

3

Modelo de Transporte

O transporte de um contaminante nos fluxos subterrâneos depende das suas propriedades físico-químicas e da natureza da matriz porosa onde ocorre a migração do poluente. Os *processos não destrutivos* da redução na concentração da massa de um contaminante dissolvido nas águas subterrâneas envolvem uma redução da concentração do contaminante, mas não existe uma redução da massa total. Os chamados *processos destrutivos* implicam que o poluente vai ser degradado (Alvarez e Illman, 2006).

Os processos não destrutivos incluem fenômenos físicos tais como a *adveção*, a *dispersão hidrodinâmica* (*dispersão mecânica* junto com a *difusão*), a *adsorção*, a *diluição* e *volatilização*. Em relação com os processos destrutivos incluem processos de *biodegradação* e *degradação abiótica* (Alvarez e Illman, 2006). O conceito de atenuação natural inclui a soma de todos os mecanismos de redução da concentração de poluentes, tanto destrutivos e não destrutivos que ocorrem em meios porosos saturados.

Os processos de adveção, dispersão, adsorção e degradação são integrados na equação que governa a evolução do transporte de contaminantes na zona saturada do meio poroso aquífero. Esta equação é baseada no balanço da massa de poluente, onde acontece uma variação do mesmo por unidade de volume e por unidade de tempo. Os processos relacionados com a entrada de contaminantes são a adveção e a dispersão hidrodinâmica. Os processos para os fluxos de saída são a dispersão hidrodinâmica, adveção, adsorção e biodegradação. Assim o balanço de massa poluente é:

Varição da concentração de soluto = entrada – saída.

Ao considerar as entradas e saídas de água subterrânea dentro da equação de transporte de massa, devido às fontes e bombeamentos, gera uma diminuição na concentração de solutos na água (*diluição*). Esta redução deve ser considerada na equação do transporte, gerando que o balanço de massa seja estabelecido como:

Varição total = variação por advecção + variação por dispersão + reação adsorção + fontes/extração.

Assim, a equação diferencial tridimensional que representa a descrição conceitual da migração e atenuação de contaminantes em meio poroso saturado é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial(v_i C)}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right] \pm q_s \frac{C_s}{\theta} + r \quad (3-1)$$

em que:

- C = concentração do soluto dissolvido na água subterrânea [ML^{-3}].
- t = tempo [T].
- D_{ij} = tensor de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}].
- v_i = velocidade de transporte na direção i [LT^{-1}].
- q_s = taxa de fluxo de água por unidade de área normal à direção do fluxo [LT^{-1}].
- θ = porosidade efetiva [%].
- C_s = concentração da fonte [ML^{-3}].
- r = termo de efeitos de adsorção e reação química [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$].

As reações r serão estudadas ao longo do capítulo, também as próximas seções vão estabelecer a equação (3-1) para o caso de uma dimensão, e assim fornecer didaticamente a física subjacente na equação.

3.1.

Processos de Transporte

O transporte de massa de contaminantes em meios porosos saturados, como o caso dos aquíferos, é o resultado de três processos (Alfaro, 2005):

- Difusão molecular.
- Dispersão mecânica.
- Advecção.

3.1.1.

Difusão Molecular

A difusão molecular é um processo que determina o movimento de um soluto (massa de contaminante) nos fluxos das águas subterrâneas a partir de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração. Em outras palavras, é o movimento de solutos contaminantes condicionado pelo gradiente de concentração. Este processo é regido pelas *leis de Fick* adaptadas para meios porosos. A primeira *lei de Fick* (unidimensional) para uma concentração em estado estacionário fornece:

$$F = -D^* \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (3-2)$$

No caso de um regime transitório a *segunda lei de Fick* é:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3-3)$$

em que:

- F = fluxo de massa por unidade de área e unidade de tempo [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$].
- C = concentração de contaminantes (em função da posição e do tempo) [ML^{-3}].
- t = tempo [T].

- $D^* = D \cdot \omega$: coeficiente de difusão em meios porosos [L^2T^{-1}].
- D = coeficiente de difusão em água livre [L^2T^{-1}].
- $\omega = f\left(\frac{1}{T^{*2}}\right)$: coeficiente dependente do inverso do quadrado coeficiente de tortuosidade [-].
- $T^* = \frac{L_t}{L_r}$: tortuosidade [-].
- L_t = comprimento do caminho entre dois pontos [L].
- L_r = distância em linha reta entre os dois pontos [L].

