

6

Parâmetros de Transporte

6.1.

Introdução

Até aqui, o problema da infiltração do licor cáustico no terreno tem sido abordado do ponto de vista da Geotecnia tradicional, ou seja, foi estudado como esse fluxo de fluido contaminante promove variações de volume no solo. O problema tem um outro aspecto, onde entra o ponto de vista da Geotecnia ambiental, ou do transporte de contaminantes. E nesta abordagem para entender o processo de transporte de contaminantes, o primeiro passo é conhecer os parâmetros de transporte deste contaminante.

O edômetro ADS (Advecção – Dispersão – Sorção) permite medir os parâmetros de transporte de um contaminante em um determinado solo, logo após finalizado o processo de adensamento ou a um nível de tensões verticais qualquer. Este equipamento permite simular também distintos tipos de transporte de contaminantes, do tipo advectivo-difusivo, quando o gradiente hidráulico aplicado é maior que zero, o puramente difusivo quando o gradiente é igual a zero.

Basicamente, o que foi feito nesta etapa foi um ensaio de coluna sob um determinado nível de tensões verticais, ou seja, um ensaio de percolação de um fluido contaminado sob condições unidimensionais, através de uma amostra inicialmente saturada, sendo que a concentração do licor e a carga hidráulica aplicada são mantidas constantes no decorrer do ensaio.

Neste capítulo, se descrevem as metodologias usadas para o cálculo dos parâmetros de transporte, se apresentam os resultados obtidos e se faz uma revisão dos conceitos básicos de transporte de solutos.

6.2.

Conceitos básicos

O movimento de contaminantes não depende apenas do fluxo de fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, mas sim de mecanismos que por sua vez, dependem de processos físicos, químicos e biológicos, aos quais estas

substâncias são submetidas. A questão do transporte de massa através de meios porosos vem sendo estudada há muito tempo. Bear (1972) e Freeze and Cherry (1979) discutem os diferentes processos envolvidos neste transporte, na figura 6.1 se apresenta um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de substâncias contaminantes através do meio poroso.

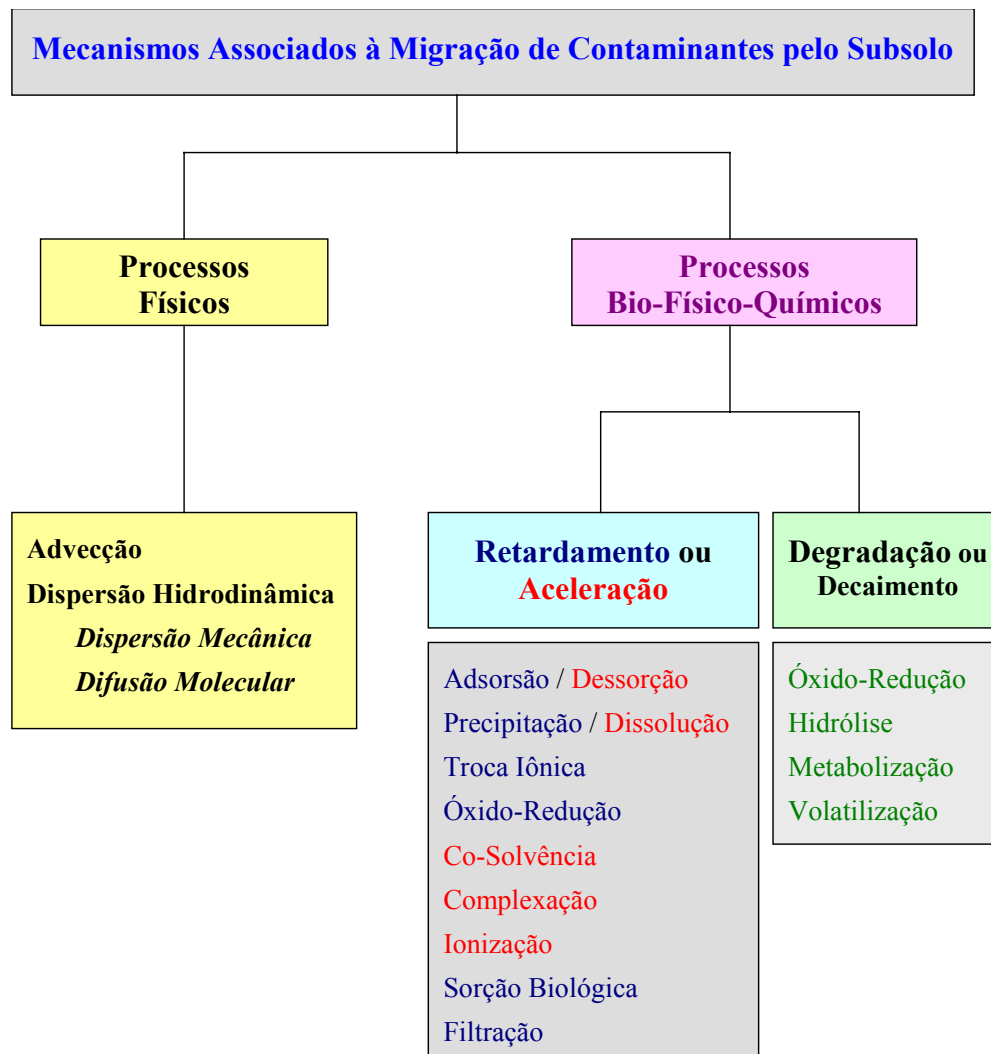


Figura 6.1 – Mecanismos de transporte de massa (de Campos, 2001)

O transporte de massa possui três ingredientes principais: o meio poroso, a substância contaminante e as condições ambientais. Na tabela 6.1 estão resumidas as propriedades destes ingredientes que definirão os mecanismos de transporte.

