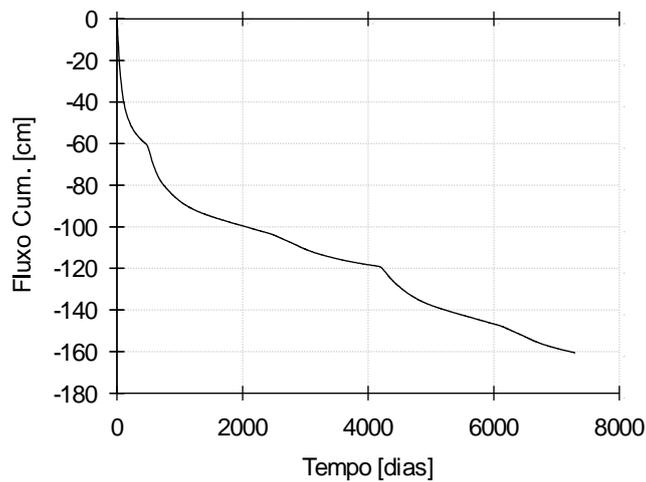


Figura 4.5: Fluxo de água cumulativo durante 20 anos.

Logo, desconsiderando-se a porção inicial do gráfico, a inclinação da curva fornece a taxa de recarga média do aquífero. O valor obtido foi de  $0,01215\text{ cm}/\text{dia}$ , ou

seja,  $45,35 \text{ mm/ano}$ , valor este entre o estimado por Azevedo (2006, apud COPPE, 2012), que foi  $40 \text{ mm/ano}$ , e o encontrado pela COPPE (2012), que foi de  $65,0 \text{ mm/ano}$ . Embora tenha sido utilizado o mesmo modelo que a COPPE (2012), vale destacar que a diferença encontrada nos valores da taxa de infiltração, deve-se não só ao incremento de dois anos mais secos na simulação, mas deve-se, principalmente, aos valores dos parâmetros de retirada de água pelas raízes que foram adotados no modelo.

Sendo assim, em função da proximidade com os valores dos trabalhos mencionados anteriormente, admitiu-se a taxa de recarga de  $0,01215 \text{ cm/dia}$  como o fluxo na condição de contorno superior do modelo para o transporte na área da plataforma.

## 4.2 Infiltração em longo prazo

Para a solução do problema de plataforma, inicialmente é necessário que as condições de escoamento de água nas camadas do solo tenham alcançado o regime permanente. Desta forma, foi realizada a simulação considerando apenas o fluxo correspondente à taxa de recarga do aquífero na região onde o solo está exposto às condições atmosféricas. Com as condições iniciais e de contorno impostas, observou-se que a infiltração da água no terreno alcançou o regime permanente após 17 anos. A figura 4.6 apresenta a infiltração de água em longo prazo no terreno.

Com a adoção destas condições, o nível do lençol freático ficou um pouco mais baixo na região dos tanques e, de certa forma, aproximou-se das medidas de N.E. (nível estático - em metros) do poço de monitoramento localizado entre as bacias, próximo ao local do corte realizado para este estudo. Este poço se encontrava seco a uma profundidade de aproximadamente  $11 \text{ m}$  a partir da superfície do solo, na última campanha de amostragem.

Esta condição de infiltração no terreno após 20 anos foi utilizada como condição inicial para a solução do problema de transporte de soluto, começando com a ruptura da geomembrana.

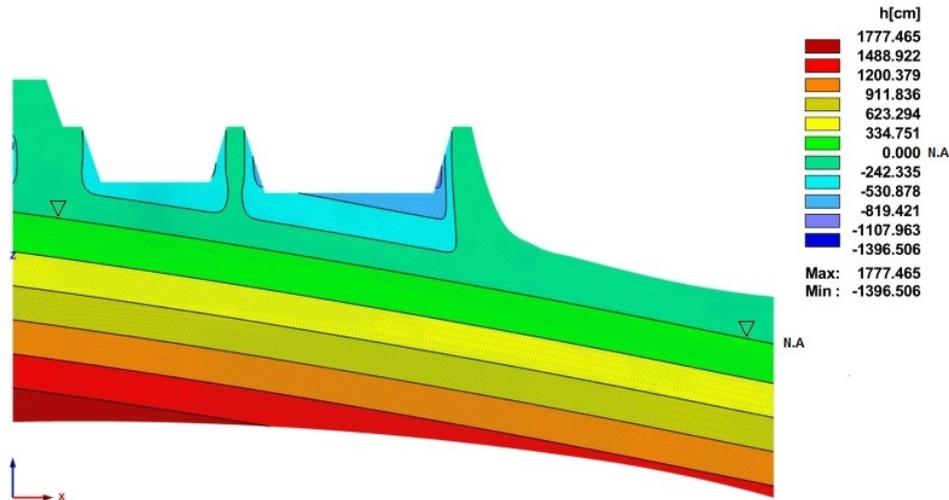


Figura 4.6: Infiltração de água no terreno após 20 anos.

### 4.3 Determinação das isotermas de sorção

Diversos estudos apontam que a mobilidade do urânio pode variar drasticamente de acordo com o tipo de solo e as propriedades físico-químicas do meio (EPA, 1999a, Maity et al., 2012). Os experimentos realizados com um padrão de urânio não reproduzem as condições existentes no campo (Fernandes et al., 2013). Portanto, de modo a reproduzir na modelagem computacional as condições geoquímicas da área da plataforma, no caso hipotético de vazamento nos tanques de armazenamento de licor, os ensaios para a determinação das isotermas de sorção foram realizados com dois valores de pH distintos.

O ensaio realizado em pH igual a 2 objetivou reproduzir o comportamento da sorção do urânio proveniente do licor, no solo imediatamente abaixo dos tanques. Por outro lado, o ensaio em pH igual a 4 foi realizado com o intuito de não só refletir as condições físico-químicas existentes na água de um poço de monitoramento localizado dentro da área da plataforma, como também de representar o comportamento da sorção nas camadas mais profundas do solo, uma vez que ao entrar em contato com a água subterrânea, o licor sofrerá diluição e, por conseguinte, uma elevação no valor do pH.

Sendo assim, esta seção apresenta as características da amostra de solo representativa da região e do licor de urânio oriundo dos tanques de processo, ambos

utilizados nos ensaios, bem como os procedimentos experimentais executados para a determinação do coeficiente de partição do urânio, além dos resultados obtidos.

### 4.3.1 A amostra de solo

O preparo e as análises das amostras para a determinação dos principais parâmetros utilizados nesta modelagem foram realizados pela COPPE. Através dos resultados foi possível obter tanto a classificação dos solos bem como a estimativa de parâmetros físicos e de transporte.

Para a determinação das isotermas foi utilizada a amostra de solo S6, coletada em uma profundidade de 5 m na área adjacente a um dos tanques. Segundo os ensaios realizados, a amostra apresentava um teor de umidade de 0,71% e distribuição granulométrica conforme apresentada na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Distribuição granulométrica da amostra de solo S6 (%).

| Argila | Silte | Areia |       |        |
|--------|-------|-------|-------|--------|
|        |       | Fina  | Média | Grossa |
| 2      | 52    | 20    | 15    | 11     |

Avaliando-se os resultados de granulometria segundo o diagrama triangular de Feret, é possível verificar que se trata de um solo silte arenoso. Segundo Thibault et al. (1990), para o solo de textura arenosa, no caso de uma isoterma linear, o valor médio para o  $K_d$  é da ordem de 35 mL/g, sendo que os experimentos indicaram uma faixa de valores mínimos e máximos variando entre 0,03 a 2.200 mL/g. Por outro lado, para os solos médios os valores mínimos e máximos variam entre 0,2 e 4.500 mL/g, tendo como média o valor igual a 15 mL/g.

### 4.3.2 O licor de urânio

O processo para a formação do licor de urânio tem início logo após a etapa de britagem do minério. Dentro do misturador, o minério britado recebe ácido sulfúrico concentrado e água, a fim de que ocorra a cura ácida do mesmo. Em seguida, este material é encaminhado para a formação das pilhas de lixiviação.

A área do pátio de lixiviação é impermeabilizada com geomembrana de PEAD e possui uma inclinação de 2%. Durante a montagem das pilhas são instaladas tubulações de onde se derivam mangueiras perfuradas, cujo objetivo é gotejar uma solução de ácido sulfúrico. Este processo é denominado primeira lavagem.

A cura ácida e a solução que percolam a pilha permitem a lixiviação do minério, que consiste basicamente na solubilização do urânio e outras substâncias presentes na superfície do minério britado, dando origem ao licor de urânio.

A inclinação do terreno onde estão montadas as pilhas de lixiviação é suficiente para reter e direcionar o licor para canaletas também revestidas de PEAD. Nessas canaletas, é adicionado floculante ao licor de urânio, para a remoção de impurezas em suspensão, num processo denominado clarificação do licor. O licor clarificado é transferido para a área da plataforma onde se encontram os tanques de processo. A Tabela 4.2 apresenta a concentração das principais substâncias contidas no licor após a primeira lavagem da pilha de minério (INB, 2012).

Tabela 4.2: Concentração aproximada das principais substâncias presentes no licor.

| Concentração ( <i>mg/L</i> ) |        |
|------------------------------|--------|
| Urânio                       | 3.200  |
| Magnésio                     | 1.890  |
| Alumínio                     | 2.710  |
| Cálcio                       | 770    |
| Manganês                     | 200    |
| Ferro                        | 2.086  |
| Bário                        | 8      |
| Silicato                     | 270    |
| Sulfato                      | 49.800 |
| Fósforo                      | 0,1    |
| Sódio                        | 3.090  |
| Potássio                     | 500    |
| Fluoreto                     | <0,2   |
| Cloreto                      | 2.600  |

Após a primeira lavagem, a pilha de minério passa por uma segunda lavagem, desta vez com uma solução diluída de ácido sulfúrico. Já na terceira e última lavagem, a pilha recebe as águas de processo. A solução de urânio recolhida na segunda e na terceira lavagens também é direcionada para a área da plataforma, porém para um tanque diferente do tanque onde o licor oriundo da primeira lavagem fica armazenado.

Pelos dados apresentados na Tabela 4.2, nota-se que o licor é uma solução ácida multi componentes, apresentando pH em torno de 1,5. Notavelmente, o teor elevado de sulfato deve-se à utilização de ácido sulfúrico, tanto no processo de cura como também nas águas de lavagem da pilha. Suas características químicas lhe conferem propriedades capazes de reagir com o solo local de diferentes modos, expondo-o a alterações geoquímicas significativas, tais como alterações na condutividade hidráulica, na porosidade, na dissolução de substâncias etc.

Sendo assim, para assegurar que os valores obtidos neste experimento sejam o mais próximo das condições reais na plataforma, foram efetuadas diferentes diluições do licor, a fim de possibilitar a construção das isotermas de sorção.

### 4.3.3 Realização do experimento

Conforme mencionado no Capítulo 2, os ensaios de batelada são os mais amplamente utilizados devido a sua simplicidade. Neste tipo de ensaio, o solo é colocado em contato com a solução da substância em análise por um período de tempo até alcançar o equilíbrio.

A concentração do analito<sup>1</sup> é medida antes e depois do contato com o solo e a diferença na concentração nesses dois momentos do experimento, ou seja, a diferença entre a concentração inicial e a de equilíbrio é justamente a quantidade que foi adsorvida pelo solo.

Desta forma, para a realização do experimento foram adotados os procedimentos descritos a seguir.

---

<sup>1</sup>Substância em análise.

## Preparo das soluções

Tomando-se o licor como a solução de partida para os ensaios, foram preparadas, através da diluição com água ultra pura (Milli-Q<sup>®</sup>), seis novas soluções de urânio para possibilitar a construção das isotermas: primeiramente fixou-se o valor do pH das soluções em dois, na primeira série de experimentos e, em seguida, em pH igual a quatro, na segunda série de experimentos. O ajuste do pH foi efetuado pela adição de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico, dependendo do caso.

Adicionalmente, com o objetivo de construir a curva de calibração do método analítico, foram preparadas soluções a partir de um padrão de urânio Titrisol, Merk de  $1.000,000 \pm 0,002 \text{ mg/L}$ , através da diluição com água ultra pura, em meio de ácido nítrico  $2,4 \text{ mol/L}$ .

Para a realização do experimento foram utilizados reagentes com alto grau de pureza (P.A.) e vidrarias calibradas.

## Ensaio de batelada

Seguindo o procedimento descrito pela EPA (1992), foram colocados em tubos de polipropileno de  $50 \text{ mL}$  aproximadamente  $1 \text{ g}$  do solo S6 previamente seco. Em seguida foi adicionado, em cada tubo, uma alíquota de  $40 \text{ mL}$  da solução preparada a partir da diluição do licor.

Para garantir uma maior precisão do experimento, todos os ensaios foram realizados em duplicata, em cada uma das diluições da concentração original do licor. Também foram realizados ensaios em branco, ou seja, sem a amostra de solo, a fim de quantificar a adsorção do urânio nas paredes dos tubos. Contudo, diferentemente do apresentado por Fernandes et al. (2013) e pela COPPE (2012), neste experimento, a adsorção do urânio pelas paredes dos tubos mostrou-se insignificante. Portanto, a contribuição das paredes dos tubos foi desprezada na construção das isotermas.

Os tubos contendo o solo e a solução do licor foram agitados durante  $72 \text{ h}$  utilizando-se o agitador rotativo TE-165-E3 TECNAL (Figura 4.7), em temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ), com a velocidade de  $30 \text{ rpm}$ . Este tempo de equilíbrio segue o determinado por Mishra et al. (2011) e Maity et al. (2012) nos estudos para a avaliação da cinética e estimativa do  $K_d$  em um sítio de mineração de urânio,

objetivando a sua utilização em simulações computacionais.



Figura 4.7: Amostras em agitação.

Ao término da agitação, a fase sólida, ou seja, a fração de solo presente no tubo, foi separada da fase líquida por meio de centrifugação (centrífuga FANEM, modelo 206-BL), durante 5 minutos, a uma velocidade de 2.000 *rpm*. A solução resultante foi filtrada com membrana Millipore<sup>®</sup> de diâmetro igual a 0,45  $\mu m$  e submetida aos ensaios para a determinação da concentração de urânio.

### **Determinação da concentração de urânio**

A determinação da concentração de urânio pode ser realizada de diferentes formas. Nos trabalhos realizados pela COPPE (2006, 2008, 2012) foi utilizada a técnica de absorção molecular, utilizando o arsenazo III como o reagente colorimétrico, após uma etapa de pré-concentração, através da evaporação da amostra em chapa de aquecimento. Embora simples, este procedimento possui frequência analítica limitada, pois demanda tempo no preparo das amostras e quanto menor for o teor de urânio presente, maior será o volume de amostra que deve ser evaporado (Santos, 2011).

Já nos trabalhos realizados por Mishra et al. (2011) e Maity et al. (2012), a determinação de urânio foi feita através da voltametria (*adsorptive stripping voltametric system*) utilizando-se o ácido cloroanílico como agente complexante. A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações quantitativas e qualitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente versus potencial, geradas durante a eletrólise desta mesma espécie em uma célula eletroquímica, sendo esta constituída de um eletrodo gotejante de mercúrio (eletrodo de trabalho), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência, também conhecido como eletrodo de calomelano saturado, que é formado por mercúrio metálico em contato com solução saturada de cloreto de mercúrio ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), contendo uma quantidade conhecida de cloreto de potássio (KCl).

Neste trabalho, para a determinação das concentrações, tanto a inicial como a de equilíbrio, foi utilizado o método analítico de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) com espectrômetro Optima 2100 da Perkin Elmer (Figura 4.8).



Figura 4.8: ICP-OES Optima 2100 com amostrador automático AS-93 Plus (Perkin Elmer).

A espectrometria ICP-OES vem sendo utilizada no Brasil desde 1976 (Giné-Rosias, 1998) e, nos últimos anos, muitos estudos na área de ciências do solo tem se aproveitado desta técnica, que se baseia na medida da intensidade de radiação emitida pelo átomo (ou íons) nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagné-

tico, quando este, após ser excitado pelo plasma, retorna ao seu estado fundamental de energia.

O plasma pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e cátions em movimento (Giné-Rosias, 1998). Ele é produzido a partir da passagem do argônio em uma tocha, que encontra-se envolvida por uma bobina de cobre do tipo solenóide conectada a um gerador de radiofrequência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia à 27 MHz.