Segundo Alfaro (Alfaro, 2005) o *coeficiente de difusão*, D^* , é determinado no laboratório, sendo diretamente proporcional ao coeficiente de difusão molecular na água livre e inversamente proporcional ao quadrado da tortuosidade do meio poroso. Seus valores variam entre 0,01 e 0,5.

3.1.2.

Dispersão Mecânica

Este processo é produzido porque todas as partículas da água subterrânea não se movimentam uniformemente no meio poroso, gerando uma diluição do contaminante. A dispersão é estabelecida na direção do fluxo subterrâneo (dispersão longitudinal) e na direção transversal (dispersão transversal). As causas principais de dispersão são:

- A fricção entre as partículas da água com as paredes da matriz do meio poroso. Isto envolve que as partículas viajam mais rapidamente quando não são submetidas na matriz porosa.
- Os caminhos tortuosos que limitam o tempo de trânsito.
- A dimensão dos poros da matriz porosa condicionada a velocidade do fluxo.

Por outro lado, o coeficiente de dispersão mecânica é expresso como:

- Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal: $D_{ML} = \alpha_i \cdot v_i$

- Coeficiente de dispersão mecânica transversal: $D_{MT} = \alpha_j \cdot v_i$

em que:

- α : é a dispersividade nas direções i e j [L].
- v : é a velocidade de fluxo nas direções i e j [LT⁻¹].

Os solutos que migram nas águas subterrâneas tendem a misturar e dispersar-se como resultado de dois processos fundamentais:

- Dispersão mecânica devido às variações na velocidade do fluxo subterrâneo.
- Difusão molecular.

A difusão molecular é governada pela primeira lei de Fick para meios porosos, mais, não existe um modelo testado para o fluxo de massa no caso de uma dispersão mecânica. A dispersão mecânica depende de muitos processos complexos e não é governada por uma lei específica do fluxo de massa, no entanto, é qualitativamente semelhante ao processo de difusão molecular, tornando-se possível modelar a dispersão mecânica pela primeira lei de Fick. O efeito da dispersão mecânica em conjunto com a difusão molecular é chamado como o processo de dispersão hidrodinâmica ou macrodispersão, tendo os seguintes coeficientes:

- $D_{mx} = \alpha_x \cdot v_x + D^*$: que é o coeficiente de macrodispersão no sentido do fluxo subterrâneo [L²T⁻¹].
- $D_{my} = \alpha_y \cdot v_x + D^*$: que é o coeficiente de macrodispersão no sentido transversal do fluxo subterrâneo [L²T⁻¹].

Alfaro (Alfaro, 2005) estabelece que a dispersão hidrodinâmica ou difusão molecular domine sobre a dispersão mecânica usando o *número de Peclet*:

$$P = \frac{v \cdot L}{D_{mx}} \quad (3-4)$$

em que:

- v = velocidade média do escoamento real [LT^{-1}].
- L = comprimento do trajecto percorrido [L].
- D_{mx} = coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direcção do fluxo.

Para os valores de $P > 6$ a dispersão mecânica domina, e para os valores de $P < 6$ a difusão molecular tem maior presença.

3.1.3.

Transporte Advectivo

Este tipo de transporte de contaminantes é realizado ao longo das linhas de fluxo das águas subterrâneas. É gerado devido à existência do gradiente hidráulico nos aquíferos. Este transporte é governado pela lei de Darcy.

Como foi mencionado acima, o fluxo de massa poluente é estabelecido por:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = C(x,t) \cdot dQ = C(x,t) \cdot K \cdot i \cdot dA \quad (3-5)$$

em que:

- dM/dt = massa de contaminantes transportados em um intervalo de tempo dt [MT^{-1}].
- C = concentração de contaminantes nas águas subterrâneas [ML^{-3}].
- dQ = volume de água subterrânea que flui através de uma área dA num intervalo de tempo infinitesimal dt [$L^3 T^{-1}$].
- i = gradiente hidráulico [-].
- K = condutividade hidráulica do meio poroso [$L T^{-1}$].