Características Básicas do Contaminante	
<ul style="list-style-type: none"> • Densidade • Concentração • Polaridade • Solubilidade • Co-Solvência • Volatilidade • Pressão de Vapor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH • Potencial Iônico • Demanda Biológica de O₂ • Demanda Química de O₂ • Teor e Finura de Sólidos em Suspensão • (Persistência) • (Toxidez)
Características Básicas do Meio Poroso	
<ul style="list-style-type: none"> • Teor e Tipo de Matéria Orgânica • Mineralogia e Teor de Finos • Capacidade de Troca Catiônica 	<ul style="list-style-type: none"> • Distribuição Granulométrica • Distribuição de Vazios • Grau de Saturação
Variáveis Ambientais	
<ul style="list-style-type: none"> • Condições Climáticas • Condições Hidrogeológicas • Condições Aeróbia / Anaeróbia • Microorganismos Nativos 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura • Fator Tempo • Pressão Atmosférica • Potencial Redox

Tabela 6.1 - Fatores Intervenientes no Transporte de Contaminantes pelo Subsolo (de Campos, 2001)

A seguir, são discutidos os aspectos gerais dos mecanismos físicos e químicos de transporte e retenção de contaminantes em meios porosos saturados, bem como as equações governantes desses processos e suas soluções analíticas.

6.2.1. Processos Físicos

- **Transporte por Advecção**

Denomina-se de advecção o transporte de contaminantes devido ao processo de fluxo de água no solo. Com o deslocamento da água, os solutos presentes na mesma se movimentam com uma velocidade que é igual à velocidade média da água e sem alterar sua concentração na solução. A equação que modela este tipo de transporte é a equação diferencial do transporte por advecção:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$v_x = \frac{k}{n} \times i \quad \text{Eq. 6.2}$$

onde, C=concentração do soluto[M/L³], v_x=velocidade de percolação[L/T], k= coeficiente de permeabilidade[L/T], n= porosidade e i= gradiente hidráulico.

- **Transporte por gradiente de concentração ou Difusão Molecular**

O transporte de contaminantes por difusão molecular ocorre devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Este fenômeno ocorre independentemente da velocidade do fluxo. A difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração, e pode ser expressa pela primeira lei de Fick,

$$F = -Dd \times \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. 6.3}$$

onde, F=fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo; Dd= coeficiente de difusão [L²/T]; dC/dx=gradiente de concentração [M/L³/L].

O sinal negativo indica que o movimento ocorre das áreas de maior concentração para as de menor concentração. Para sistemas onde a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda lei de Fick,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Dd \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Nos solos, e em geral nos meios porosos, a difusão é menor que em uma solução livre. Isso se deve à tortuosidade das trajetórias de fluxo e à retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Sendo assim, deve-se usar um coeficiente de difusão efetiva, D^* :

$$D^* = \omega \times Dd \quad \text{Eq. 6.5}$$

onde ω =coeficiente de tortuosidade (Bear, 1972).

- **Transporte por Dispersão**

Segundo Bear (1972), a mistura mecânica é decorrente da dispersão em canais individuais, do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes, devidas às variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo ou do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais.

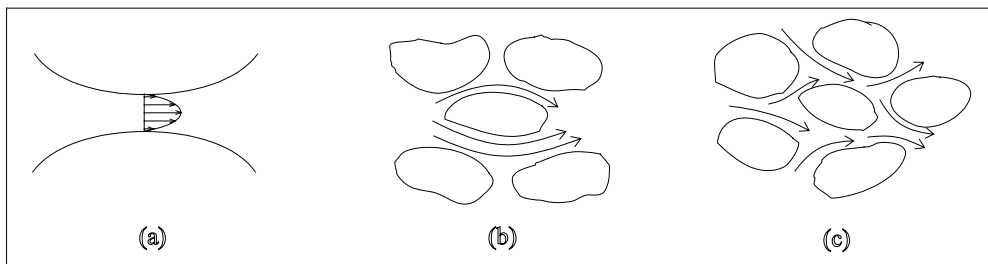


Figura 6.2 – Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações.

O espalhamento do contaminante na direção do fluxo da solução é denominado dispersão longitudinal. Já o espalhamento na direção perpendicular ao fluxo da solução é denominado dispersão transversal. A partir deste fenômeno, são definidos dois coeficientes:

- coeficiente de dispersão mecânica longitudinal $\longrightarrow \alpha_L X V_x$
- coeficiente de dispersão mecânica transversal $\longrightarrow \alpha_T X V_x$

onde α_L e α_T , são o coeficiente de dispersividade longitudinal e transversal, respectivamente, e são expressos em unidades de longitude.

- **Dispersão Hidrodinâmica**

Tratando-se de fluxo em meios porosos, o processo de difusão molecular não pode ser separado do processo de dispersão mecânica. Estes dois processos se combinam para definir o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h ,

$$\begin{aligned} Dh_L &= \alpha_L \times v_x + D^* \\ Dh_T &= \alpha_T \times v_x + D^* \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.6}$$

com, Dh_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal, Dh_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal e, v_x a velocidade de percolação. Ambos são expressos em $[L^2/T]$.