A ionização do argônio ( $Ar_0 \rightarrow Ar^+ + e^-$ ) é iniciada pela centelha proveniente de uma bobina Tesla. Em seguida, os elétrons e cátions de argônio, ao passarem pelo campo eletromagnético alternado recebem energia deste, fazendo com que se desloquem em altas taxas de aceleração, variando na direção e na força, provocando colisões entre eles e gerando mais ionizações. Essas colisões geram o aquecimento ôhmico, com temperaturas variando de 6.000 a 10.000 K (Sparks et al., 1996), promovendo a formação e a sustentação do plasma.

A tocha de quartzo possui três canais concêntricos, conforme detalhado na Figura 4.9.

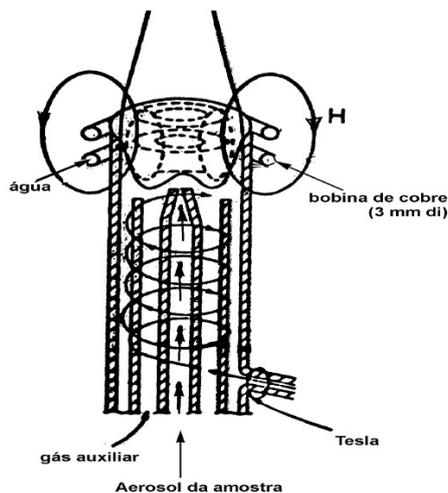


Figura 4.9: Tocha de quartzo para a geração do plasma.

O canal mais externo conduz um fluxo tangencial de argônio de 15 a 17 L/min, com o objetivo de sustentar o plasma e isolar o tubo de quartzo das altas temperaturas. O canal intermediário conduz o fluxo auxiliar de argônio (1 L/min) e é

usado apenas na ignição do plasma ou em amostras orgânicas. O canal mais interno é para a introdução da amostra no plasma, na forma de um aerossol, produzido previamente na câmara de nebulização (Sparks et al., 1996).

Os elétrons presentes no plasma percorrem uma grande distância antes da colisão com outro átomo. Neste trajeto, o elétron ganha energia do campo magnético, ionizando e excitando o átomo com o qual colide.

O átomo excitado retorna ao estado fundamental emitindo uma radiação luminosa. Esta radiação é direcionada para o sistema óptico do equipamento que processa o sinal e emite o resultado da análise (Figura 4.10).

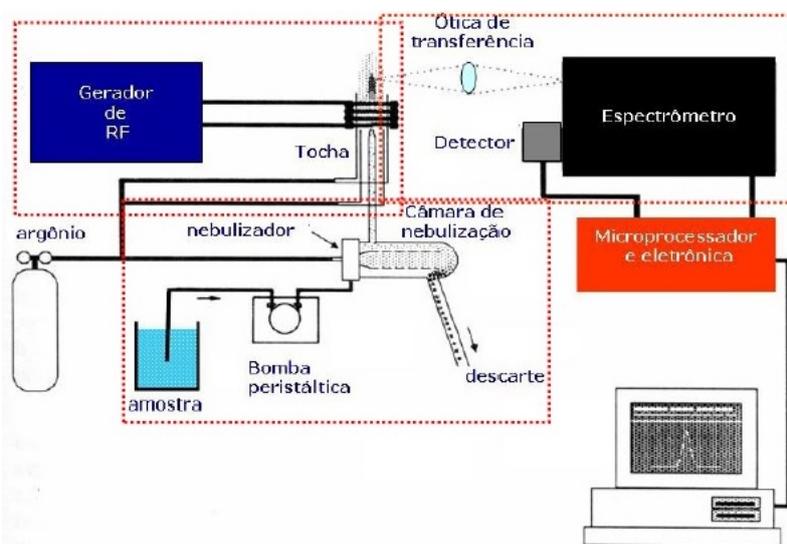


Figura 4.10: Esquema de funcionamento do ICP-OES.

O urânio possui diversas linhas espectrais na região de 200 a 450  $nm$  e, para se obter as medidas corretas das intensidades de emissão de urânio por ICP-OES, é necessário encontrar um comprimento de onda adequado, a fim de não só minimizar as interferências espectrais causadas por efeitos de matriz, como também proporcionar uma boa sensibilidade do método (Santos, 2011).

Desta forma, para a determinação da concentração do urânio em todas as amostras do experimento foi utilizada a linha espectral de 409,014  $nm$ , uma vez que com este comprimento de onda obteve-se boa sensibilidade e uma baixa interferência da matriz.

As amostras foram introduzidas no plasma através do amostrador automático

AS-93 Plus. Os sinais analíticos foram obtidos na forma de intensidade de emissão das linhas iônicas do urânio, sendo que as leituras das amostras foram realizadas em triplicata.

### Resultados: Ensaio em pH = 2

A partir dos resultados das análises da concentração do urânio, conforme apresentado na Tabela 4.3, foi calculada, conforme a equação 2.22, a sorção  $S$  para cada um dos experimentos (de 1 a 6) e suas respectivas duplicatas (pontos A e B).

A construção das isotermas e, por conseguinte, a obtenção das equações das curvas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foi efetuada a partir do ajuste dos dados, utilizando-se para tal o programa *Mathematica* 9.0 (Wolfram, 2003).

Tabela 4.3: Ensaio de batelada pH=2.

| pH = 2      |       |              |                 |            |
|-------------|-------|--------------|-----------------|------------|
| Experimento | Ponto | $C_0$ (mg/L) | $C_{eq}$ (mg/L) | $S$ (mg/g) |
| 1           | A     | 15,67        | 13,94           | 0,07       |
|             | B     | 15,67        | 13,70           | 0,08       |
| 2           | A     | 32,25        | 29,18           | 0,12       |
|             | B     | 32,25        | 28,89           | 0,14       |
| 3           | A     | 79,80        | 75,85           | 0,16       |
|             | B     | 79,80        | 72,42           | 0,29       |
| 4           | A     | 274,80       | 258,30          | 0,65       |
|             | B     | 274,80       | 260,10          | 0,59       |
| 5           | A     | 417,00       | 386,60          | 1,16       |
|             | B     | 417,00       | 392,00          | 1,00       |
| 6           | A     | 805,70       | 757,10          | 1,95       |
|             | B     | 805,70       | 787,10          | 0,72       |

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 representam os ajustes: Linear, de Freundlich e de Langmuir, respectivamente, utilizando todos os pontos do ensaio.

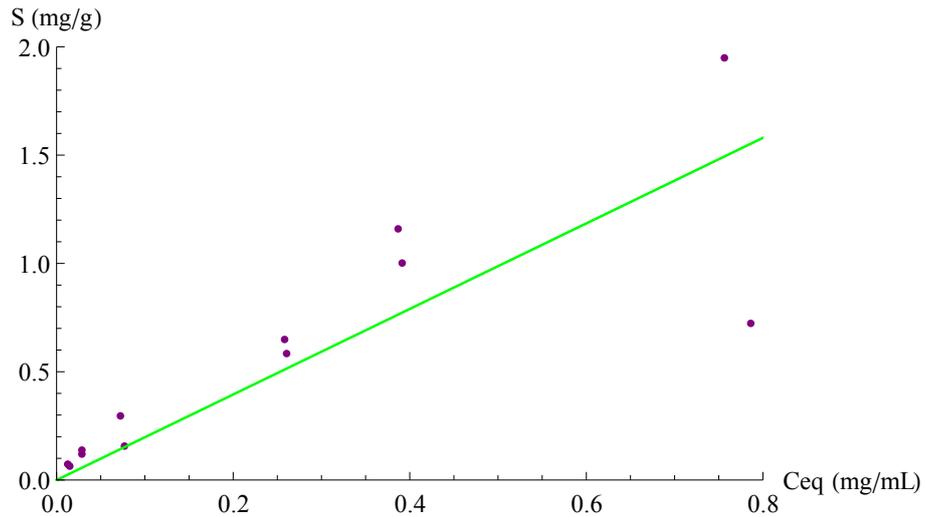


Figura 4.11: Isoterma Linear em pH 2 -  $R^2 = 0,846$ .

A equação 4.1 descreve o modelo Linear de sorção ( $mg/g$ ) para o ensaio. Para este caso, o valor do  $K_d$  é  $1,97 mL/g$ .

$$S = 1,97C \quad (4.1)$$

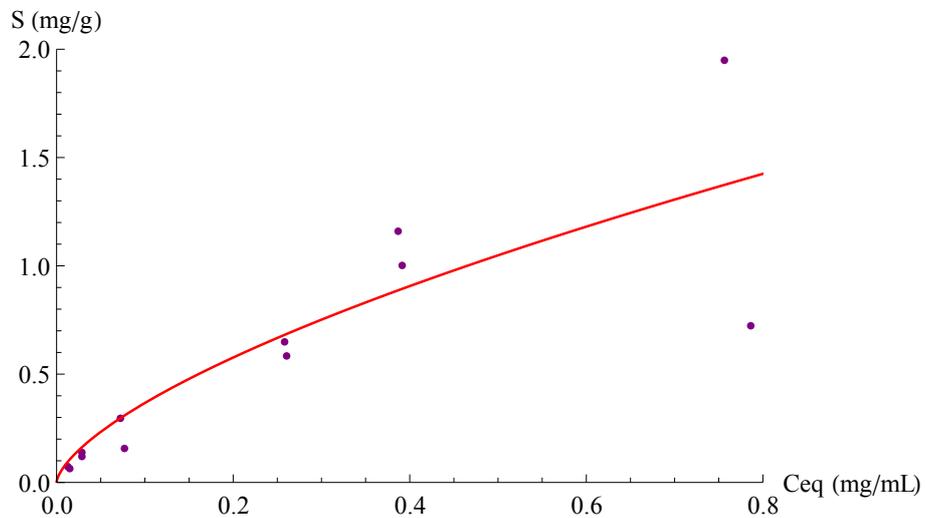


Figura 4.12: Isoterma de Freundlich em pH 2 -  $R^2 = 0,878$ .

A equação 4.2 descreve o modelo de Freundlich de sorção ( $mg/g$ ) para o ensaio. O valor do  $K_f$ , o coeficiente empírico da isoterma, é  $1,65$  nas unidades de  $S$  utilizadas.

$$S = 1,65C^{0,65} \quad (4.2)$$

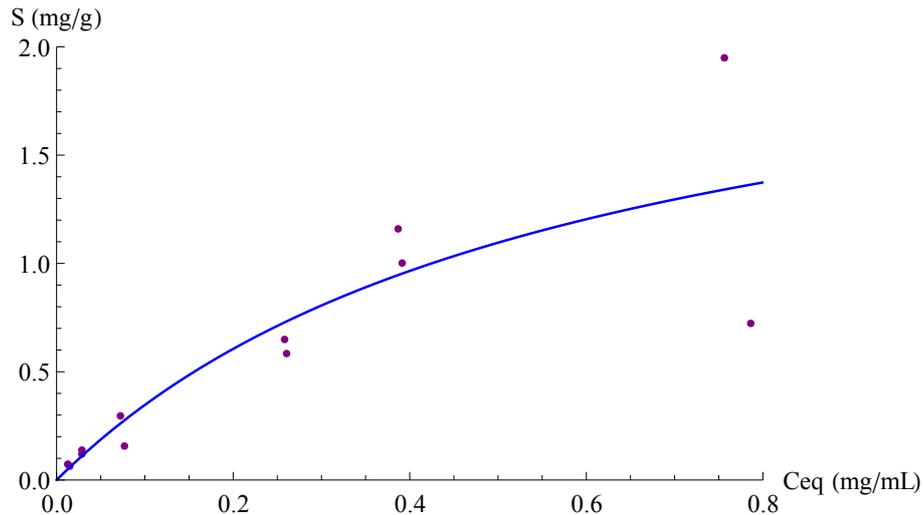


Figura 4.13: Isoterma de Langmuir em pH 2 -  $R^2 = 0,886$ .

A equação 4.3 descreve o modelo de Langmuir de sorção ( $mg/g$ ) para o ensaio.

$$S = \frac{4,06C}{1 + 1,71C} \quad (4.3)$$

Nota-se que, em todas as isotermas deste ensaio, o baixo valor de  $R^2$  tem origem no experimento 6, já que as duplicatas A e B apresentaram valores bastante divergentes. Todavia, apenas com a realização de novos experimentos é possível afirmar quais dos dois pontos deste experimento (A ou B) está incorreto. Portanto, a fim de aprimorar as curvas e, por conseguinte, os resultados do  $K_d$  para este ensaio, foram avaliados novos resultados obtidos a partir da retirada de cada um dos pontos deste experimento.

A primeira aproximação consistiu na exclusão do ponto B do experimento 6 isoladamente, o que levou a um aumento significativo nos valores de  $R^2$  das isotermas: o valor mais alto passou de 0,886 (Langmuir) para 0,993 (Freundlich). Por outro lado, ao se excluir apenas o ponto A do experimento 6, os valores de  $R^2$  ficaram menores, variando entre 0,775 (Linear) e 0,923 (Langmuir).

Vale destacar que, conforme apresentado na Tabela 4.2, o teor de urânio no licor é de  $3.200 \text{ mg/L}$  (ou  $3,2 \text{ mg/mL}$ ), que corresponde a  $81.280 \text{ Bq/L}$ , portanto, nota-se que o ensaio foi realizado em uma faixa de concentração mais baixa (de 0 a  $0,8 \text{ mg/mL}$ ), onde se espera um comportamento linear da sorção. Porém, ao

se considerar todos os pontos do ensaio, observou-se uma tendência não linear da sorção, correspondente ao modelo de Langmuir.

Entretanto, levando-se em consideração a concentração do licor e a faixa de trabalho do ensaio, a fim de garantir maior consistência aos valores apresentados pelos modelos de sorção, os dois pontos do experimento 6 foram excluídos e uma nova isoterma Linear foi construída (Figura 4.14), uma vez que as concentrações utilizadas no ensaio foram mais baixas. A partir desta curva, obteve-se uma nova equação do modelo linear (equação 4.4), a qual será adotada na modelagem do problema da plataforma.

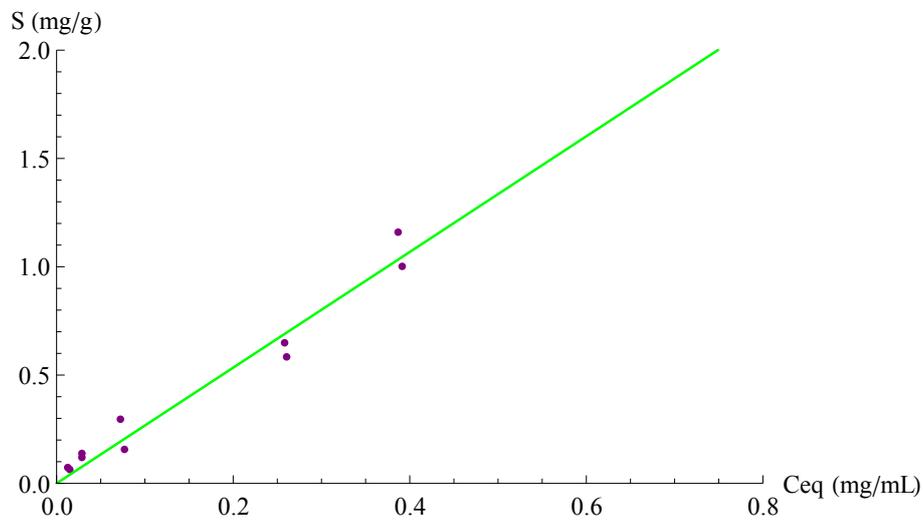


Figura 4.14: Isotherma Linear em pH 2 (experimentos de 1 a 5) -  $R^2 = 0,984$ .

$$S = 2,67C \quad (4.4)$$

Nota-se que, com a exclusão dos pontos do experimento 6, houve um aumento em torno de 35% no valor do  $K_d$ . Entretanto, ambos os valores, considerando ou não os pontos do experimento 6, ainda são baixos quando comparado ao mencionado na literatura, embora tenham ficado muito próximos ao valor do  $K_d$  determinado pela COPPE (2012) em ensaio semelhante.

## Ensaio em pH = 4

A partir dos resultados das análises da concentração do urânio apresentados na Tabela 4.4, também foram calculadas, conforme a equação 2.22, as sorções para cada um dos experimentos (de 1 a 6) e suas respectivas duplicatas (pontos A e B).

Da mesma forma, a construção das isotermas e, por conseguinte, a obtenção das equações das curvas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foi efetuada a partir do ajuste dos dados utilizando-se para tal o pacote *Mathematica* 9.0 (Wolfram, 2003).