Fazendo um balanço do volume infinitesimal de massa do meio poroso em um determinado intervalo de tempo e considerando que não existem fontes ou bombeamentos extrativos de massa poluente, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial(v^*C(x,t))_x}{\partial x} + \frac{\partial(v^*C(x,t))_y}{\partial y} + \frac{\partial(v^*C(x,t))_z}{\partial z} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \quad (3-6)$$

em que:

- v^* = velocidade real do fluxo das águas subterrâneas [LT^{-1}].
- x, y, z = coordenadas cartesianas do sistema [L].
- $C(x,t)$ = concentração da massa do contaminante na água subterrânea [ML^{-3}].
- t = é o tempo [T].

Assumindo um campo de velocidade constante a equação de fluxo unidirecional (3-6) é reduzida da maneira seguinte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (3-7)$$

A equação (3-7) representa, portanto, a expressão mais simples de transporte de massa de contaminantes devido ao transporte advectivo. A Figura 5 e a Figura 6 mostram os efeitos dos processos do transporte, descritas para fontes pontuais e contínuas de poluentes.

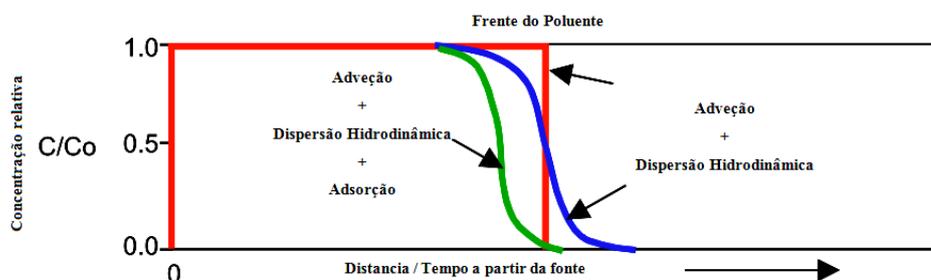


Figura 5 Efeito dos processos do transporte para uma fonte contínua

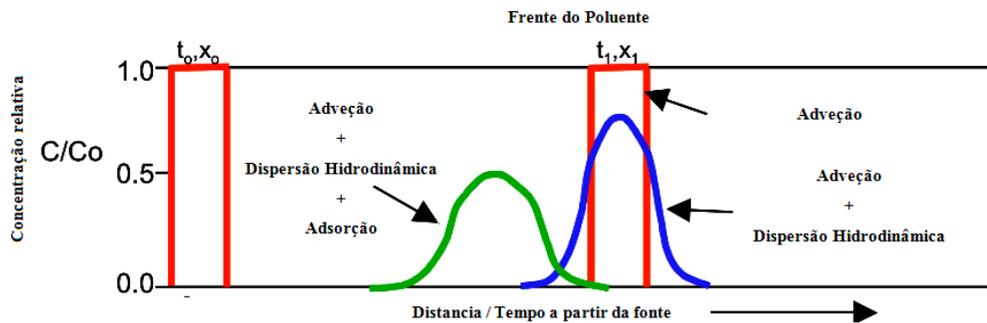


Figura 6 Efeito dos processos do transporte para uma fonte de tipo pontual

3.2.

Equação Unidimensional do Transporte de Massa

Considerando todos os processos descritos na seção anterior, a equação mais completa do transporte de massa poluente unidimensional (excluindo os efeitos da reação) assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_{mx} \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + D_{my} \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial y^2} - v_x \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (3-8)$$

O lado esquerdo da equação (3-8) define a evolução temporal. No lado direito ficam os termos que correspondem com a dispersão hidrodinâmica longitudinal, com a dispersão hidrodinâmica transversal e a componente de tipo advectivo. Esta equação deve ser amplificada ainda mais, tendo em conta os efeitos da reação contaminante com a massa da matriz porosa, ou a reação com outros elementos presentes em solução dentro das águas subterrâneas.

O apêndice desta dissertação determina com detalhe o balanço de massa para o modelo de transporte.

3.3.

Reações

Um soluto contaminante sendo dissolvido no fluxo das águas subterrâneas de um aquífero pode reagir quimicamente, por exemplo, as reações em fase líquida

regidas pela lei da ação de massas. As chamadas reações de sorção ocorrem entre na fase sólida (matriz porosa do aquífero) com um líquido (soluto migrante contaminante). Alvarez e Illman (Alvarez e Illman, 2006) fazem uma descrição em detalhes dos processos de degradação biótica e abiótica representadas geralmente pelas reações radioativas e reações de biodegradação.