A influência relativa de cada uma destas parcelas na dispersão hidrodinâmica pode ser obtida utilizando o número de Peclet (Figura 6.3) :

$$Pe = \frac{d \times \bar{v}}{D^*} \quad \text{Eq. 6.7}$$

com Pe = número de Peclet (adimensional);

d = dimensão característica do grão, f (distribuição granulométrica)

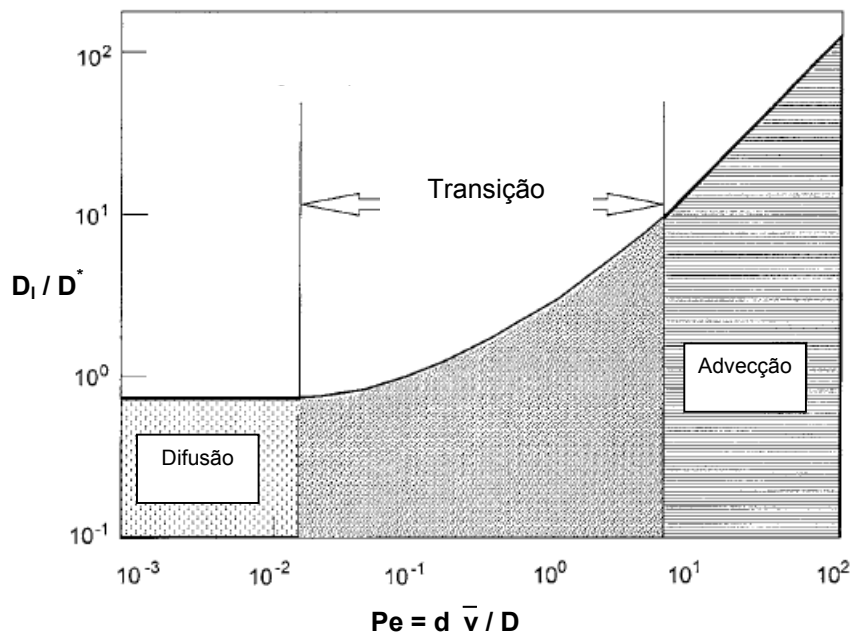


Figura 6.3 – Tipo de transporte dominante de acordo com o número de Peclet (Adaptado de Yong, 2001).

6.2.2. Processos Bio-Físico-Químicos

São processos envolvendo interações bio-físico-químicas, muitas das vezes complexas, de difícil separação em efeitos exclusivos de ordem física, química ou biológica, que podem propiciar tanto o retardamento ou aceleração do movimento de uma dada substância química através da água subterrânea, quanto a degradação desta substância ou o decaimento de efeitos deletérios da mesma ao longo do tempo.

6.2.2.1. Efeitos de Retardamento ou Aceleração

- **Adsorção / Dessorção**

A adsorção é o processo segundo o qual o soluto adere às superfícies dos sólidos devido às forças de atração aí existentes. Estas forças são decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais (substituição isomórfica) ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares, especialmente nas extremidades (e.g. Freeze & Cherry, 1979).

A adsorção constitui o mecanismo de retenção mais importante para moléculas polares e íons. A adsorção por troca iônica é mais lenta que a adsorção molecular (Voyutsky, 1978). De maneira geral, a primeira camada da substância é adsorvida por troca iônica, e as demais são atraídas por forças de Van der Waals (Yong et al., 1992).

A adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, enquanto que é apenas um dos mecanismos de retenção de substâncias orgânicas (LaGrega et al., 1994).

Este processo pode ser reversível, implicando na dessorção de cátions / ânions em função, por exemplo, de mudanças de pH.

- **Sorção hidrofóbica**

A sorção hidrofóbica é um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas (especialmente compostos orgânicos apolares) na matéria orgânica do

solo. É caracterizada pelo processo de partição, i.e., distribuição da substância entre duas fases (no caso, a solução e a matéria orgânica do solo) por dissolução exclusivamente (Yong et al., 1992; Hasset & Banwart, 1989; LaGrega et al., 1994; Yiacoumi & Tien, 1994; Chiou et al., 1979).

A matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água, e é funcional e conceitualmente análoga a um solvente orgânico como octanol, por exemplo (Boyd et al., 1989; Chiou et al., 1983). Os compostos orgânicos neutros, por terem mais afinidade com um solvente orgânico, passam da fase aquosa para a fase orgânica (é solubilizado na fase orgânica). Quanto menos polar for o composto, maior será a sua tendência a ser particionado na fase orgânica, também chamada fase hidrofóbica, a partir da água, que é um solvente polar (Mingelgrin & Gerstl, 1983). Equivalentemente, compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica. A partição é diferenciada da adsorção pela distribuição homogênea do material sorvido ao longo do volume total da fase hidrofóbica (Chiou, 1989). A partição é quantificada por meio do *coeficiente de partição octanol-água* (K_{ow}), que é uma medida da tendência de uma substância a se dissolver preferencialmente na água ou em um solvente orgânico (octanol). É determinado misturando-se a substância com octanol e água, dois líquidos imiscíveis, em quantidades iguais. O coeficiente é a razão entre as concentrações no octanol e na água, depois de atingido o equilíbrio (equação 6.8).