Tabela 4.4: Ensaio de batelada pH=4.

| pH = 4      |       |              |                 |            |
|-------------|-------|--------------|-----------------|------------|
| Experimento | Ponto | $C_0$ (mg/L) | $C_{eq}$ (mg/L) | $S$ (mg/g) |
| 1           | A     | 15,67        | 8,54            | 0,28       |
|             | B     | 15,67        | 10,66           | 0,19       |
| 2           | A     | 32,25        | 24,01           | 0,33       |
|             | B     | 32,25        | 23,85           | 0,34       |
| 3           | A     | 79,80        | 66,72           | 0,52       |
|             | B     | 79,80        | 66,39           | 0,54       |
| 4           | A     | 274,80       | 235,90          | 1,54       |
|             | B     | 274,80       | 234,00          | 1,63       |
| 5           | A     | 417,00       | 334,70          | 3,13       |
|             | B     | 417,00       | 336,00          | 3,24       |
| 6           | A     | 805,70       | 699,90          | 4,23       |
|             | B     | 805,70       | 667,00          | 5,39       |

As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 representam os ajustes: Linear, de Freundlich e de Langmuir, respectivamente, utilizando todos os pontos do ensaio.

A equação 4.5 descreve o modelo Linear de sorção (mg/g) para o ensaio. Para este caso, o valor do  $K_d$  é 7,44 mL/g.

$$S = 7,44C \quad (4.5)$$

A equação 4.6 descreve o modelo de Freundlich de sorção ( $mg/g$ ) para o ensaio. O valor do  $K_f$ , o coeficiente empírico da isoterma, é 6,73 nas unidades de  $S$  utilizadas.

$$S = 6,73C^{0,84} \quad (4.6)$$

A equação 4.7 descreve o modelo de Langmuir de sorção ( $mg/g$ ) para o ensaio.

$$S = \frac{9,80C}{1 + 0,56C} \quad (4.7)$$

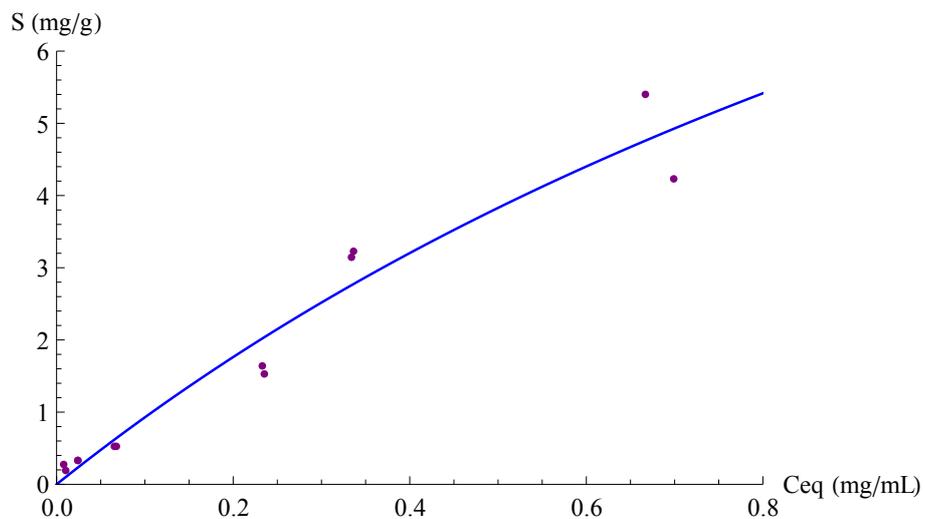


Figura 4.15: Isoterma Linear em pH 4 -  $R^2 = 0,969$ .

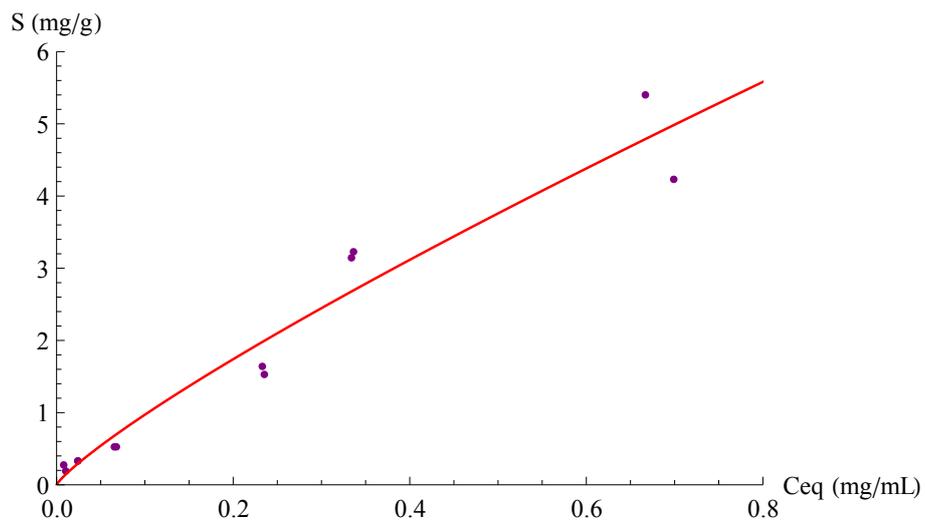


Figura 4.16: Isoterma de Freundlich em pH 4 -  $R^2 = 0,974$ .

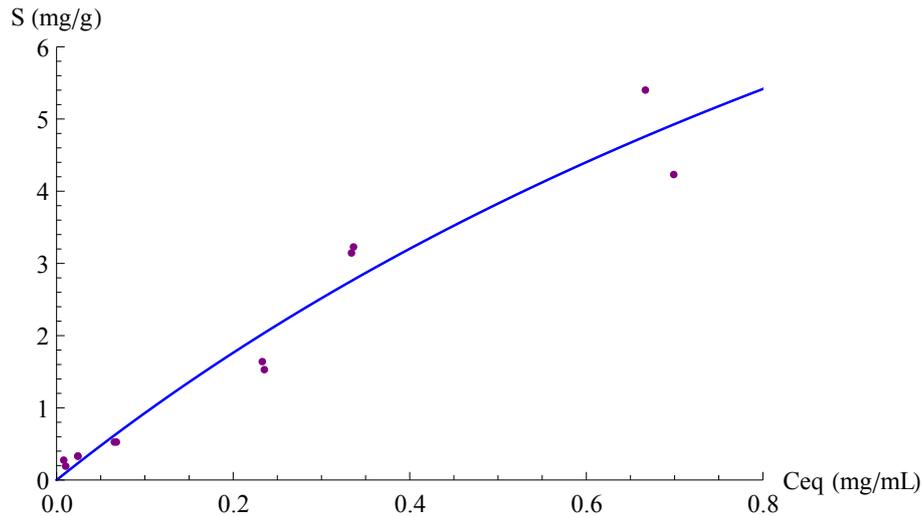


Figura 4.17: Isoterma de Langmuir em pH 4 -  $R^2 = 0,976$ .

Tomando-se o valor de  $R^2$  para avaliar o comportamento das isotermas, nota-se que todos os modelos apresentaram um bom coeficiente de correlação. Entretanto, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados obtidos experimentalmente, ou seja, os dados comportaram-se de forma não linear. Sendo assim, para a modelagem do solo em camadas mais profundas na área da usina, será utilizada a isoterma de Langmuir.

Para a apresentação dos resultados e inserção dos dados no código HYDRUS-2D/3D, foi utilizado como modelo a equação 4.8 (Simůnek et al., 2011), que combina de forma sintética as três isotermas de sorção, conforme descrito a seguir:

$$S = \frac{kC^\beta}{1 + \eta C^\beta} \quad (4.8)$$

Quando  $\beta = 1$ , obtém-se a equação de Langmuir (equação 2.20). Por outro lado, quando  $\eta = 0$  obtém-se a equação de Freundlich (equação 2.19). Adotando-se tanto  $\beta = 1$  como  $\eta = 0$ , obtém-se a equação linear (equação 2.18).

Desta forma, baseando-se nos parâmetros da equação 4.8, a Tabela 4.5 apresenta os valores utilizados na modelagem para cada estrato de solo do modelo.

Tabela 4.5: Parâmetros da equação 4.8 obtidos pelos ensaios de sorção em batelada.

| Horizonte     | Isoterma | $k$<br>[ $L^3M^{-1}$ ] | $\eta$<br>[ $L^3M^{-1}$ ] | $\beta$<br>(-) |
|---------------|----------|------------------------|---------------------------|----------------|
| Superfície    | Linear   | 2,67                   | 0                         | 1              |
| Subsuperfície | Linear   | 2,67                   | 0                         | 1              |
| Aq. Granular  | Langmuir | 9,80                   | 0,56                      | 1              |
| Aq. Fissural  | Langmuir | 9,80                   | 0,56                      | 1              |

## 4.4 Transporte de Soluto

Esta seção apresenta os resultados obtidos para os casos de transporte de soluto. Primeiramente, são apresentados os resultados quando da ruptura na membrana de PEAD considerando apenas o transporte de um elemento traçador ( $K_d = 0$  mL/g) em condição de equilíbrio físico. O elemento traçador utilizado neste caso foi o cloreto, por ser um elemento de tamanho pequeno e bastante abundante no licor, conforme composição e concentrações apresentadas na Tabela 4.2.

Em seguida são estudados os casos de transporte do urânio em condições de equilíbrio e não equilíbrio físico, com a utilização das equações de sorção obtidas a partir dos ensaios descritos na seção 4.4.

Adicionalmente, foi realizada a análise de sensibilidade tanto para  $f$  como  $\alpha_m$ , com o objetivo de avaliar a influência da variação desses parâmetros nos resultados do modelo de transporte em não equilíbrio físico.

Os resultados são apresentados por meio de imagens contendo a pluma do soluto em instantes de tempo determinados e por meio de gráficos da concentração de urânio em pontos de observação específicos, objetivando acompanhar a evolução da pluma e, por conseguinte, melhor compreender o deslocamento dos solutos ao longo do corte em análise. Os pontos de observação foram posicionados da seguinte forma no modelo em estudo (Figura 4.18):

- no solo de subsuperfície, no fundo do poço de monitoração existente entre os tanques "A" e "B"(N1);

- no aquífero granular, abaixo do poço de monitoração (N2);
- na interface entre os aquíferos granular e fissural, abaixo do poço de monitoração (N3), e
- na interface entre o solo de subsuperfície e o aquífero granular, a aproximadamente 100m de distância da área da plataforma (N4).

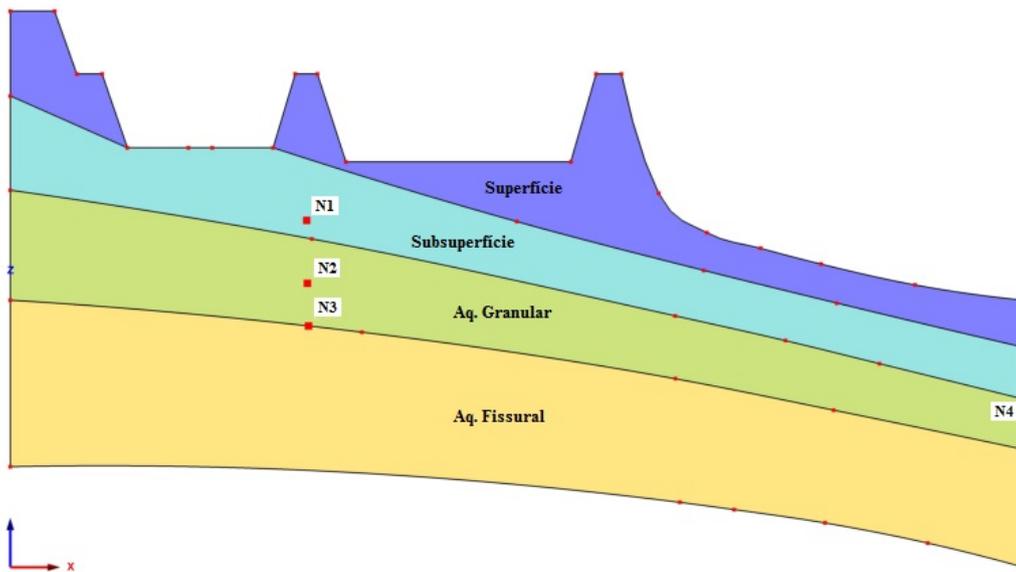


Figura 4.18: Localização dos pontos de observação N1, N2, N3 e N4.

#### 4.4.1 Ruptura na geomembrana - passagem do traçador

Como primeiro passo na avaliação do transporte de contaminantes na plataforma foi simulada a passagem do cloreto através do rasgo na geomembrana de PEAD. A principal característica de um elemento traçador deve-se ao fato deste não interagir com as partículas de solo, apresentando  $K_d = 0 \text{ mL/g}$  e, por conseguinte,  $R = 1$ . Deste modo, é possível afirmar que, para as mesmas condições do meio, o traçador se desloca mais rapidamente que as demais substâncias, indicando o máximo alcance da pluma.

Admitiu-se para o vazamento do líquido contendo apenas o cloreto, as mesmas condições de fluxo impostas para o vazamento do licor, ou seja, um pulso com

duração de 120 dias. Foi admitida a concentração do termo fonte de cloreto igual a  $2,6 \text{ mg/cm}^3$  ( $2.600 \text{ mg/L}$ ), portanto, a concentração real deste elemento no licor. As demais condições são conforme discutidas na seção 3.3.

Para o fluxo de água, foi adotada a condição inicial de carga de pressão hidráulica apresentada na Figura 4.6, sendo considerado o transporte em equilíbrio físico. Os parâmetros de transporte utilizados são apresentados na Tabela 4.6 e os parâmetros para o fluxo de água na Tabela 3.1. As Figuras 4.19 e 4.20 mostram o deslocamento da pluma de cloreto ao longo do tempo. A Figura 4.21 indica a concentração de cloreto nos pontos de observação ao longo de 30 anos.

Tabela 4.6: Parâmetros físico-químicos para o transporte do traçador.

| Horizonte     | $\rho_b$<br>( $g/cm^3$ ) | $D_L$<br>( $cm$ ) | $D_T$<br>( $cm$ ) | $D_0$<br>( $cm^2/dia$ ) | $K_d$<br>( $cm^3/g$ ) |
|---------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|
| Superfície    | 1,295                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0                     |
| Subsuperfície | 1,427                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0                     |
| Aq. Granular  | 1,450                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0                     |
| Aq. Fissural  | 1,500                    | 100               | 20                | 1,0                     | 0                     |

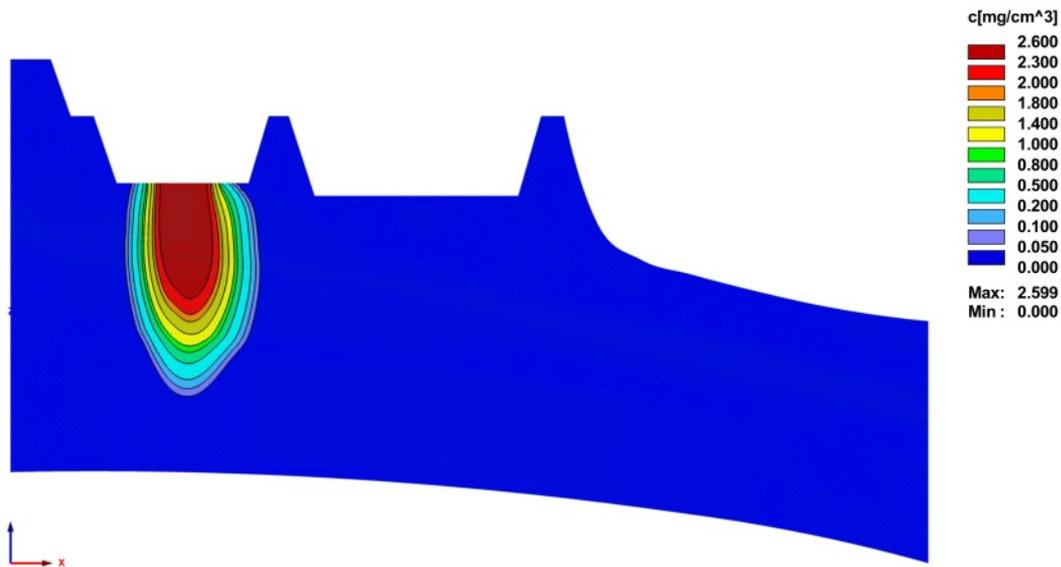


Figura 4.19: Pluma de cloreto ao cessar o vazamento provocado pela ruptura na geomembrana de PEAD (120 dias).