3.3.1.

Reações de Sorção

As reações de sorção são reações onde os solutos contaminantes dissolvidos nas águas subterrâneas ficam retidos pela matriz porosa do aquífero, diminuindo assim a sua concentração na fase líquida (Filho e Feitosa, 2002). Seguem-se os diferentes tipos de sorção.

- *Adsorção*: quando o soluto é ligado à superfície da fase sólida por ação de forças eletrostáticas.
- *Quimisorção*: quando o soluto passa para a fase sólida devido a uma reação química.
- *Absorção*: quando o soluto é incorporado na estrutura do mineral da matriz porosa do aquífero, particularmente numa fase sólida.
- *Troca iônica*: quando íons da fase líquida são trocados com os da fase sólida até atingir o equilíbrio iônico.

O efeito de sorção é retardar o movimento do contaminante. Este efeito é conhecido como efeito retardado. Considerando este tipo de reação a equação de transporte toma a seguinte estrutura:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{mx} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{my} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_a}{\phi} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (3-9)$$

em que:

- ρ_a = é a densidade aparente do solo [ML⁻³]
- ϕ = teor de umidade volumétrico [-].

- C^* = é a massa de poluente adsorvido por unidade de massa da fase sólida [MM^{-1}].

O último termo da equação (3-9) corresponde à reação de sorção. No caso em que as reações de sorção sejam mais rápidas do que o fluxo de águas subterrâneas, chega um momento em que a transferência de soluto finaliza, assumindo um estado de equilíbrio entre a fase líquida e de fase sólida. Estas são chamadas reações de sorção em equilíbrio. Por outro lado, as reações cinéticas são mais lentas e não atingem o equilíbrio. Neste caso ocorrem processos de sorção e dessorção (soluto migra da fase sólida para a fase líquida) simultaneamente e continuamente.

3.3.2.

Reações em Estado de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio de sorção descrevem o mecanismo de sorção quando o processo é suficientemente rápido comparado com a velocidade do fluxo, alcançando assim uma condição de equilíbrio com a fase sorvida. As isotermas de equilíbrio podem ser: a isoterma linear, isoterma de *Freundlich* e isoterma de *Langmuir*. As isotermas em estado de não equilíbrio (Alfaro, 2005) não vão ser utilizadas na modelagem numérica de esta dissertação.

3.3.2.1.

Modelo de *Freundlich*

Para reações em estado estacionário o modelo de *Freundlich* define a incorporação de solutos à fase sólida. Este modelo é estabelecido pela relação:

$C^* = K_d \cdot C^N$, em que C^* é a massa de poluente adsorvido por unidade de peso da fase sólida e K_d é o chamado coeficiente de distribuição medido em Massa /massa. Assim, obtém-se a equação geral de transporte como se segue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{mx} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{my} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_a}{\theta} \cdot \frac{\partial (K_d \cdot C^N)}{\partial t} \quad (3-10)$$

em que o fator de retardamento é:

$$r_f = 1 + \frac{\rho_a \cdot K_d \cdot N \cdot C^{N-1}}{\theta} \quad (3-11)$$

onde K e N são constantes medidas em laboratórios e dependem das características do soluto e da fase sólida. Tomando logaritmos na expressão de *Freundlich*:

$$\log C^* = \log K_d + N \log C \quad (3-12)$$

Esta última expressão expressa sobre plano um plano bi-logarítmico (C^* no eixo x e C no eixo y) representa uma linha de pendente N e com origem na posição para o eixo x . A figura 3-3 mostra esta expressão logarítmica de *Freundlich*.

Neste modelo não-linear a sorção de um contaminante pela matriz de meio poroso é limitada, pois a partir de um determinado valor, um grande aumento em C gera incrementos muito pequenos em C^* .

3.3.2.2.