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{agua}} \quad \text{Eq. 6.8}$$

Quanto maior for este coeficiente, maior é a tendência da substância a se dissolver no solvente orgânico. Em outras palavras, este coeficiente é uma medida do quão hidrofóbico é o composto (Fetter, 1993).

O coeficiente K_{ow} é correlacionado com o grau de solubilidade na água (S_w) para muitos compostos orgânicos. Em geral, hidrocarbonetos têm baixa solubilidade em água e apresentam altos valores de K_{ow} . Substâncias que sofrem ionização ou que se associam em solução podem apresentar valores não usuais de K_{ow} .

Da mesma maneira, podem-se definir coeficientes de partição no carbono orgânico (K_{oc}) ou na matéria orgânica do solo (K_{om}). Como o peso da matéria

orgânica é maior do que o do carbono orgânico (segundo um fator aproximado de 1,724), o coeficiente K_{oc} é maior do que K_{om} para uma dada substância. Estes valores são relacionados pela equação 6.9 (Fetter, 1993).

$$K_{oc} = 1,724 K_{om} \quad \text{Eq. 6.9}$$

Tabela 6.2 - Classificação de compostos hidrofóbicos quanto à sua mobilidade no solo (apud Bewick, 1994).

K_{oc}	classe
0 - 50	muito alta
50 - 150	alta
150 - 500	média
500 - 2000	baixa
2000 - 5000	muito baixa
> 5000	imóvel

- **Precipitação / Dissolução**

A precipitação consiste no desprendimento de substâncias inicialmente em solução, que ocorre quando a sua concentração na solução excede o seu grau de solubilidade, e o excesso sai de solução (*precipita*). A precipitação é o processo inverso da dissolução. É um processo reversível, ou seja, se a concentração chegar a valores menores que o grau de solubilidade, pode ocorrer dissolução da substância precipitada. Este processo é fortemente afetado pela temperatura e pH.

Pode ocorrer dissolução na água do produto livre ou de formas sólidas de substâncias, por exemplo, através de lixiviação. Os produtos são mais comumente cátions ou ânions inorgânicos ou moléculas orgânicas polares ou apolares (LaGrega et al., 1994). Uma vez que há aumento da concentração do soluto, o seu transporte é facilitado.

- **Co-Solvência**

Consiste na dissolução da substância em mais de um solvente. Ocorre, em geral, com substâncias orgânicas, como resultado da introdução de certa quantidade de um solvente orgânico na subsuperfície. A presença de solventes

promove um aumento da interação entre o soluto e o solvente, que ocorre juntamente com a água. A mistura resultante pode aumentar dramaticamente a mobilidade de substâncias em comparação com o caso em que o solvente é a água pura. Em particular, a solubilidade de uma substância orgânica pode aumentar, e a capacidade de sorção do solo pode diminuir.

A introdução de solventes na água na faixa de 20% ou mais em termos de volume pode aumentar a solubilidade de compostos hidrofóbicos em mais de uma ordem de grandeza (LaGrega et al., 1994).

- **Complexação**

A formação de complexos (também denominada *complexação* ou *quelação*) consiste na formação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ânion ou molécula polar, chamado ligante. O arranjo metal-ligante é neutro e é denominado *complexo*, no qual os ligantes envolvem o metal (LaGrega et al., 1994; Fetter, 1993). A ligação formada pode ser covalente ou eletrostática (Fetter, 1993). Em geral, os complexos formados com ligantes inorgânicos são mais fracos que os formados com ligantes orgânicos (Yong et al., 1992).

A complexação aumenta a mobilidade potencial de um metal, pois o complexo formado é mais solúvel que o cátion metálico, além de o complexo envolver o que seriam íons metálicos livres, diminuindo, assim, as oportunidades de adsorção e precipitação destes íons (LaGrega et al., 1994).

- **Ionização**

Ácidos orgânicos podem doar elétrons em soluções aquosas, tornando-se ânions, o que aumenta significativamente a sua mobilidade na água (LaGrega et al., 1994).

Ácidos e bases fracas, muitas vezes têm constantes de dissociação que afetam profundamente o seu grau de ionização dentro da faixa normal de variação do pH dos solos, fazendo necessário considerar as características de sorção das formas ionizada e não ionizada (Bewick, 1994).

- **Filtração**

Além de substâncias dissolvidas, a água subterrânea contaminada muitas vezes contém partículas em suspensão, que podem ser o próprio poluente,

como bactérias ou pó pouco solúvel, ou conter substâncias poluentes sorvidas, como no caso de metais ou compostos orgânicos sorvidos em grãos de argila ou matéria orgânica coloidal (Domenico & Schwartz, 1991).

As partículas de maior interesse para o estudo do transporte são as que estão na faixa de dimensões de colóides (diâmetros equivalentes entre 10^{-9} e 10^{-6} m), por possuírem maior mobilidade através da malha de poros do solo. As dimensões das partículas em soluções coloidais são consideravelmente maiores que as dimensões de moléculas em soluções verdadeiras (Voyutsky, 1978).

Quando a água, ao se infiltrar no solo, já contém partículas em suspensão, parte do material suspenso fica retido na superfície, pois as partículas maiores que a abertura dos poros não conseguem penetrar no solo (Domenico & Schwartz, 1990). Forma-se, assim, uma membrana de alta resistividade, que dificulta tanto a percolação quanto a entrada de partículas finas no solo (Kovács, 1981). Este fenômeno está esquematizado na figura 6.4a. As partículas que conseguem penetrar transportadas pela água infiltrante podem ser retidas ao longo da trajetória de fluxo no interior do meio poroso, como está ilustrado na figura 6.4.b).