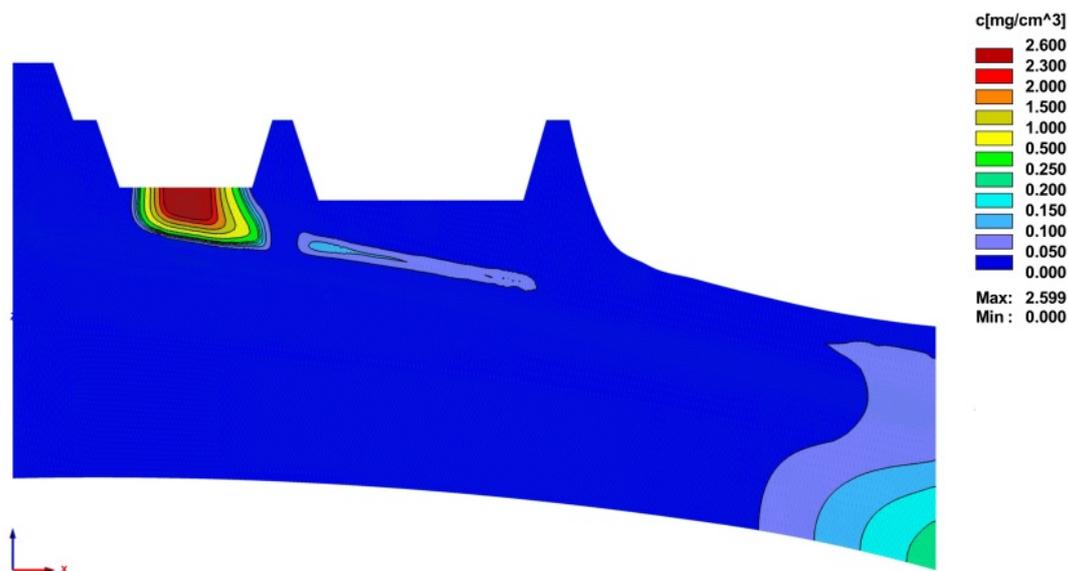


Figura 4.20: Deslocamento da pluma de cloreto em 30 anos.

Através do deslocamento do cloreto mostrado pelas Figuras 4.19, e 4.20, nota-se que a pluma já ultrapassou a região dos tanques decorridos os 30 anos de simulação, restando, ainda, uma pluma com concentrações relativamente baixas, em torno de  $0,200 \text{ mg/cm}^3$  ( $200 \text{ mg/L}$ ). Destaca-se que este valor encontra-se abaixo do valor máximo permitido para o cloreto estipulado pela Resolução  $n^0$  396/08<sup>2</sup> (CONAMA, 2008), que é de  $250.000 \text{ } \mu\text{g/L}$  ( $250 \text{ mg/L}$ ).

Com relação às concentrações de cloreto no fluxo de água apresentadas pelo gráfico da Figura 4.21, observa-se que os pontos N1, N2 e N3 apresentam valores máximos da concentração praticamente no mesmo instante de tempo por se encontrarem alinhados, sofrendo a influência não só do fluxo vertical imposto pelo vazamento ( $10 \text{ cm/dia}$ ) como também da dispersão lateral no aquífero granular. Contudo, por estarem não só em profundidades e solos com propriedades hidráulicas diferentes, como também estarem sendo influenciados de forma distinta pelo fluxo de água subterrânea, justifica-se a variação da concentração no fluxo de líquido, uma vez que parte do soluto é diluído com o fluxo da água subterrânea.

O ponto N2 tem pico de máximo em torno  $1,945 \text{ mg/cm}^3$  ( $1.945 \text{ mg/L}$ ), alcan-

<sup>2</sup>Esta Resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

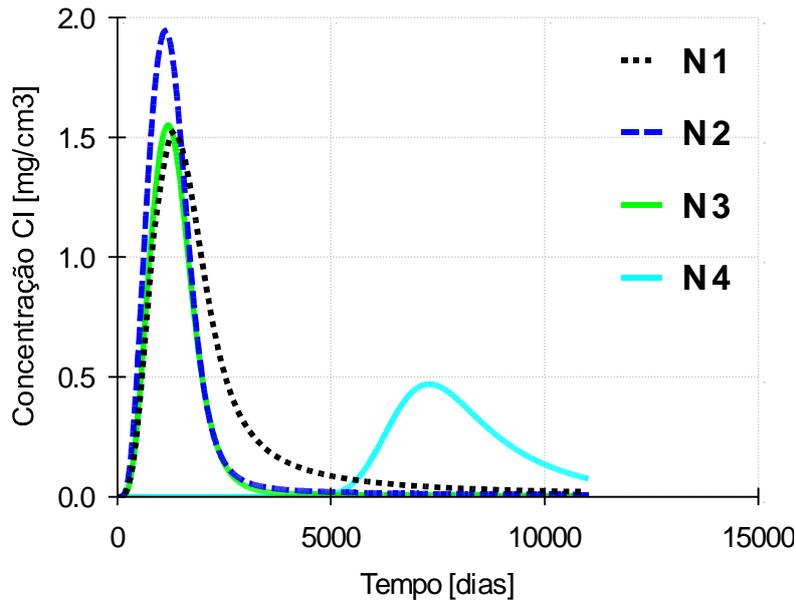


Figura 4.21: Concentração de cloreto nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 ao longo do tempo.

gado aproximadamente 3,1 anos (1.120 dias) após o início do vazamento. Observa-se que o seu valor máximo é maior que o dos pontos N1 e N3, que apresentam valores bastante próximos ( $\approx 1,5 \text{ mg/cm}^3$ ), pois no ponto N2 o fluxo da água subterrânea influencia o deslocamento da pluma, de certo modo carreando a frente de contaminação. Por outro lado, nota-se que no ponto N1, devido à sua posição no solo de subsuperfície, a pluma de cloreto sofre uma menor influência do fluxo de água subterrânea, permanecendo mais tempo com concentrações mais elevadas que nos pontos N2 e N3.

Já o ponto N4 apresenta concentração máxima de  $0,47 \text{ mg/cm}^3$  ( $470 \text{ mg/L}$ ), alcançada em aproximadamente 20 anos (7.300 dias). Da mesma forma que o ponto N1, ele encontra-se no solo de subsuperfície, acompanhando o sentido do deslocamento do fluxo de água, embora com um caminho mais longo a percorrer, sendo detectado somente após aproximadamente 3.200 dias do início do evento de vazamento.

Ao se avaliar a Figura 4.20, nota-se que, embora a pluma já tenha praticamente ultrapassado a área em estudo, grande parte da contaminação permanece retida na região abaixo do tanque onde ocorreu o vazamento, devido, principalmente, a

ausência de fluxo vertical na zona vadosa após o reparo na geomembrana, fazendo com que grande parte do material liberado durante o evento fique imobilizado. Isto posto, verifica-se que a remoção deste solo abaixo do tanque pode ser considerada uma medida de remediação do local.

#### 4.4.2 Caso 1: Transporte do urânio em equilíbrio físico

Nesta primeira abordagem do transporte de urânio no solo da plataforma, foi estudado o comportamento da pluma de contaminação através do modelo de equilíbrio físico. Portanto, para a simulação deste caso, foram utilizados os parâmetros hidráulicos apresentados na Tabela 3.1, os parâmetros físico-químicos da Tabela 4.6, além dos parâmetros da equação de sorção da Tabela 4.5 (isoterma linear: solos de superfície e subsuperfície; isoterma de Langmuir: aquíferos granular e fissural).

Foi considerado um vazamento (pulso) do licor por 120 dias, com fluxo e concentração de urânio de, respectivamente,  $10 \text{ cm/dia}$  e  $3,2 \text{ mg/cm}^3$  ( $3.200 \text{ mg/L}$ ). As condições iniciais e de contorno adotadas são as mesmas apresentadas na seção 3.4, sendo que para o fluxo de água, a condição inicial é definida pela infiltração no terreno em regime permanente, conforme apresentado na Figura 4.6.

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram, respectivamente, o deslocamento da pluma de urânio ao cessar o vazamento no tanque e decorridos 30 anos do início do vazamento. A Figura 4.24 indica a concentração do urânio nos pontos de observação ao longo do tempo.

Comparando-se as figuras 4.22 e 4.23 observa-se que, com as condições de transporte do urânio em equilíbrio físico adotadas para este caso, o urânio praticamente não se deslocou no solo, tendo ficado retido abaixo da região do vazamento devido principalmente ao fator de retardamento ( $R \gg 1$  devido a sorção do urânio), aliado a ausência de fluxo vertical quando do reparo da geomembrana, diferentemente do comportamento observado para o cloreto ( $R = 1$ ;  $K_d = 0 \text{ mL/g}$ ). Mesmo com valores de sorção baixos ( $K_d = 2,67 \text{ mL/g}$  para as camadas superiores e isoterma de Langmuir para os aquíferos), é possível constatar, através da comparação com o transporte do traçador, a grande influência da sorção na simulação.

Nota-se, pelo gráfico da Figura 4.24(a), que a pluma de urânio só alcança os

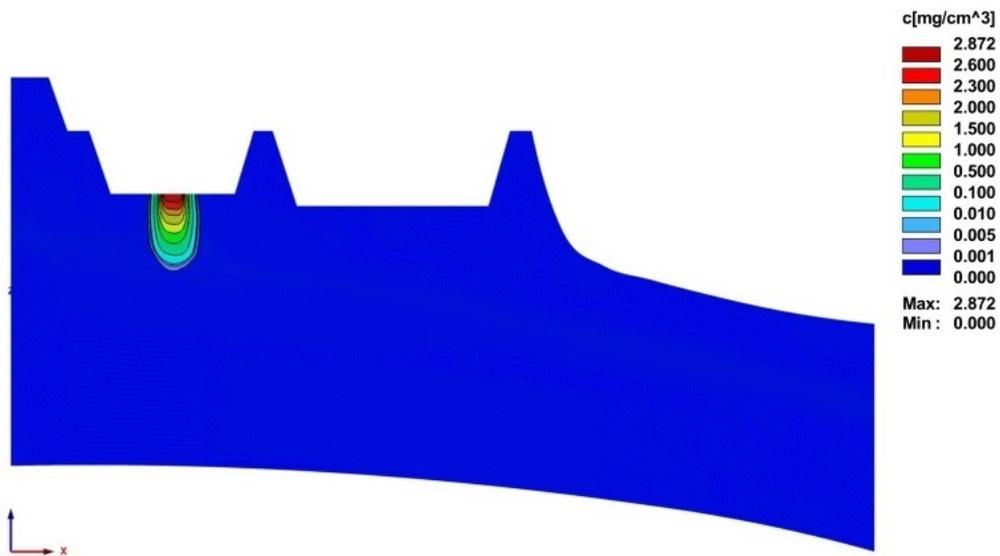


Figura 4.22: Pluma de urânio ao término do vazamento (120 dias), em condição de equilíbrio físico.

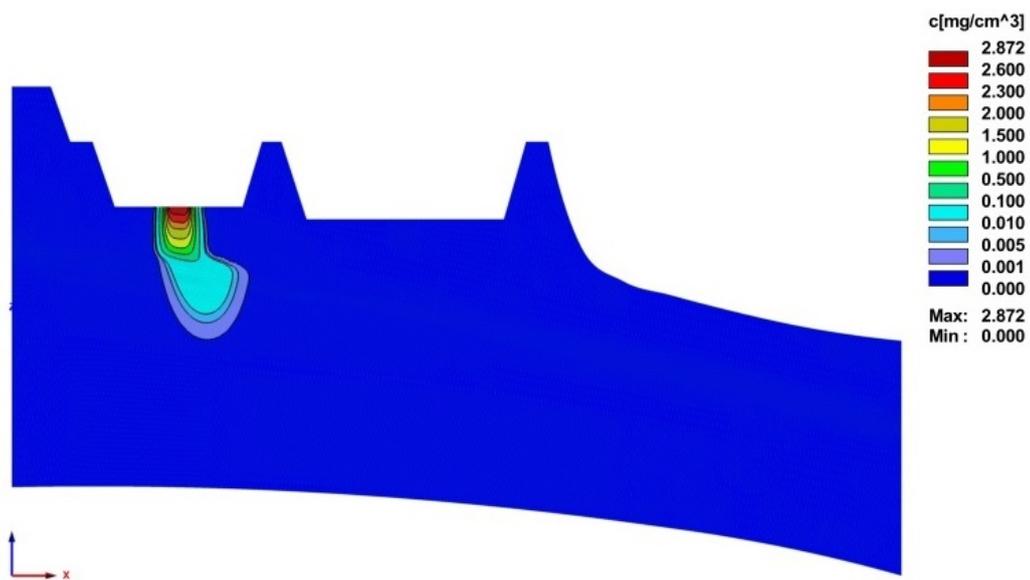


Figura 4.23: Deslocamento da pluma de urânio em 30 anos, em condição de equilíbrio físico.

pontos de observação N1, N2 e N3, a partir de 15,3 anos decorridos do vazamento, ainda com concentrações muito baixas se comparadas à concentração do termo fonte. No instante de tempo  $t = 30$  anos, a concentração de urânio no fluxo de líquido observada é menor que  $0,00000012 \text{ mg/cm}^3$  ( $<1,2 \text{ } \mu\text{g/L}$ ), no ponto N1. A evolução

da pluma de urânio ao longo de 1.000 anos pode ser verificada pelo gráfico da Figura 4.24**(b)**.

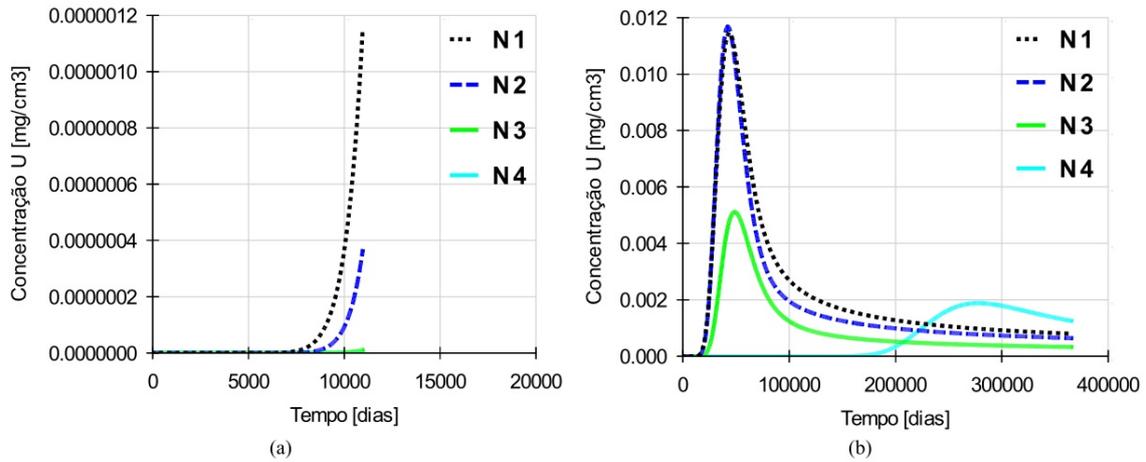


Figura 4.24: **(a)** Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 durante 30 anos, em condição de equilíbrio físico; **(b)** Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 decorridos 1.000 anos do vazamento.

Na prática, observa-se que o urânio apresenta uma maior mobilidade que a apresentada pelo modelo de transporte em equilíbrio, indicando a possibilidade da ocorrência de outros mecanismos de transporte na região em estudo. Por este motivo, também foi avaliado o transporte em não equilíbrio físico, de modo a considerar no modelo a existência de macroporos e fraturas que por ventura provoquem a ocorrência de fluxo preferencial no solo.

#### 4.4.3 Caso 2: Transporte do urânio em não equilíbrio físico

Para a simulação deste caso, serão utilizadas as mesmas condições iniciais e de contorno do transporte em equilíbrio físico. Foram utilizados os parâmetros hidráulicos apresentados na Tabela 3.1, os parâmetros físico-químicos da Tabela 3.2, além dos parâmetros da equação de sorção da Tabela 4.5.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram, respectivamente, a pluma do urânio na região móvel do líquido e na região estagnada no instante  $t = 120$  dias. Do mesmo modo, as Figuras 4.27 e 4.28 mostram, respectivamente, a pluma do urânio na região móvel e na região estagnada 30 anos após o início do vazamento. Particularmente os

resultados apresentados por estas figuras foram obtidos utilizando  $\theta_{im}=0,1$ ;  $f=0,06$  e  $\alpha_m=0,0008 \text{ dia}^{-1}$ .