Modelo Linear

É um caso específico do modelo de *Freundlich* quando $N = 1$. A isoterma linear é uma relação linear entre a quantidade de soluto sorvido na matriz porosa C^* e a concentração do poluente nas águas subterrâneas C . Nesta expressão, K_d é o coeficiente de partição. A Figura 7 e a Figura 8 apresentam o gráfico que relaciona C e C^* . O fator de retardamento neste modelo é:

$$r_f = 1 + \frac{\rho_a \cdot K_d}{\theta} \quad (3-13)$$

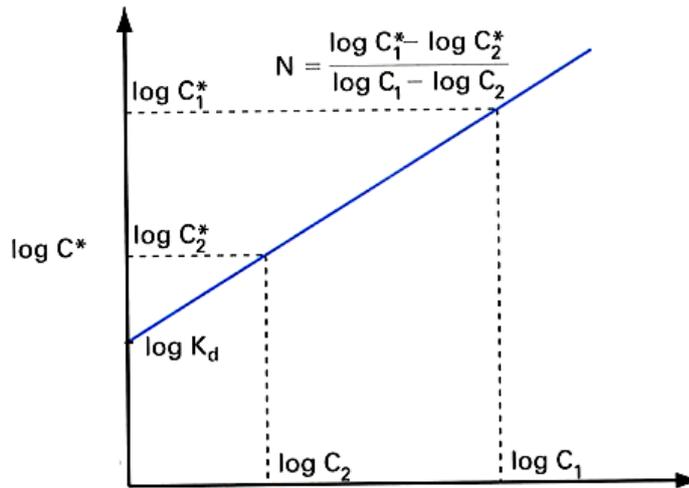


Figura 7 Expressão logarítmica de Freundlich (Alfaro, 2005)

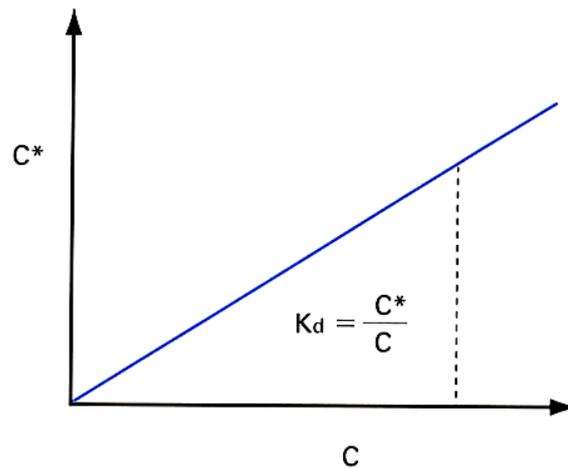


Figura 8 Modelo linear de sorção (Alfaro, 2005)

3.3.2.3.

Isoterma de *Langmuir*

A isoterma de *Langmuir* foi desenvolvida considerando um valor limite de soluto que pode ser sorvido pelas partículas do solo. Esta consideração resolve as limitações apresentadas nas isotermas lineares de *Freundlich*. Ela é definida pela relação:

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\sigma\beta} + \frac{C}{\beta} \quad (3-14)$$

Nesta equação σ é a constante de sorção [L^3M^{-1}] relacionada com a energia de ligação, e β é a quantidade máxima de soluto que pode ser absorvida pelo sólido. Assim, o fator de retardamento de *Langmuir* é:

$$r_f = 1 + \frac{\rho_a}{\theta} \cdot \frac{\sigma \cdot \beta}{(1 + \sigma \cdot C)^2} \quad (3-15)$$

3.3.2. Biodegradação

Um grande número de compostos orgânicos pode ser biodegradado pela ação de microrganismos no ambiente das águas subterrâneas. Durante a biodegradação alguns poluentes dissolvidos são transformados em produtos finais inofensivos como o dióxido de carbono e água. A biodegradação gera uma redução da massa de contaminantes no sistema, retardando a velocidade de propagação da frente da pluma (Fitts, 2002). Este efeito é mostrado nas Figuras 9 e 10.

A dinâmica biológica do solo, como uma agente capaz de degradar os compostos orgânicos, não foi descrita na literatura até 1975. No solo e nos sedimentos da superfície ficam uma vasta variedade de organismos que vão desde as bactérias procarióticas simples e cianobactérias em algas e protozoários eucarióticos complexos.