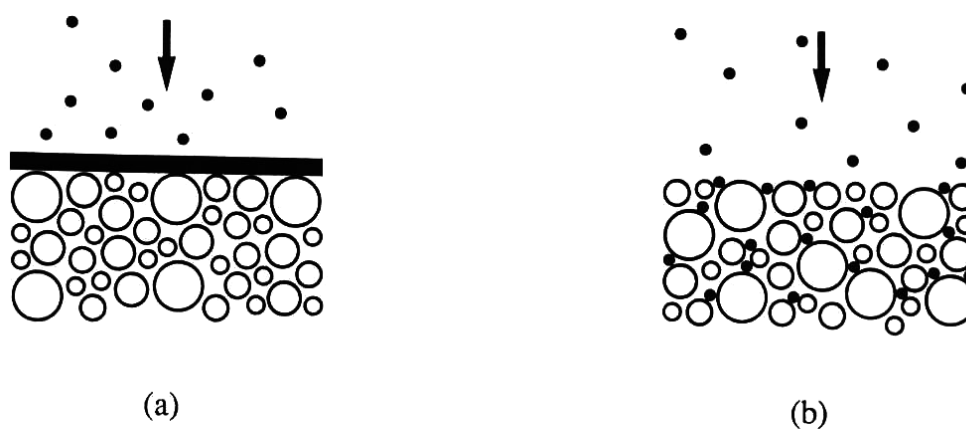


Figura 6.4 – Efeitos de filtração ou processos que limitam a migração de partículas, a) formação de membrana superficial, b) retenção no interior da malha de poros

6.2.2.2. Efeitos de Degradação ou Decaimento

- **Óxido / Redução**

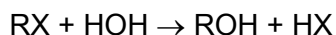
As reações de oxidação e redução (ou reações redox) resultam na mudança da valência dos elementos envolvidos através de ganho ou perda de

elétrons. A reação que resulta na perda de elétrons é chamada oxidação; o ganho de elétrons é definido como redução. Toda oxidação é acompanhada de uma redução e vice-versa, de maneira que o equilíbrio é sempre mantido.

No meio ambiente, tais reações podem ser controladas por microorganismos que não participam da reação, mas agem como catalizadores. Estes microorganismos obtêm energia através da oxidação de compostos orgânicos, hidrogênio ou formas reduzidas inorgânicas de ferro, nitrogênio e enxofre. Para que estas reações ocorram, são necessários receptores de elétrons, que em condições aeróbias, pode ser o oxigênio, enquanto que, em condições anaeróbias, são nitratos, sulfatos e dióxido de carbono (Fetter, 1993; Freeze & Cherry, 1979).

- **Hidrólise**

A hidrólise é definida como a reação da substância com moléculas de água. É freqüentemente descrita como sendo uma troca de um grupo aniônico X da substância por uma hidroxila (OH^-), resultando na decomposição da substância. Esta reação é representada da seguinte maneira:



Para a maioria das substâncias, a hidrólise tem um efeito relativamente insignificante em comparação com outros processos que transformam substâncias orgânicas. Porém, para substâncias orgânicas cloradas, que não são prontamente transformadas pela biodegradação, a hidrólise pode ter importância. A hidrólise de substâncias orgânicas cloradas envolve a troca de um grupo aniônico X pela hidroxila em um átomo de carbono.

- **Metabolização**

A metabolização decorre da degradação biológica (ou biodegradação), que consiste na transformação de moléculas orgânicas em outras menores, como consequência da atividade metabólica de microorganismos presentes no solo. A energia necessária para o seu metabolismo é suprida pela degradação de substâncias ricas em energia, transformando-as em metabólitos de menor energia e, por fim, em CO_2 e H_2O (Matthess, 1994). As reações envolvidas no

processo incluem oxidação, redução, desalogenação, hidrólise e clivagem de anel, entre outras (Fetter, 1993; Kuhn & Suflita, 1989; LaGrega et al., 1994).

Quando os microorganismos requerem oxigênio para o seu metabolismo, a biodegradação é dita aeróbia; do contrário, é chamada anaeróbia. No subsolo, é de se esperar que os processos anaeróbios sejam predominantes, pois a água subterrânea está isolada da atmosfera, de maneira que o oxigênio consumido em reações hidroquímicas e bioquímicas não é repostado (Freeze & Cherry, 1979; Sykes et al., 1989; LaGrega et al., 1994).

- **Volatilização**

A volatilização é um processo de difusão pelo qual uma substância passa da sua fase líquida ou sólida para a gasosa, onde sua concentração é inicialmente baixa. Entretanto, ao contrário da difusão em uma única fase, onde a concentração tende a se uniformizar ao longo de toda a fase, no solo, que consiste de pelo menos três fases (sólida, líquida e gasosa), o equilíbrio é usualmente alcançado a concentrações diferentes em cada fase.

A quantidade da substância que passa para a fase gasosa depende da sua pressão de vapor, que é uma propriedade física característica. A volatilização ocorre continuamente até que a pressão parcial da mesma nesta fase seja igual à sua pressão de vapor. A pressão de vapor de uma substância pura é uma propriedade intrínseca relacionada com as forças coesivas entre as suas moléculas, sendo então função apenas da temperatura.