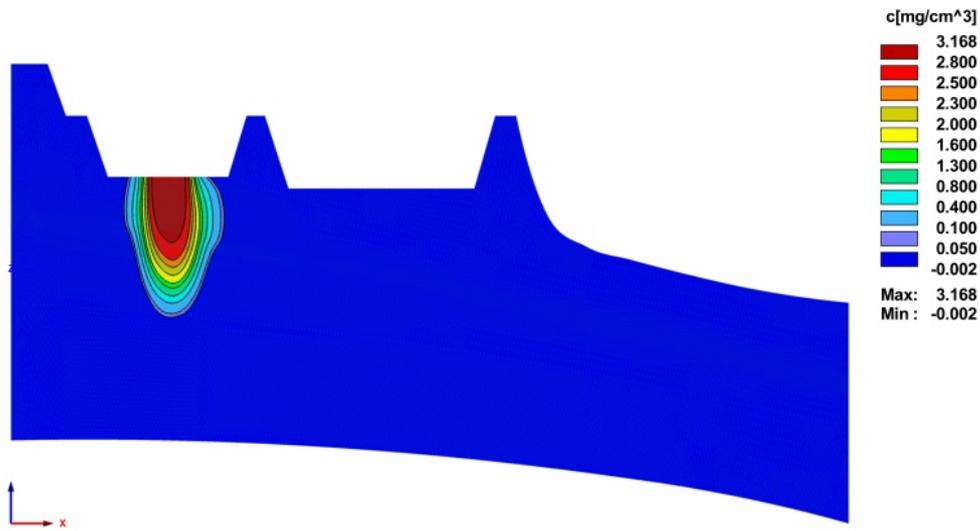


Figura 4.25: Pluma de urânio na região móvel ao término do vazamento (120 dias).

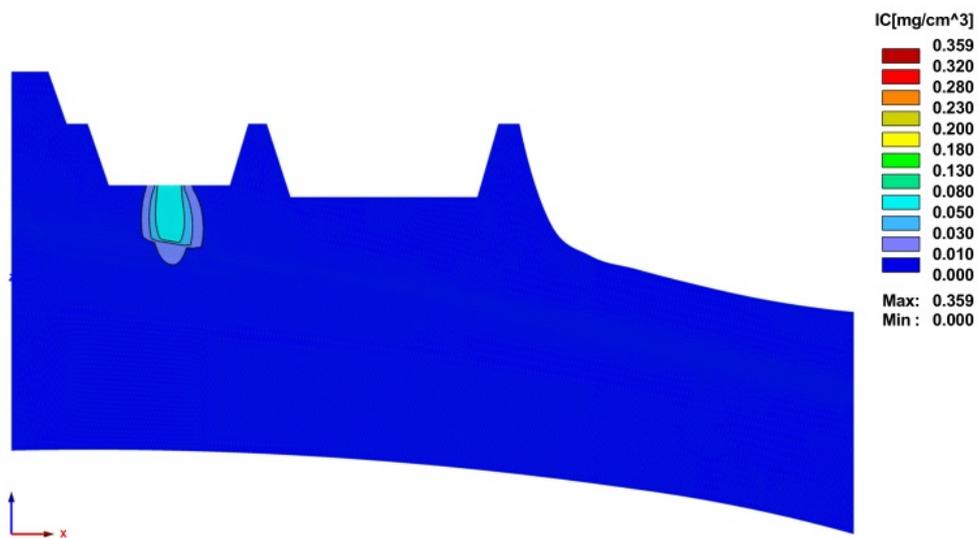


Figura 4.26: Pluma de urânio na região estagnada do fluido ao término do vazamento (120 dias).

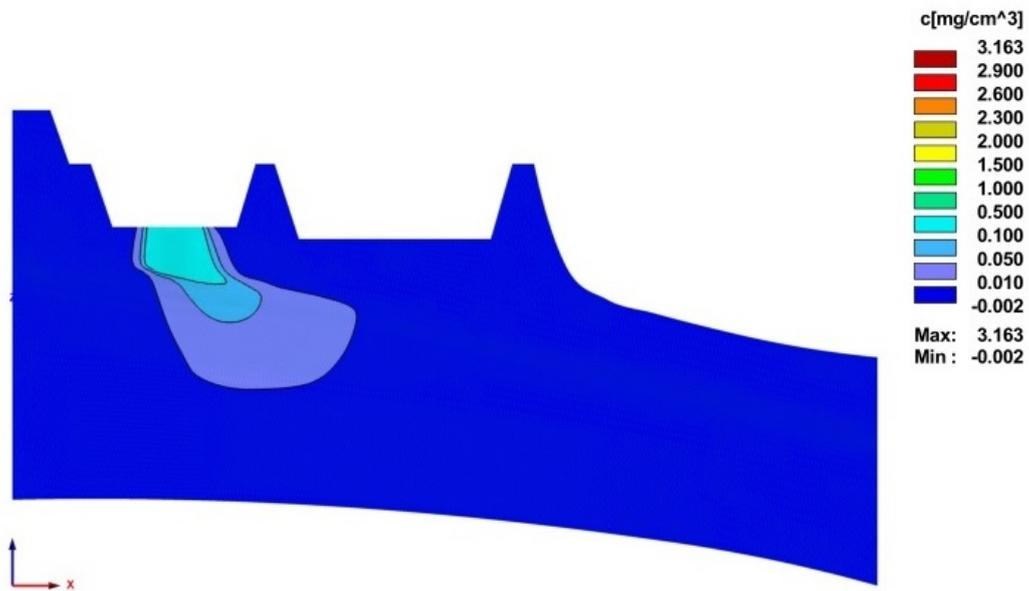


Figura 4.27: Pluma de urânio na região móvel após 30 anos.

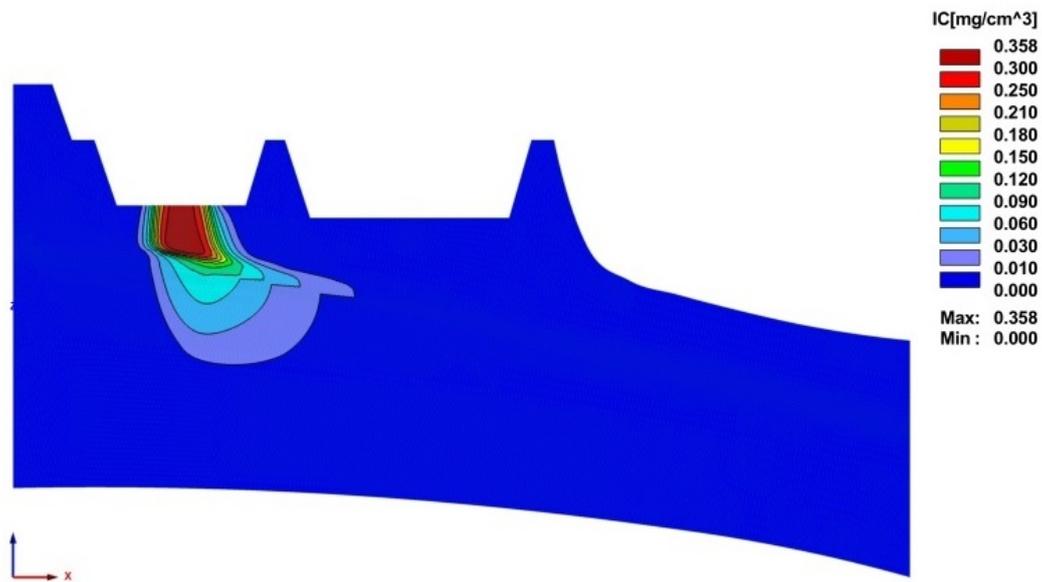


Figura 4.28: Pluma de urânio na região estagnada do fluido após 30 anos.

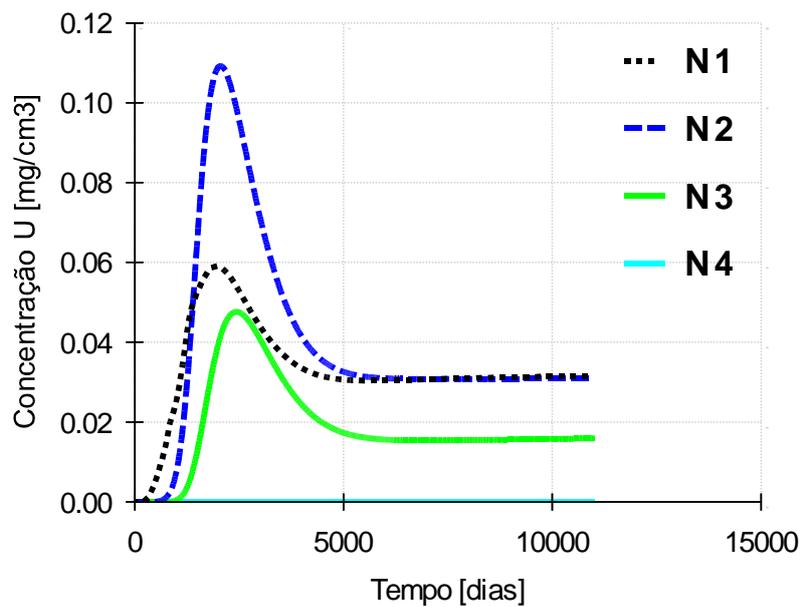


Figura 4.29: Concentração de urânio nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 ao longo do tempo.

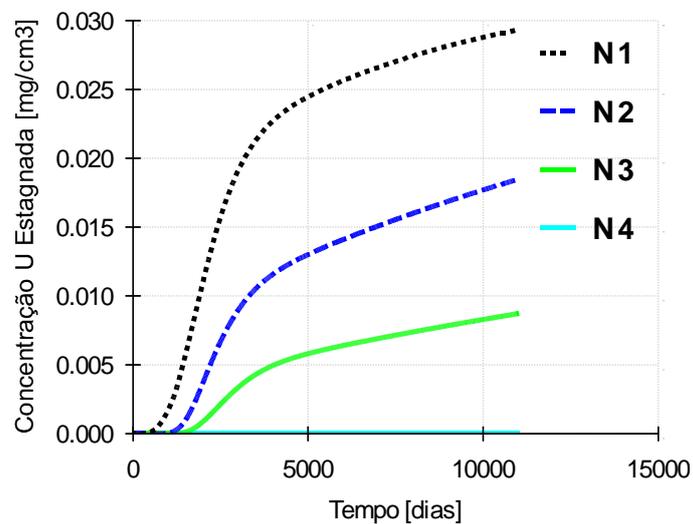


Figura 4.30: Concentração de urânio na região imóvel do solo, nos pontos de observação N1, N2, N3 e N4 ao longo do tempo.

A fase móvel mostrada pelas Figuras 4.25 e 4.27, embora inicialmente concentre grande parte do urânio, ela o perde rapidamente, quer seja pela diluição com o fluxo de água subterrânea, quer seja pela transferência tanto para o solo quanto para a região estagnada, conforme indicado pelos gráficos das Figuras 4.29 e 4.30.

Pelo gráfico da Figura 4.29, nota-se que a máxima concentração de urânio é de  $0,11 \text{ mg/cm}^3$  ( $110 \text{ mg/L}$ ), ocorrendo no ponto N2 em 5,6 anos (2.050 dias), enquanto que os pontos de observação N1 e N3 apresentam concentrações em torno da metade da concentração para o ponto N2. Verifica-se mais uma vez a influência do fluxo de água subterrânea no ponto de observação N1, que apresenta concentração máxima menor que em N2, mostrando deslocamento da pluma similar à pluma do traçador.

Ao se comparar com o comportamento do traçador (Figura 4.21), cuja máxima concentração fica bastante próxima à do termo fonte adotado ( $2,6 \text{ mg/cm}^3$ ), observa-se que as concentrações máximas atingidas nos pontos N1 e N2 são bem mais baixas que a concentração do licor ( $3,2 \text{ mg/cm}^3$ ), indicando que parte do urânio está retido pelo solo abaixo dos tanques, devido não só ao efeito de retardamento (influência direta da sorção), bem como à ausência do fluxo vertical na zona vadosa após o reparo na geomembrana. A pluma de urânio no ponto N3 apresenta as mesmas características do ponto N2, embora com concentrações mais baixas.

Em todos os pontos, observa-se que as concentrações ficam estabilizadas aproximadamente 6.000 dias após o início do vazamento (16,4 anos), sendo que os pontos N1 e N2 apresentam concentrações bem próximas, em torno de  $0,03 \text{ mg/cm}^3$  ( $30 \text{ e } 31 \text{ mg/L}$ ), enquanto que no ponto N3 fica em torno de  $0,016 \text{ mg/cm}^3$  ( $16 \text{ mg/L}$ ).

Verifica-se que a pluma do urânio na fase móvel sequer alcança o ponto N4, ficando restrita a área da plataforma com concentração máxima de  $0,500 \text{ mg/cm}^3$  ( $500 \text{ mg/L}$ ) (Figura 4.27). Porém, nota-se que, para o intervalo de 30 anos, o aquífero fissural na região abaixo dos tanques é alcançado (ponto de observação N3;  $[U] = 0,016 \text{ mg/cm}^3$ ).

Por outro lado, pela análise das Figuras 4.26, e 4.28, que apresentam a evolução da pluma no líquido estagnado ao longo do tempo, verifica-se que urânio migra lentamente para essa região, acumulando-se ao longo do tempo, o que pode ser constatado também através do gráfico da Figura 4.30, que mostra o teor de urânio

sorvido pelo solo com tendência crescente no intervalo de tempo estudado. Devido às características do transporte, a pluma de urânio sequer alcança a região de líquido estagnado no ponto de observação N4.

Da mesma forma que no transporte em equilíbrio, nota-se que a pluma na região estagnada mantém-se retida abaixo do tanque onde ocorreu o vazamento, atingindo, no máximo a concentração de  $0,358 \text{ mg/cm}^3$  ( $358 \text{ mg/L}$ ) no solo de superfície (Figura 4.28), pouco afetando os aquíferos no intervalo de tempo estudado.

#### 4.4.4 Caso 3: Análise de Sensibilidade para $f$

A análise de sensibilidade para o parâmetro  $f$  foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos de sua variação nos resultados do modelo de não equilíbrio físico em um período de tempo igual a 1.000 anos. Para este estudo variou-se desde  $f = 0,05$  até  $f = 1,00$ , valor este que corresponde a 100% dos sítios disponíveis para a sorção.

Os gráficos das Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os resultados da concentração de urânio nos pontos de observação para os valores de  $f$  iguais a 0,05; 0,10; 0,25; 0,40; 0,75 e 1,00, respectivamente, e a Tabela 4.7 apresenta as concentrações máximas alcançadas pela pluma e o instante em que esse valor foi alcançado.

Pelos resultados apresentados, verifica-se uma grande influência de  $f$  no caso em estudo. De forma geral, com o aumento de seu valor nota-se uma diminuição na concentração de urânio na fase móvel e um atraso no tempo de chegada nos pontos de observação.

Através dos dados apresentados pela Tabela 4.7 e pelas Figuras 4.31 e 4.32, verifica-se que para o valor de  $f=0,05$  houve pouca adsorção pelo solo, culminando em valores de concentração da fase estagnada significativamente menores que da fase móvel. Aumentando-se o valor de  $f$  para 0,10 nota-se também uma redução da ordem de 50% na concentração de urânio na fase móvel. Por outro lado, a partir de  $f=0,10$ , nota-se que, para um mesmo valor do parâmetro, os valores máximos alcançados pelas fases móvel e estagnada ficam bastante próximos, diferindo apenas no tempo de chegada a concentração máxima.