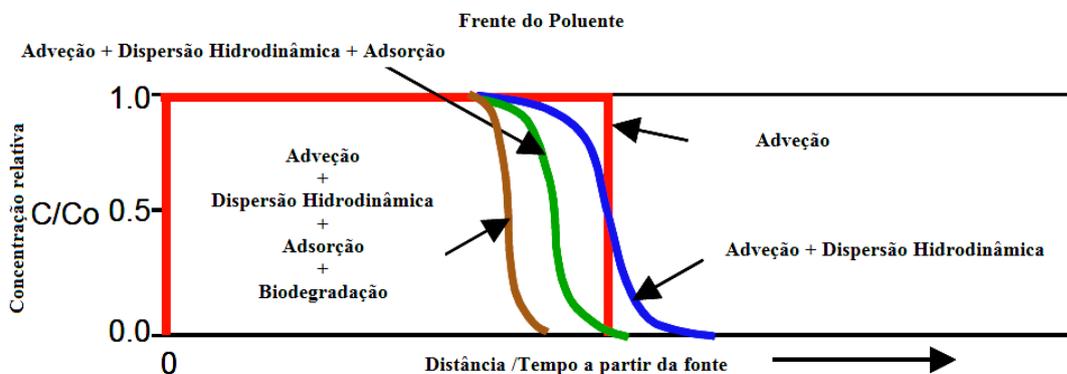


Figura 9 Efeito da biodegradação para uma fonte do poluente contínua

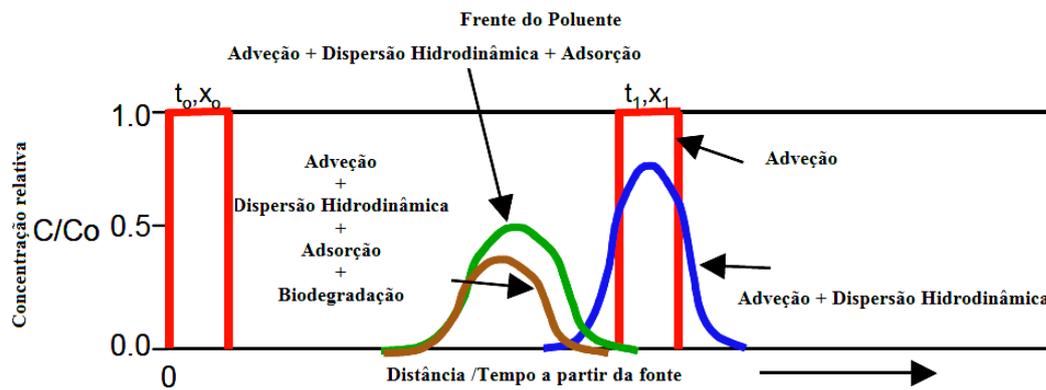


Figura 10 Efeito da biodegradação para uma fonte do poluente de tipo pontual

Ao longo das últimas décadas trabalhos de laboratórios e numerosos estudos de campo demonstraram a capacidade dos microorganismos do solo para degradar uma vasta variedade de compostos orgânicos, H. Prommer, D.A. Barry, C. Zheng fazem um estudo detalhado dos processos de biodegradação de hidrocarbonetos por atividade microbiana e a sua simulação numérica unidimensional (Prommer, Barry e Zheng, 2003). Os processos da degradação de compostos orgânicos podem ser aproximados mediante a cinética de primeira ordem, sendo a taxa de biodegradação expressa como se segue:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \lambda C \quad (3-16)$$

sendo λ a constante de decaimento de primeira ordem [T^{-1}].

A literatura mostra um grande número de dados cinéticos da vida média de um dado composto, pela similaridade na expressão de decaimento radioativo (Bugai, Skalsky, Dzhepo, Kubko, Kashparov, Van Meir e Stammose, 2012). A expressão anterior pode expressa como:

$$\lambda = \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)}{t} \quad (3-17)$$

onde C_o é a concentração inicial e C_t a concentração no tempo t , assim, quando a concentração decai para a metade da concentração inicial ($C_o/2$) é estabelecido a expressão da vida media de $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (3-18)$$

Na derivação da equação do transporte as taxas de reação de contaminantes dissolvidos e absorvidos são iguais. No entanto, deve-se levar em conta que a degradação pode ocorrer em diferentes velocidades, tanto para o soluto (λ_1) e para o soluto adsorvido no sólido (λ_2), de modo que o termo da degradação é:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \lambda_1 C + \lambda_2 \rho_b \frac{C_a}{\theta} \quad (3-19)$$

No entanto, como os poluentes orgânicos vão ser estudados na simulação do presente trabalho, a degradação na fase aquosa é muito maior do que o soluto adsorvido ($\lambda_1 \gg \lambda_2$), assim, o segundo termo da equação (3-19) não é considerado.