A volatilização de uma substância a partir da água ou do solo pode ser estimada com base na lei de Henry, que determina que, na condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial da mesma na fase gasosa imediatamente acima do líquido e a sua fração molar dissolvida no líquido, dada pela equação 6.10 (Yong et al., 1992; Fetter, 1993; Carsel, 1989).

$$H_i = \frac{P_i}{X_i} \quad \text{Eq. 6.10}$$

onde,

P_i = pressão parcial da substância (geralmente expressa em atm);

X_i = fração molar da substância na fase líquida (mol / m³ de água);

H_i = constante de Henry (atm / (mol / m³ de água)).

A lei de Henry é válida quando a substância é pouco solúvel, a fase gasosa pode ser considerada ideal, a substância não reage com o solvente ou com outras substâncias dissolvidas. A constante de proporcionalidade da lei de Henry pode também ser expressa como um coeficiente de partição ar-água (Yong et al., 1992; Fetter, 1993) (equação 6.11).

$$H_i = \frac{C_v}{C_a} \quad \text{Eq. 6.11}$$

onde

C_v = concentração da substância na fase de vapor;

C_a = concentração da substância na fase líquida.

A constante de Henry é função da temperatura.

6.2.2.3. Sorção

Os processos de interação entre solo e o contaminante que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação deste no solo, pela sua transferência do fluido para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção, termo que não leva em consideração a natureza do processo (Hasset & Banwart, 1989).

Naturalmente, a habilidade do solo em reter substâncias é limitada. Assim sendo, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, diz-se que o solo atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (Yong et al., 1992).

A transferência da substância para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da velocidade da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando em um fenômeno denominado *retardamento* da frente de contaminação. Isto é ilustrado simplificadoamente na curva *breakthrough* da figura 6.5.

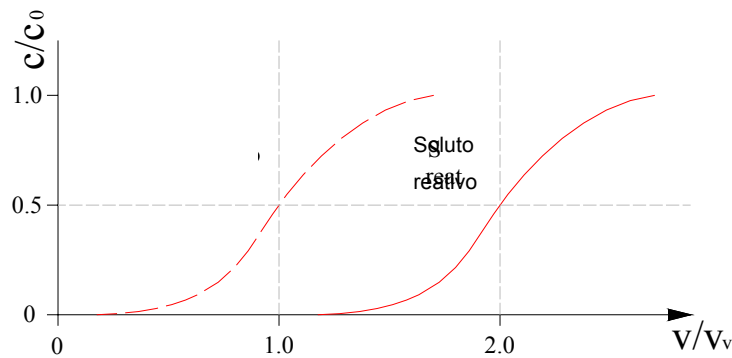


Figura 6.5 – Curva Breakthrough.

- sem retardamento
- com retardamento

A grandeza que quantifica este fenômeno é o fator de retardamento, R , que é a razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação. O fator de retardamento pode ser obtido a partir de ensaios de coluna.

O fator de retardamento é usado para avaliar a capacidade de retenção do solo, é uma característica do solo em relação a uma determinada substância e depende da atividade do solo, da concentração inicial da substância na solução contaminada, do pH da solução, da temperatura e da velocidade de percolação, entre outros fatores.

6.2.3. Equação do Transporte de Massa Unidimensional através de Meios Porosos Saturados

Adotando o modelo da advecção – dispersão hidrodinâmica, sem considerar os fenômenos bioquímicos e de decaimento, a equação que descreve o transporte de substâncias dissolvidas no meio poroso é a equação de advecção/dispersão hidrodinâmica incluindo os efeitos dos processos de retardamento. As seguintes equações se aplicam para o transporte em solo saturado, homogêneo, em condição de fluxo permanente, para o caso unidimensional,

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D'_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v'_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 6.12}$$

com

$$D'_h = \frac{D}{R}, v'_x = \frac{v_x}{R}$$

na obtenção destas equações foram assumidas as seguintes hipóteses,

- a lei de Darcy é válida,
- meio poroso homogêneo, isotrópico e saturado,
- a porosidade e a condutividade hidráulica são constantes com o tempo,
- fluxo permanente,
- contaminantes solúveis em água,
- a densidade e a viscosidade da solução permanecem constantes ao longo do tempo.

A solução da equação 6.12 depende das condições iniciais e de contorno. Para as condições mostradas na figura 6.6, a solução foi apresentada por Ogata & Banks em 1964 (equação 6.13).