Para a faixa de valores entre  $0,25 < f < 0,40$ , os resultados da simulação tiveram concentrações máximas semelhantes, tanto para fase móvel quanto para a fase

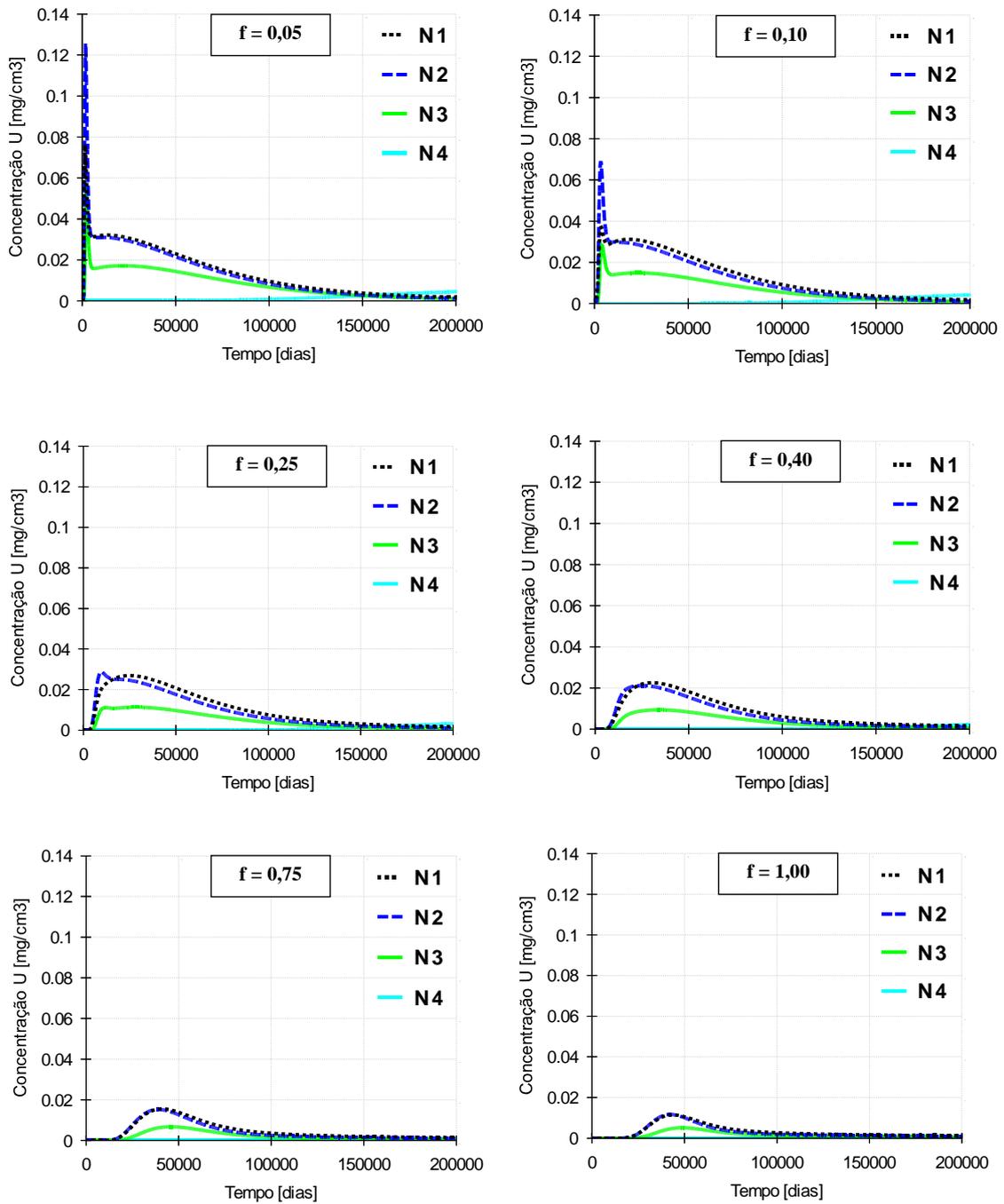


Figura 4.31: Concentração de urânio na região móvel nos pontos de observação, para os valores de  $f=0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,25$ ;  $0,40$ ;  $0,75$  e  $1,00$ .

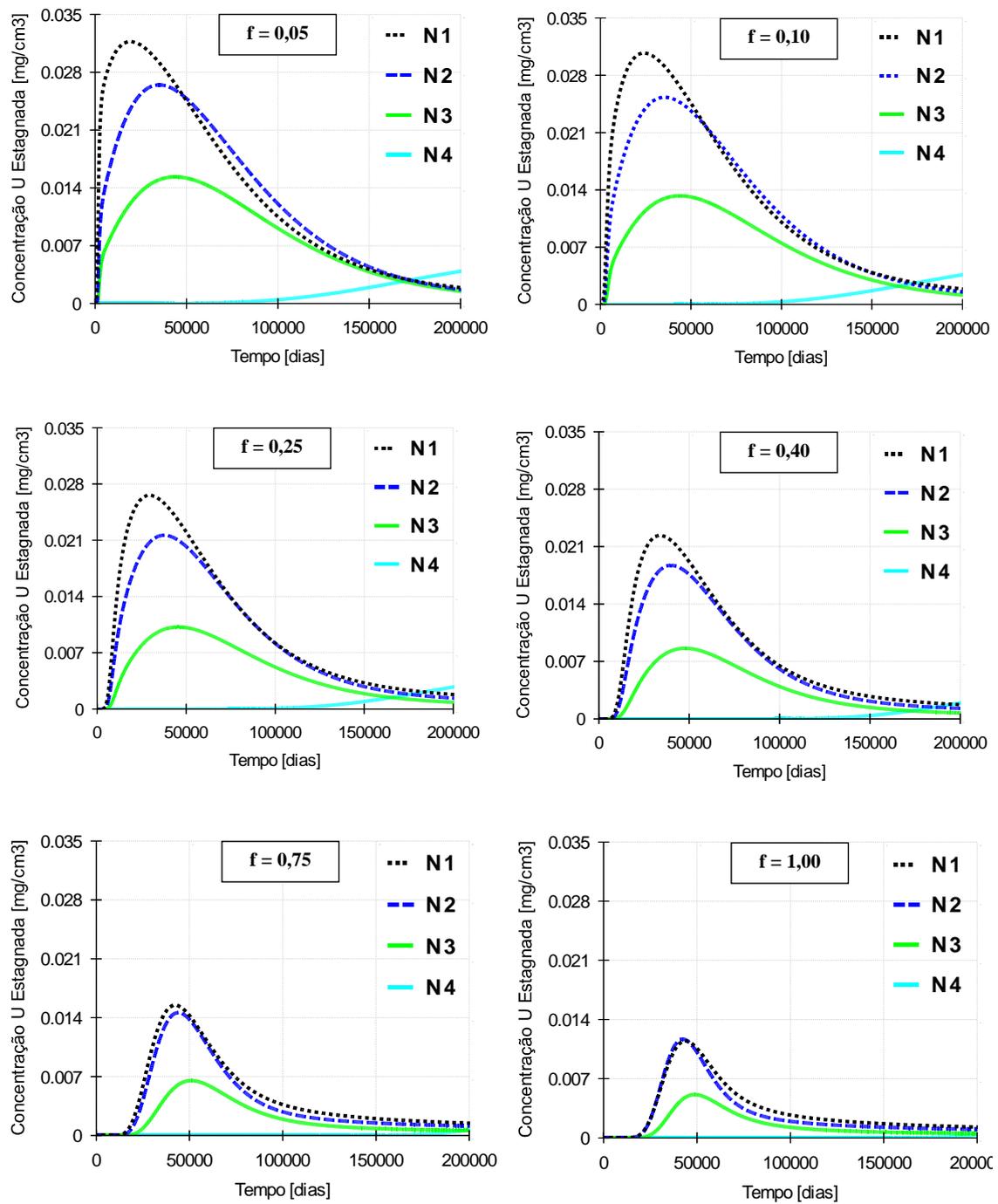


Figura 4.32: Concentração de urânio na região estagnada nos pontos de observação, para os valores de  $f=0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,25$ ;  $0,40$ ;  $0,75$  e  $1,00$ .

Tabela 4.7: Análise de sensibilidade de  $f$ : valores máximos de concentração nos pontos de observação.

| $f$  | Ponto | Região Móvel      |            | Região Estagnada  |            |
|------|-------|-------------------|------------|-------------------|------------|
|      |       | $C$ ( $mg/cm^3$ ) | $t$ (anos) | $C$ ( $mg/cm^3$ ) | $t$ (anos) |
| 0,05 | N1    | 0,0762            | 3,9        | 0,0317            | 51,1       |
|      | N2    | 0,1256            | 4,6        | 0,0265            | 94,2       |
|      | N3    | 0,0558            | 6,0        | 0,0153            | 116,1      |
|      | N4    | 0,0055            | 723,5      | 0,0054            | 795,3      |
| 0,10 | N1    | 0,0370            | 9,4        | 0,0307            | 65,7       |
|      | N2    | 0,0691            | 9,4        | 0,0253            | 95,6       |
|      | N3    | 0,0283            | 10,8       | 0,0133            | 118,9      |
|      | N4    | 0,0052            | 718,7      | 0,0052            | 768,7      |
| 0,25 | N1    | 0,0269            | 66,9       | 0,0266            | 79,2       |
|      | N2    | 0,0286            | 26,5       | 0,0216            | 99,7       |
|      | N3    | 0,0114            | 75,8       | 0,0102            | 123,0      |
|      | N4    | 0,0044            | 731,0      | 0,0044            | 772,8      |
| 0,40 | N1    | 0,0226            | 82,6       | 0,0224            | 91,5       |
|      | N2    | 0,0212            | 66,9       | 0,0187            | 107,9      |
|      | N3    | 0,0094            | 92,9       | 0,0086            | 130,5      |
|      | N4    | 0,0038            | 743,4      | 0,0037            | 774,8      |
| 0,75 | N1    | 0,0155            | 110,7      | 0,0155            | 114,8      |
|      | N2    | 0,0153            | 105,9      | 0,0146            | 119,6      |
|      | N3    | 0,0068            | 125,0      | 0,0065            | 138,7      |
|      | N4    | 0,0026            | 752,9      | 0,0026            | 767,3      |
| 1,00 | N1    | 0,0115            | 118,9      | 0,0115            | 118,9      |
|      | N2    | 0,0117            | 115,4      | 0,0117            | 115,4      |
|      | N3    | 0,0051            | 133,2      | 0,0051            | 133,2      |
|      | N4    | 0,0019            | 757,0      | 0,0019            | 757,0      |

estagnada; entretanto, esses picos ocorreram em momentos diferentes. Destaca-se que, para o ponto de observação N4, distante mais de 200m do termo fonte, as concentrações não apresentaram grandes variações até  $f \leq 0,40$ .

A partir de valores de  $f \geq 0,75$ , as simulações tendem ao equilíbrio, apresentando as mesmas concentrações em ambas as fases e uma diminuição na diferença dos tempos de chegada ao valor máximo entre as fases móveis e estagnadas. Com  $f=1,00$ , o modelo de transporte em não equilíbrio físico limita-se a região móvel reduzindo-se à equação 2.11, cujo comportamento é o mesmo da condição de equilíbrio físico. Por este motivo, os tempos e as concentrações máximas alcançadas pela pluma são idênticos.

Portanto, é possível afirmar que valores elevados de  $f$  promovem um movimento mais lento do soluto, uma vez que, com um maior número de sítios disponíveis para a sorção há uma maior retenção do urânio pelo solo, o que pode ser confirmado pela comparação das Figuras 4.33 e 4.34, que apresentam as plumas de urânio para os valores de  $f=0,05$  e  $f=0,75$  decorridos 30 anos do vazamento.

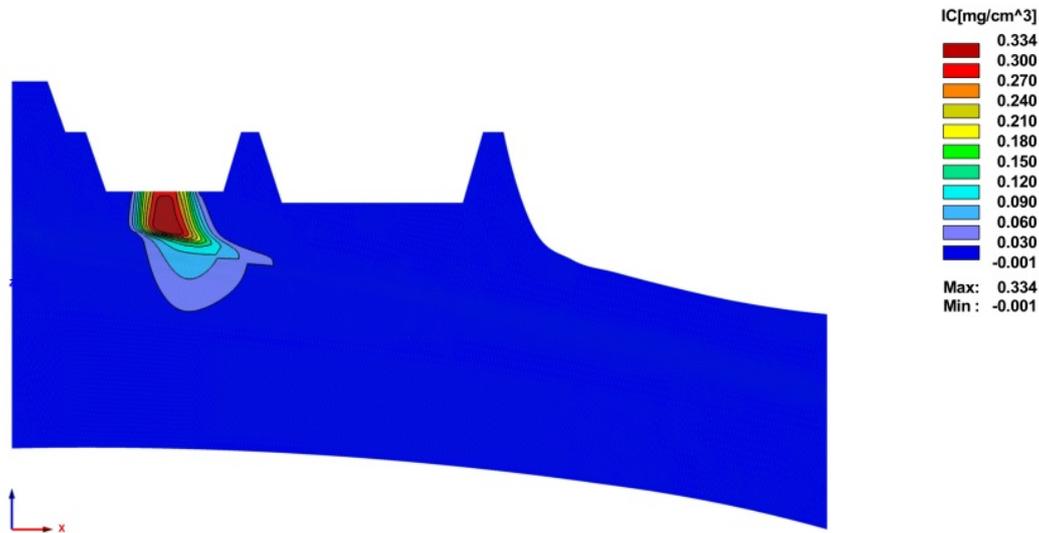


Figura 4.33: Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -  $f = 0,05$ .

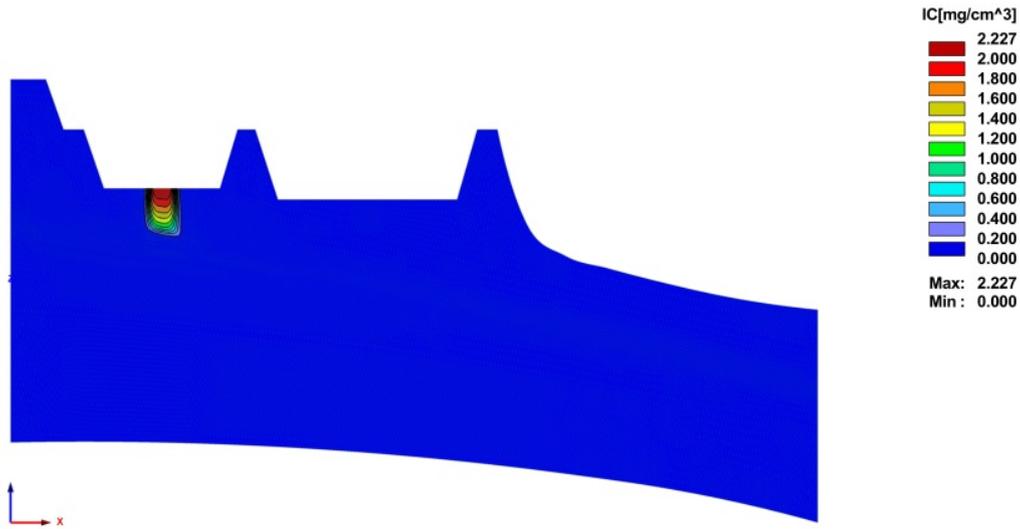


Figura 4.34: Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -  $f = 0,75$ .

#### 4.4.5 Caso 3: Análise de Sensibilidade para $\alpha_m$

Da mesma forma, a análise de sensibilidade para o parâmetro  $\alpha_m$  foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos de sua variação nos resultados do modelo de não equilíbrio físico em um período de tempo igual a 1.000 anos. Para este estudo variou-se desde  $\alpha_m = 0,0005 \text{ dia}^{-1}$  até  $\alpha_m = 0,1000 \text{ dia}^{-1}$ .

Os gráficos das Figuras 4.35 e 4.36 apresentam os resultados da concentração de urânio nos pontos de observação para os valores de  $\alpha_m$  iguais a 0,0005; 0,0010; 0,0050; 0,0100; 0,0500 e 0,1000  $\text{dia}^{-1}$ , respectivamente, e a Tabela 4.8 apresenta as concentrações máximas alcançadas pela pluma e o instante em que esse valor foi alcançado.

Pelos resultados da simulação, nota-se que para valores de  $\alpha_m < 0,0001 \text{ dia}^{-1}$  ocorre uma menor transferência de urânio da fase móvel para a fase estagnada, sendo que para  $\alpha_m = 0,0005 \text{ dia}^{-1}$  as diferenças nos pontos de observação chegaram a ser de aproximadamente 1/10 do valor máximo da fase móvel. No entanto, para  $\alpha_m \leq 0,001 \text{ dia}^{-1}$  os valores máximos de concentração foram alcançados praticamente no mesmo instante de tempo.