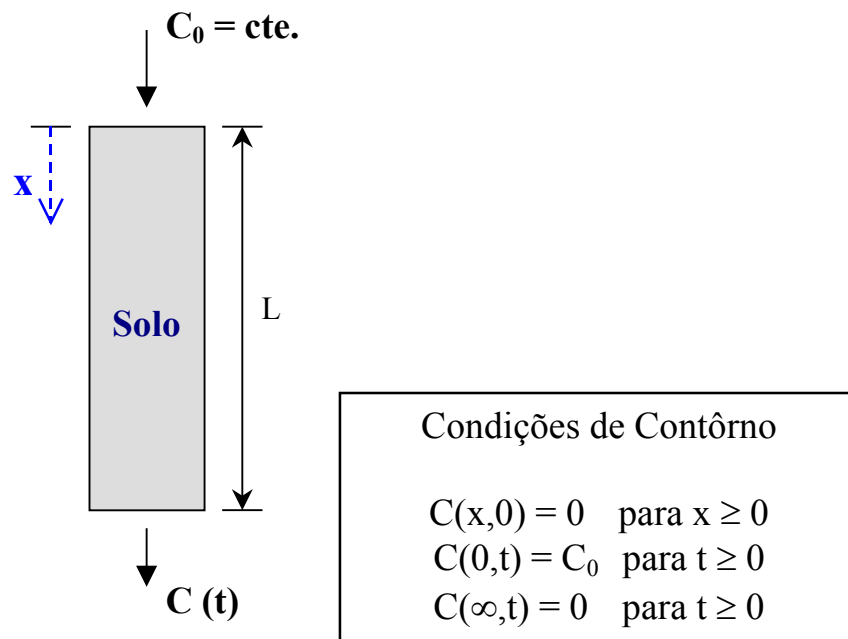


Figura 6.6 – Transporte 1D com fluxo permanente e solo homogêneo saturado (Ogata & Banks, 1964)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{(x - v'_x t)}{2\sqrt{D'_h t}} \right) + \exp \left(\frac{v'_x x}{D'_h} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{(x + v'_x t)}{2\sqrt{D'_h t}} \right) \right] \quad \text{Eq. 6.13}$$

onde "erfc" representa a função erro complementar (Tabelada em Freeze & Cherry, 1979); x é a distância ao longo da trajetória de fluxo; e v'_x é a velocidade linear aparente média da solução.

Soluções analíticas para outras condições de contorno podem ser consultadas em Fetter (1992).

6.3. Determinação dos parâmetros

Para poder aplicar a equação de transporte apresentada, é necessário definir os parâmetros necessários.

6.3.1.

Determinação do coeficiente de Difusão Molecular Efetivo (D^*)

Em geral, os métodos utilizados para medir o coeficiente de difusão efetivo podem ser agrupados em duas categorias, os que utilizam o regime permanente e os que utilizam o regime transiente, correspondendo esta classificação ao tipo de equação de transporte utilizada na análise dos dados para determinar D^* . Nas tabelas 6.3, 6.4 e 6.5, são apresentadas algumas das metodologias existentes, indicando para cada uma, o procedimento utilizado, e as vantagens e desvantagens.

Tabela 6.3 – Resumo Método do Regime Permanente

MÉTODO DE REGIME PERMANENTE	
<p>Procedimento</p> <ul style="list-style-type: none"> • A amostra de solo é colocada entre dois reservatórios (um reservatório fonte, com a solução contaminada, e um reservatório de coleta), gerando um gradiente de concentração através da amostra (ΔC) (Figura 6.7) • Medir o comprimento (L), a área transversal (A) e a porosidade (n) da amostra. • Medir a variação de massa das espécies químicas, em ambos reservatórios, com o tempo. Dm e Dt • Calcular D^* como, $D^* = - \left(\frac{L}{n \times A \times \Delta C} \right) \times \frac{\Delta m}{\Delta t}$	<p>Vantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • D^* pode ser determinado sem conhecer o fator de retardamento R. <p>Desvantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • O tempo requerido para estabelecer a condição de regime permanente pode ser excessivo • Para manter constante o gradiente de concentração (DC), a massa das espécies químicas deve ser reabastecida no reservatório fonte, e continuamente removida no reservatório de coleta.

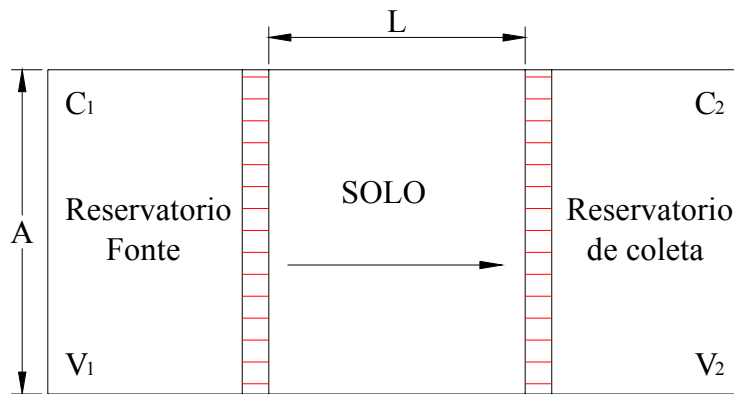


Figura 6.7 – Método do Regime Permanente (Adaptado Shackelford, 1991)

Tabela 6.4 – Resumo Método do Time-Lag

MÉTODO DO TIME – LAG	
<p>Procedimento</p> <ul style="list-style-type: none"> • A amostra de solo é colocada entre dois reservatórios. • Manter a concentração C1 cte. e a C2 igual a zero (ver Figura 6.7). • Medir Qt, ou seja, a quantidade total de substância difundida por área de secção em função do tempo. • Plotar Qt em função do tempo para obter TL (Figura 6.8) • Calcular D* como, $D^* = \frac{R \times L^2}{6 \times T_L}$	<p>Vantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • É necessário um controle menor das condições de ensaio que no método do regime permanente. O regime permanente deve ser atingido, mas não mantido. <p>Desvantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • Precisa conhecer o fator de retardamento R. • O tempo requerido para obter a condição de regime permanente pode ser excessivo.