Entre os valores de  $0,0050 < \alpha_m < 0,0100 \text{ dia}^{-1}$  as concentrações máximas al-

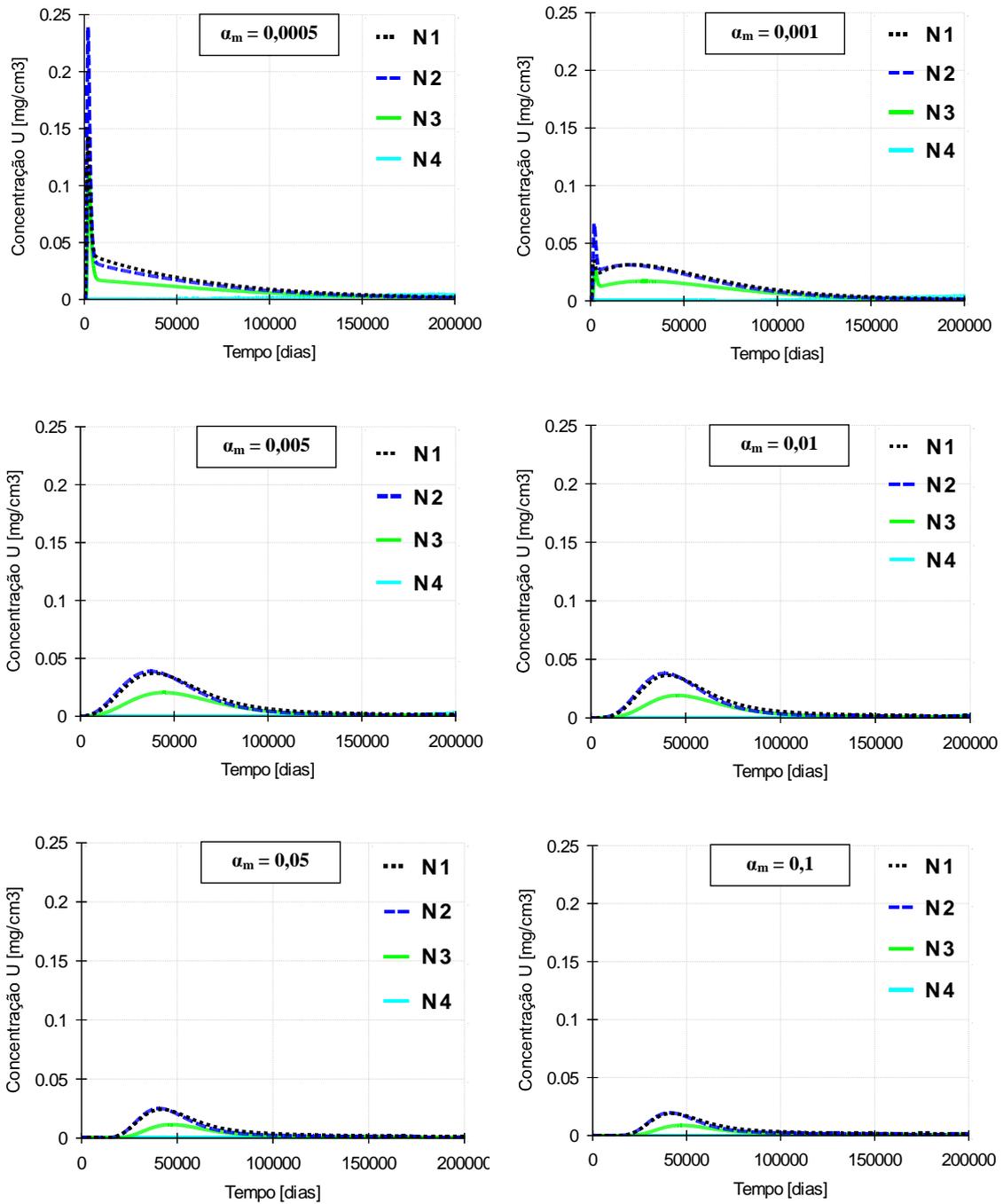


Figura 4.35: Concentração de urânio na região móvel nos pontos de observação, para os valores de  $\alpha_m=0,0005$ ;  $0,0010$ ;  $0,0050$ ;  $0,0100$ ;  $0,0500$  e  $0,1000 \text{ dia}^{-1}$ .

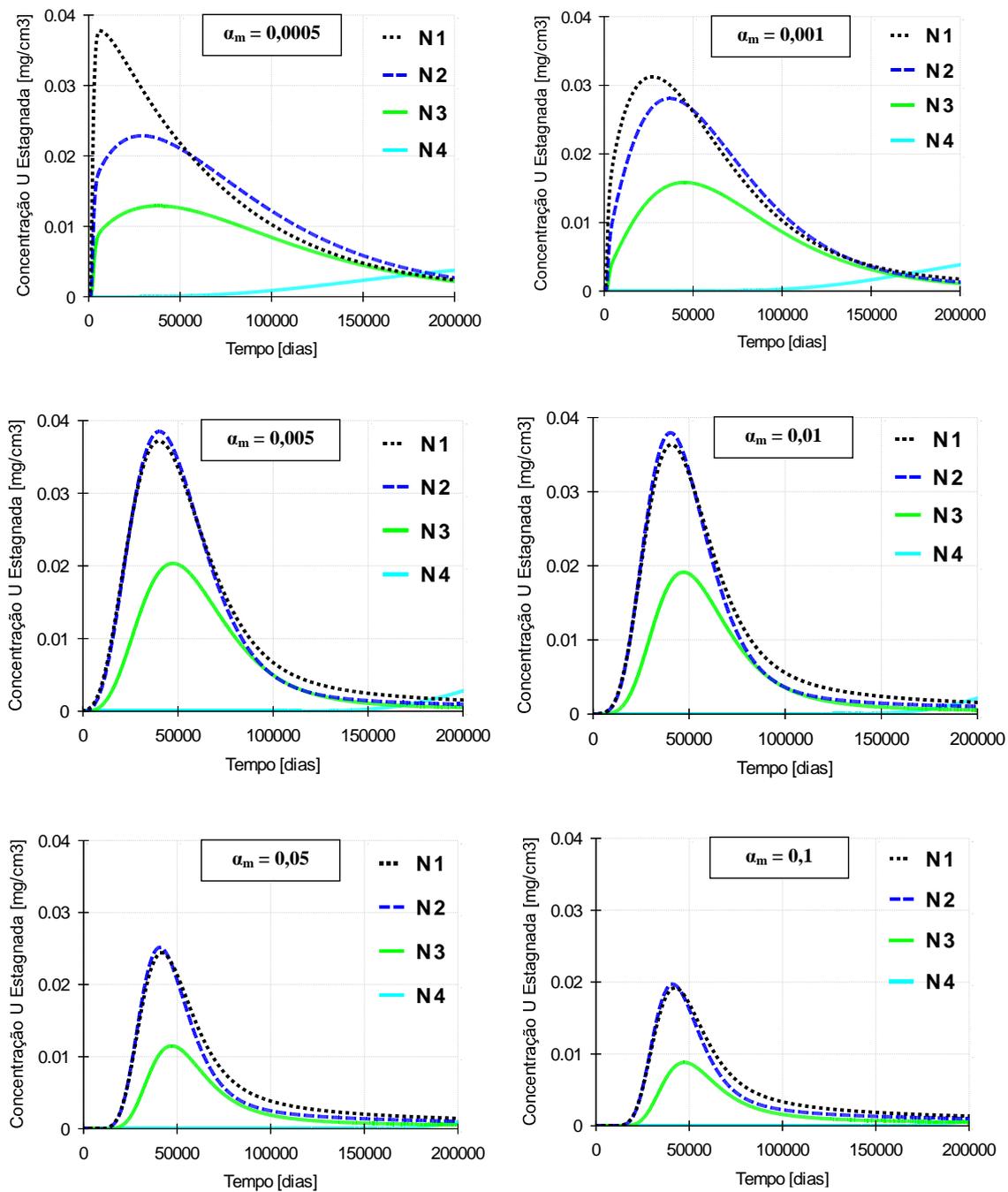


Figura 4.36: Concentração de urânio na região estagnada nos pontos de observação, para os valores de  $\alpha_m=0,0005$ ;  $0,0010$ ;  $0,0050$ ;  $0,0100$ ;  $0,0500$  e  $0,1000 \text{ dia}^{-1}$ .

Tabela 4.8: Análise de sensibilidade  $\alpha_m$ : valores máximos de concentração nos pontos de observação.

| $\alpha_m$<br>( $dia^{-1}$ ) | Ponto | Região Móvel    |          | Região Estagnada |          |
|------------------------------|-------|-----------------|----------|------------------|----------|
|                              |       | C ( $mg/cm^3$ ) | t (anos) | C ( $mg/cm^3$ )  | t (anos) |
| 0,0005                       | N1    | 0,1439          | 5,3      | 0,0377           | 17,0     |
|                              | N2    | 0,2390          | 5,3      | 0,0229           | 77,8     |
|                              | N3    | 0,1123          | 6,7      | 0,0129           | 101,8    |
|                              | N4    | 0,0049          | 694,1    | 0,0048           | 772,8    |
| 0,0010                       | N1    | 0,0352          | 5,3      | 0,0312           | 72,8     |
|                              | N2    | 0,0673          | 5,9      | 0,0281           | 99,2     |
|                              | N3    | 0,0283          | 6,6      | 0,0158           | 119,7    |
|                              | N4    | 0,0057          | 727,4    | 0,0057           | 768,5    |
| 0,0050                       | N1    | 0,0372          | 106,6    | 0,0372           | 109,3    |
|                              | N2    | 0,0389          | 101,8    | 0,0385           | 109,3    |
|                              | N3    | 0,0205          | 120,2    | 0,0204           | 129,1    |
|                              | N4    | 0,0066          | 735,8    | 0,0066           | 744,0    |
| 0,0100                       | N1    | 0,0364          | 110,0    | 0,0364           | 111,3    |
|                              | N2    | 0,0381          | 105,9    | 0,0380           | 110,0    |
|                              | N3    | 0,0192          | 124,3    | 0,0191           | 128,4    |
|                              | N4    | 0,0061          | 733,8    | 0,0066           | 738,6    |
| 0,0500                       | N1    | 0,0244          | 114,1    | 0,0244           | 114,1    |
|                              | N2    | 0,0252          | 110,7    | 0,0251           | 111,3    |
|                              | N3    | 0,0115          | 127,1    | 0,0115           | 127,8    |
|                              | N4    | 0,0038          | 736,5    | 0,0038           | 737,2    |
| 0,1000                       | N1    | 0,0192          | 115,4    | 0,0192           | 115,4    |
|                              | N2    | 0,0197          | 112,0    | 0,0197           | 112,0    |
|                              | N3    | 0,0088          | 129,1    | 0,0088           | 129,8    |
|                              | N4    | 0,0030          | 741,3    | 0,0030           | 742,0    |

cançadas pela pluma nos pontos de observação tanto na fase móvel quanto na fase estagnada foram bastante próximas entre si, sendo que a principal diferença entre os valores ficou restrita ao tempo de chegada ao valor máximo. Nota-se, ainda, que a partir de  $\alpha_m=0,0050 \text{ dia}^{-1}$  os valores da concentração em ambas as fases apresentam valores similares, inclusive com tempos próximos: com o aumento de  $\alpha_m$  ocorre uma diminuição significativa na diferença dos tempos de chegada ao valor máximo.

O ponto de observação N4 apresentou os valores das concentrações nas fases móvel e estagnada bastante próximos, oscilando entre  $0,003 < C < 0,007 \text{ mg/cm}^3$ , sendo que, no intervalo de valores de  $\alpha_m$  estudado, a maior concentração ocorreu com  $\alpha_m=0,0050 \text{ dia}^{-1}$ . Ressalta-se que os valores máximos de concentração neste ponto também ficaram muito próximos dos valores obtidos para a análise de sensibilidade de  $f$ , indicando que, no problema em estudo, para distâncias maiores do termo fonte, tanto  $\alpha_m$  quanto  $f$  interferem pouco nos resultados da simulação.

Analisando apenas os valores da região estagnada, verifica-se que  $\alpha_m$  tem pouca influência nos valores da concentração de urânio sorvida pelo solo visto que com variações de  $\alpha_m$  em torno de duas ordens de grandeza a variação no valor da concentração ficou em torno de 50%.

De modo geral, além do atraso na chegada à concentração máxima que é mais significativo para valores de  $\alpha_m > 0,0010 \text{ dia}^{-1}$ , observa-se que, com o aumento no valor de  $\alpha_m$ , há uma maior retenção do urânio na região estagnada, o que pode ser verificado comparando-se as plumas das Figuras 4.37 e 4.38, que apresentam as plumas de urânio para os valores de  $\alpha_m=0,0005 \text{ dia}^{-1}$  e  $\alpha_m=0,1000 \text{ dia}^{-1}$  decorridos 30 anos do vazamento.

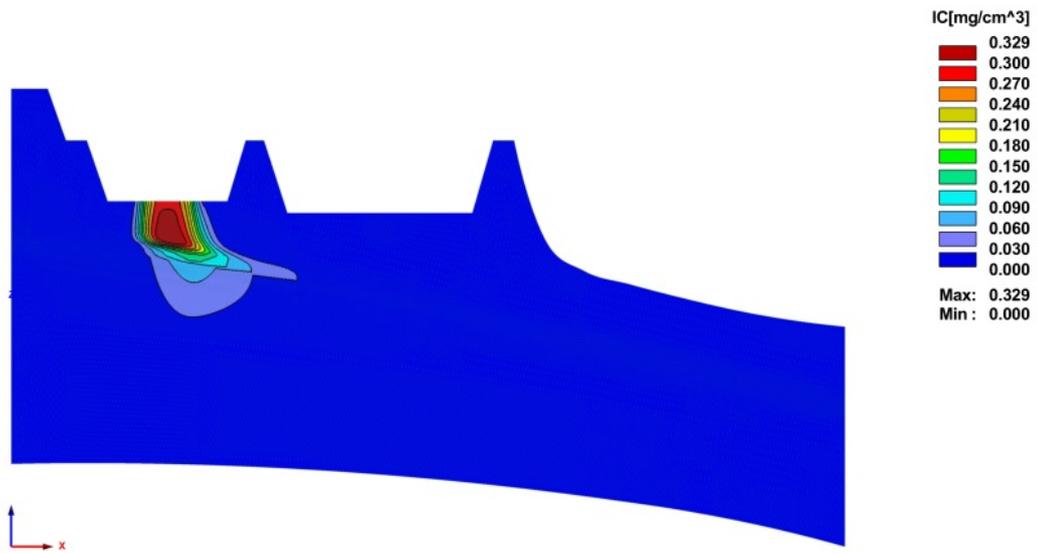


Figura 4.37: Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -  $\alpha_m = 0,0005 \text{ dia}^{-1}$ .

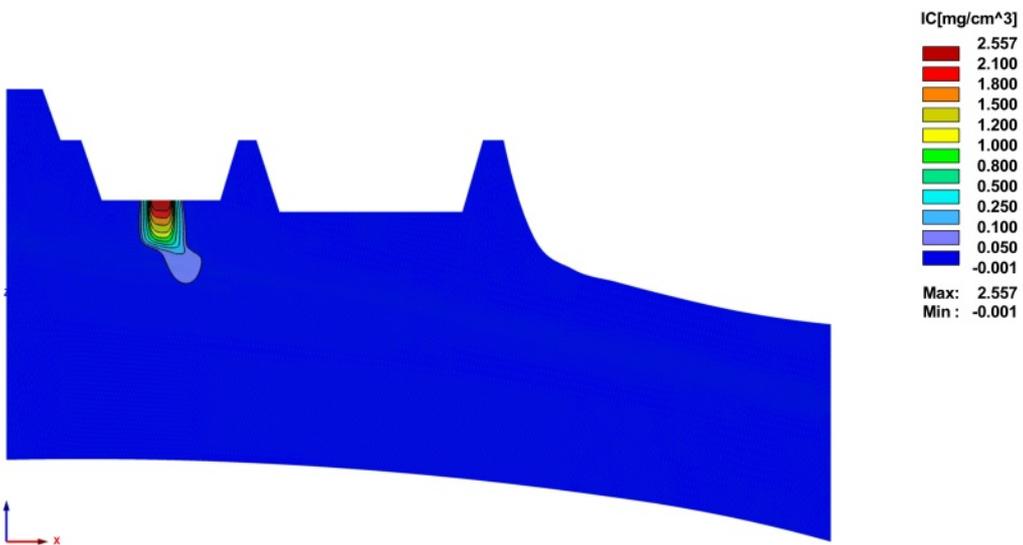


Figura 4.38: Concentração de urânio sorvido no solo 30 anos após o vazamento -  $\alpha_m = 0,1000 \text{ dia}^{-1}$ .

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

A plataforma da URA, por abrigar o pátio de lixiviação e os diversos tanques que armazenam os líquidos de processo, é uma área bastante vulnerável frente à contaminação do solo e das águas subterrâneas por substâncias químicas e/ou radioativas.

A avaliação de problemas de contaminação envolve o conhecimento de processos que ocorrem simultaneamente no solo, dentre os quais se destacam o fluxo de água e o transporte de soluto. Nesse sentido, a modelagem matemática mostra-se uma ferramenta bastante útil na avaliação de cenários de contaminação.

Neste trabalho foi realizada a modelagem da área da plataforma da URA para o estudo do transporte de urânio a partir do código de simulação computacional HYDRUS-2D/3D. Foram realizados ensaios de batelada para a determinação das isotermas de sorção específicas para a região, utilizando-se uma amostra de solo e o licor de urânio coletados no local, de modo a tornar a simulação mais realista ao reproduzir em laboratório as condições de campo.

### 5.1 Conclusões

Para reproduzir as condições da contaminação no solo abaixo do tanque de armazenamento de licor e nos aquíferos, foram realizados, respectivamente, ensaios em pH igual a 2, bem como em pH igual a 4. No ensaio em pH igual a 2, a isoterma linear foi a que melhor descreveu os pontos experimentais, sendo o valor do  $K_d$  igual

a 2,67 mL/g. Por outro lado, no ensaio em pH igual a 4, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os pontos obtidos nos experimentos.

A simulação do transporte do traçador ( $K_d = 0$  mL/g) mostrou que a pluma desloca-se relativamente rápido da área em estudo; no entanto, grande parte do traçador permanece imobilizada na região abaixo do tanque, pois o pequeno fluxo de água no local, especialmente o vertical, associado à impermeabilização de grande parte da superfície devido à presença dos tanques, são incapazes de mobilizar todo o material liberado durante o evento. Contudo, a simulação indica que uma parcela do traçador alcança os aquíferos granular e fissural.

Embora os valores de sorção obtidos, em especial do  $K_d$ , tenham sido relativamente baixos quando comparados aos valores apresentados pela literatura, o transporte em equilíbrio físico mostrou que, durante o intervalo de tempo avaliado, praticamente não houve deslocamento da pluma, pois ao se efetuar o reparo na geomembrana e interromper o vazamento, a ausência do fluxo vertical, aliada a baixa dispersão lateral no aquífero granular, fazem com que praticamente todo o urânio liberado durante o evento fique retido imediatamente abaixo da região do vazamento, sequer alcançando o aquífero granular. Logo, devido às características heterogêneas da subsuperfície no local, admitiu-se a existência de fluxos preferenciais, modeladas pelo transporte em não equilíbrio físico.

O transporte em não equilíbrio físico mostrou-se mais realista, uma vez que foram utilizados parâmetros de transporte ajustados com os dados de monitoração do local. Ao se comparar este modelo com o modelo de equilíbrio físico, verificou-se um maior deslocamento da pluma de urânio na região móvel e um acúmulo na região estagnada.

Do mesmo modo que no transporte de traçador, grande parte do urânio presente no termo fonte ficou retida logo abaixo da região onde aconteceu o vazamento, embora uma pequena quantidade tenha alcançado os aquíferos, justificando a adoção de medidas de remediação, tão logo seja notada qualquer anormalidade na estanqueidade dos tanques de armazenamento dos líquidos de processo. Neste caso, bastaria a remoção do solo no local onde for observada a falha.

Adicionalmente, foi realizada a análise de sensibilidade para os parâmetros  $f$

e  $\alpha_m$ , de modo a verificar os efeitos causados na simulação em função da variação nos mesmos. Pela análise, ambos os parâmetros mostraram-se sensíveis durante a simulação do problema da plataforma, contudo, para regiões mais distantes do termo fonte, os valores de  $\alpha_m$  e de  $f$  pouco influenciaram nos resultados da simulação.

Por fim, conforme os resultados apresentados neste estudo, verifica-se que a avaliação do transporte de urânio através da modelagem computacional fornece uma boa estimativa dos fenômenos em ocorrência no solo, permitindo não só a tomada de decisão quanto às ações a serem implementadas para a remediação da área, como também, a partir do alcance e da concentração da pluma, estimar o acréscimo de dose radiológica efetiva sobre as populações em longo prazo.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para aprimoramento da avaliação do transporte na área da plataforma propõem-se como trabalhos futuros:

- Realizar novos ensaios de sorção abrangendo toda a faixa de concentração do licor (0 a 3.200  $mg/L$ ) para a verificação do comportamento das isotermas.
- Aprofundar os estudos sobre a hidrogeologia do local, a fim de que os resultados da simulação possam refletir de forma mais precisa o transporte de solutos na área da plataforma.
- Estudar o problema da plataforma da URA através da modelagem geoquímica, de modo que sejam considerados no transporte os fenômenos de sorção/desorção, reações químicas, interação entre cátions e ânions no sistema, entre outros.

# Referências Bibliográficas

- Bain, J. G., Mayer, K. U., Blowes, D. W., e Frind, E. O. (2001). Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52:109–135.
- Batalha, M. S. (2011). Transporte multicomponente dos contaminantes liberados no ambiente pela aplicação de fosfogesso. M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of fluid in porous media*. New York, NY.
- Beven, K. e Germann, P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18:1311–1325.
- Bezerra, C. R. (2011). Modelagem geoquímica do  $^{226}\text{Ra}$  nas pilhas de fosfogesso. M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Brown, C. F., Schaef, H. T., Pierce, E. M., Lindberg, J., Wang, Z., Gassman, P., e Catalano, J. (2002). 300 area uranium leach and adsorption project. Technical report, Pacific Northwest National Laboratory.
- Brown, P. L. e Lowson, R. T. (1997). The use of kinetic modelling as a tool in the assessment of contaminant release during rehabilitation of a uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, 26:27–34.
- Caldwell, T. G., Wöhling, T., Young, M. H., Boyle, D. P., e McDonald, E. V. (2012). Characterizing disturbed desert soils using multiobjective parameter optimizations. *Vadose Zone Journal*, 12(1):–.

- CONAMA (2008). *Resolução n. 396, de 03 de Abril de 2008*. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília.
- COPPE (2006). Estudo de dispersão de rejeitos radioativos das células dos depósitos de rejeitos líquidos tratados (ponds) na Unidade de Concentrado de Urânio na INB-Caetité BA. Relatório final de projeto, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Mecânica (PEM) - COPPE - Laboratório de Transmissão e Tecnologia do Calor (LTTC), Rio de Janeiro.
- COPPE (2008). Caracterização, migração de radionuclídeos e análise de impacto radiológico no sítio das pilhas de minério lixiviado e estéril da URA, Caetité, Bahia. Relatório final de projeto, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Mecânica (PEM) - COPPE - Laboratório de Transmissão e Tecnologia do Calor ( LTTC), Rio de Janeiro.
- COPPE (2012). Caracterização, migração de radionuclídeos e análise de impacto radiológico na plataforma da URA, Caetité, Bahia. Relatório final de projeto, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Engenharia Nuclear (PEN) - COPPE - Laboratório de Simulação e Métodos em Engenharia (LASME), Rio de Janeiro.
- Costa, T. C. C., Accioly, L. J. O., Oliveira, M. A. J., Oliveira, L. M. T., e Guimarães, D. P. (2009). Áreas para conservação no bioma Caatinga por meio da análise de fatores biofísicos e antrópicos com a diversidade florística. In Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, editor, *Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, páginas 5159–5167, Natal.
- Crawford, J. (1999). Geochemical modelling - a review of current capabilities and future directions. Technical report, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.
- Curtis, G. P., Davis, J. A., e Naftz, D. L. (2006). Simulation of reactive transport of uranium (VI) in groundwater with variable chemical conditions. *Water Resources Research*, 42:1–15.

- Delleur, J. W. (2007). *The handbook of groundwater engineering*. CRC Press, 2a. edição.
- Elango, L., Brindha, K., Kalpana, L., Sunny, F., Nair, R. N., e Murugan, R. (2012). Groundwater flow and radionuclide decay-chain transport modelling around a proposed uranium tailings pond in India. *Hydrogeology Journal*, 20:797–812.
- Elango, L., Stagnitti, F., Gnanasundar, D., Rajmohan, N., Salzman, S., LeBlanc, M., e Hill, J. (2004). *Environmental sciences and environmental computing*, volume II, chapter A Review of Recent Solute Transport Models and a Case Study. The EnviroComp Institute.
- Embrapa (2006). *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 2a. edição.
- EPA (1992). Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical report, US Environmental Protection Agency.
- EPA (1999a). Understanding variation in partition coefficient Kd values. Volume I: the Kd model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Technical report, US Environmental Protection Agency.
- EPA (1999b). Understanding variation in partition coefficient Kd values. Volume II: review of geochemistry and available Kd values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium ( $^3\text{H}$ ), and uranium. Technical report, US Environmental Protection Agency.
- Feddes, R., Kowalik, P., e Zaradny, H. (1978). *Simulation of field water use and crop yield*. A Halsted Press book. John Wiley & Sons Australia, Limited.
- FEFLOW 6 (2010). *User manual*. DHI-WASY GmbH, Berlin.
- Fernandes, H. H. F., Dourado, E. R. G., Pontedeiro, E. M., e Su, J. (2013). Determination of uranium partition coefficients of a semi-arid soil in Bahia. In ABEN, editor, *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013*, Recife.
- Fetter, C. W. (1999). *Contaminant hydrology*. Prentice Hall.

- Flühler, H., Durner, W., e Flury, M. (1996). Lateral solute mixing processes - a key for understanding field-scale transport of water and solutes. *Geoderma*, 70:165–183.
- Furrer, G., Sollins, P., e Westall, J. (1990). The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: II. Acidity of soil solution. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 54:2363–2374.
- Furrer, G. e Westall, J. C. (1989). The study of soil chemistry through quasi-steady-state models: I. Mathematical definition of model. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53:595–601.
- Gärdenäs, A. I., Simůnek, J., Jarvis, N., e van Genuchten, M. T. (2006). Two-dimensional modelling of preferential water flow and pesticide transport from a tile-drained field. *Journal of Hydrology*, 329:647–660.
- GEOSERVICE (2004). Estudo hidrogeológico ambiental para caracterização do potencial de contaminação de solos e água subterrânea na área da Unidade de Concentrado de Urânio em Caetité-Bahia. Technical report, GEOSERVICE.
- Gerke, H. H. e van Genuchten, M. T. (1993a). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29(2):1225–1238.
- Gerke, H. H. e van Genuchten, M. T. (1993b). Evaluation of a first-order water transfer term for variably-saturated dual-porosity models. *Water Resources Research*, 29(4):1225–1238.
- Gerke, H. H. e van Genuchten, M. T. (1996). Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. *Advances in Water Resources*, 19:343–357.
- Giné-Rosias, M. F. (1998). *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)*. Série Didática. USP, Piracicaba.

- Hargreaves, G. H. e Allen, R. G. (2003). History and evaluation of Hargreaves evapotranspiration equation. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 129(1):53–63.
- Hillel, D. (2004). *Introduction to environmental soil physics*. Elsevier Science, San Diego, California.
- INB (2012). Relatório dos programas de monitoração ambiental, de efluentes e rejeitos, da qualidade do ar e das águas subterrâneas 2009 a 2011. Relatório RT-URA-20-12, Indústrias Nucleares do Brasil - INB S/A, Caetité.
- Inoue, M., Simůnek, J., Shiozawa, S., e Hopmans, J. W. (2000). Simultaneous estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient infiltration experiments. *Advances in Water Resources*, 23:677–688.
- Jacques, D. e Simůnek, J. (2005). *User manual of the multicomponent variably-saturated flow and transport model HP1 - Version 1.0*. SCK-CEN, Belgium.
- Jacques, D., Simůnek, J., Mallants, D., e van Genuchten, M. T. (2008). Modeling coupled hydrologic and chemical processes: long-term uranium transport following phosphorus fertilization. *Vadose Zone Journal*, 7(2):698–711.
- Jarvis, N. J. (1998). Modeling the impact of preferential flow on nonpoint source pollution. In Selim, H.M., M. L. e., editor, *Physical Nonequilibrium in Soils: Modeling and Application*, páginas 195–221. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.
- Jarvis, N. J. (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58:523–546.
- Jury, W. e Horton, R. (2004). *Soil physics*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 6a. edição.
- Maity, S., Mishra, S., e Pandit, G. G. (2012). Estimation of distribution coefficient of uranium around a uranium mining site. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295(2):1581–1588.

- Mallants, D., van Genuchten, M. T., Simůnek, J., Jacques, D., e Seetharam, S. (2011). Leaching of contaminants to groundwater. In Swartjes, F. A., editor, *Dealing with Contaminated Sites*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Maraqá, M. A. (2001). Prediction of mass-transfer coefficient for solute transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53:153–171.
- Mayer, K. (2000). *MIN3P V1.0 User Guide*. University of Waterloo, Department of Earth Sciences, Canadá.
- Mertens, J., Stenger, R., e Barkle, G. F. (2006). Multiobjective inverse modeling for soil parameter estimation and model verification. *Vadose Zone Journal*, 5(3):917–933.
- Mishra, S., Maity, S., Bhalke, S., Pandit, G. G., Puranik, V. D., e Kushwaha, H. S. (2011). Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 294(1):97–102.
- Nakhaei, M. e Simůnek, J. (2013). Estimating the soil hydraulic and thermal properties of unsaturated porous media using HYDRUS-2D. In Simůnek, J., van Genuchten, M. T., e Kodešová, R., editors, *Proceedings of the 4th International Conference: HYDRUS Software Applications to Subsurface Flow and Contaminant Transport Problems*, páginas 257–266, Prague, Czech Republic. Dept. of Soil Science and Geology, Czech University of Life Sciences.
- Naveira-Cotta, C. P., Pontedeiro, E. M., Cotta, R. M., Su, J., e van Genuchten, M. T. (2012). Environmental impact assessment of liquid waste ponds in uranium milling installations. *Waste and Biomass Valorization*, 4:197–211.
- Parkhurst, D. L. e Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. Water Resources Investigations, Denver, Colorado, USA.
- Pereira, E. M., Chang, H. K., e Soto, M. A. A. (2011). Estimativa de alguns

- parâmetros de transporte de contaminantes para solos brasileiros. *Geociências UNESP*, 30(3):383–398.
- PLANARQ (1997). Estudo de impacto ambiental - EIA do Complexo Uranífero Mínero-Industrial de Lagoa Real, Caetité, BA. Technical report, Planejamento Ambiental e Arquitetura Ltda, Salvador.
- Santos, J. S. (2011). *Estratégias analíticas para determinação de urânio em amostras de águas e efluentes industriais*. D.Sc., Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- Schaap, M. G., Leij, F. J., e van Genuchten, M. T. (2001). Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *Journal of Hydrology*, 251:163–176.
- Sheppard, S., Long, J., e Sanipelli, B. (2009). Solid/liquid partition coefficients (Kd) for selected soils and sediments at Forsmark and Laxemar-Simpevarp. Technical report, Geological Survey of Sweden (SGU).
- Simůnek, J., Jarvis, N. J., van Genuchten, M. T., e Gårdenäs, A. I. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272:14–35.
- Simůnek, J. e van Genuchten, M. T. (2008). Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS. *Vadose Zone Journal*, 7(2):782–795.
- Simůnek, J., van Genuchten, M. T., e Sejna, M. (2005). *The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media*. University of California Riverside - Department of Environmental Sciences, Riverside. Technical Manual - Version 2.0.
- Simůnek, J., van Genuchten, M. T., e Sejna, M. (2008). Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes. *Vadose Zone Journal*, 7(2):587–600.

- Simůnek, J., van Genuchten, M. T., e Sejna, M. (2011). *The HYDRUS software package for simulating the two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media*. PC-Progress, Prague. Technical Manual - Version 2.0.
- Simůnek, J., van Genuchten, M. T., e Sejna, M. (2012). HYDRUS: model use, calibration, and validation. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 55(4):1261–1274.
- Skopp, J. (1981). Comment on micro-, meso- and macroporosity of soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45:1246.
- Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T., e Sumner, M. E. (1996). *Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods*. Series 5. Soil Science Society of America, Inc, Madison.
- Stagnitti, F., Li, L., Barry, A., Allinson, G., Parlange, J.-Y., Steenhuis, W., e Lakshmanan, E. (2001). Modelling solute transport in structured soils: performance evaluation of the ADR and TRM models. *Mathematical and Computer Modelling*, 34:433–440.
- Thibault, D., Sheppard, M., e Smith, P. (1990). A critical compilation and review of default soil solid/liquid partition coefficients,  $K_d$ , for use in environmental assessments. Technical Report AECL-10125, Atomic Energy of Canada Limited - Whiteshell Nuclear Research Establishment, Manitoba.
- van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44:892–898.
- van Genuchten, M. T. e Dalton, F. N. (1986). Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma*, 38:165–183.

- van Genuchten, M. T., Naveira-Cotta, C. P., Skaggs, T. H., Raoof, A., e Pontedeiro, E. M. (2014). chapter The use of numerical flow and transport models in environmental analysis. Springer.
- van Genuchten, M. T. e Parker, J. C. (1984). Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Science Society of America Journal*, 48:703–708.
- van Genuchten, M. T., Pontedeiro, E. M., e Cotta, R. M. (2009). Modeling nonequilibrium contaminant transport processes in soils and groundwater. In *International Symposium on Convective Heat and Mass Transfer in Sustainable Energy, Tunisia*.
- van Genuchten, M. T. e Wagenet, R. J. (1989). Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America*, 53(5):1303–1310.
- van Genuchten, M. T. e Wierenga, J. P. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil*, 40(4):473–480.
- Vrugt, J. A., Stauffer P. H., Wöhling, T., Robinson, B. A., e Vesselinov, V. V. (2008). Inverse modeling of subsurface flow and transport properties: a review with new developments. *Vadose Zone Journal*, 7(2):843–864.
- Wolfram, S. (2003). *The mathematica book*. Wolfram Media, New York, Champaign, IL, 5a. edição.