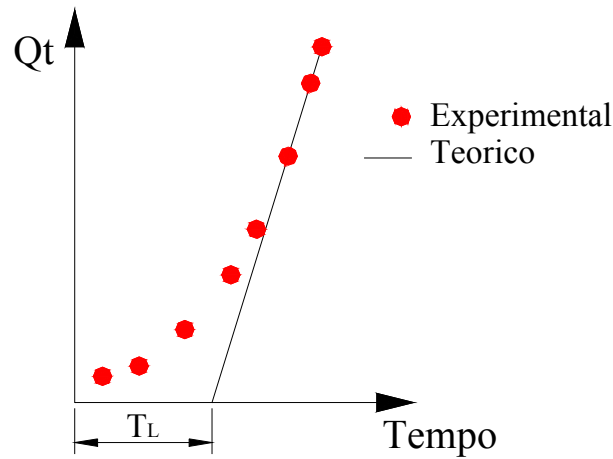


Figura 6.8 – Método para obter T_L (Adaptado Shackelford, 1991)

Vários métodos transientes têm sido utilizados para determinar o coeficiente de difusão efetiva D^* . Estes métodos podem ser divididos em três categorias: 1) Método da Coluna, 2) Método da Meia Célula (Half-cell Method) e 3) Método do Reservatório. A seguir será descrito o Método da Coluna com fonte de concentração constante (Figura 6.9), que foi o método utilizado nesta dissertação, podendo os outros ser consultados em Shackelford (1991).

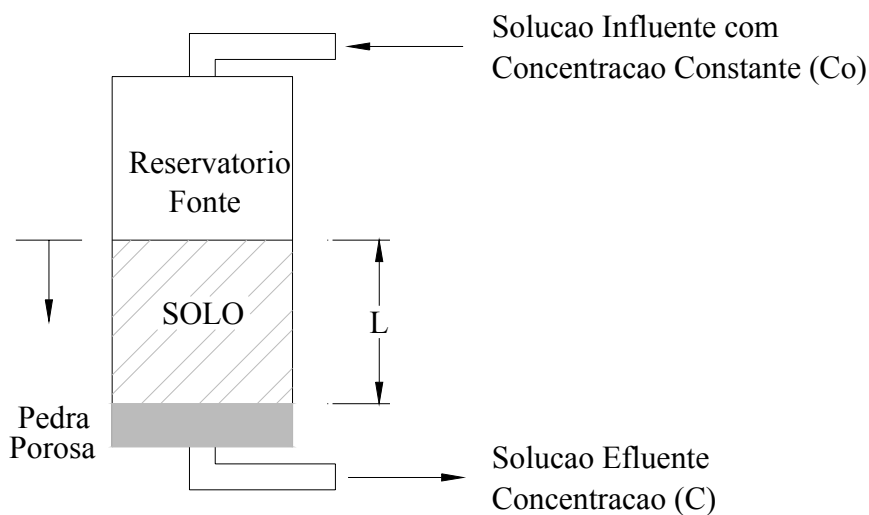
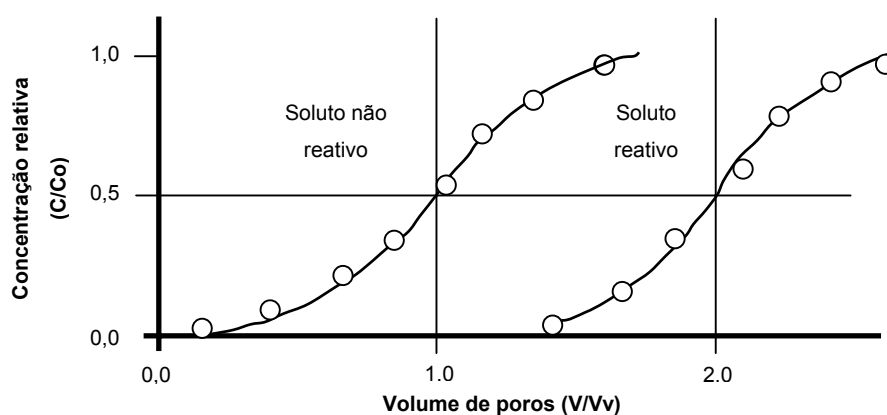


Figura 6.9 – Método de Coluna com concentração constante (Adaptado Shackelford, 1991)

Tabela 6.5 – Resumo Método da Coluna

MÉTODOS DE COLUNA – FONTE C CONSTANTE	
<p>Procedimento</p> <ul style="list-style-type: none"> • Medir o comprimento (L), a área transversal (A) e a porosidade (n) da amostra. • A condição de fluxo em regime permanente deve ser estabelecida. • Depois de atingida a condição de regime permanente, a solução no reservatório de entrada (em geral, água) deve ser trocada pela solução de interesse. • A concentração, e o volume percolado são medidos no decorrer do ensaio. • Plotar os valores de concentração relativa (C/C₀) vs volume de poros percolado (V/V_v) ou a curva Break-trough • Calcular Dh ajustando a solução teórica de Ogata (1970) aos dados experimentais, e $D^* = Dh - \alpha \times v_x$	<p>Vantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • O método é aplicável quando existe um componente advectivo do fluxo (v_x), situação similar à existente em campo. • É um método que vem sendo usado há bastante tempo.
	<p>Desvantagens</p> <ul style="list-style-type: none"> • Se a velocidade de percolação não é pequena, o coeficiente D* deve ser separado do coeficiente Dh. • Se a velocidade de percolação é baixa, a duração do ensaio pode ser excessiva.

Figura 6.10 – Curvas de Break-trough, quando $D^* \ll Dh$ (Adaptado Shackelford, 1991)

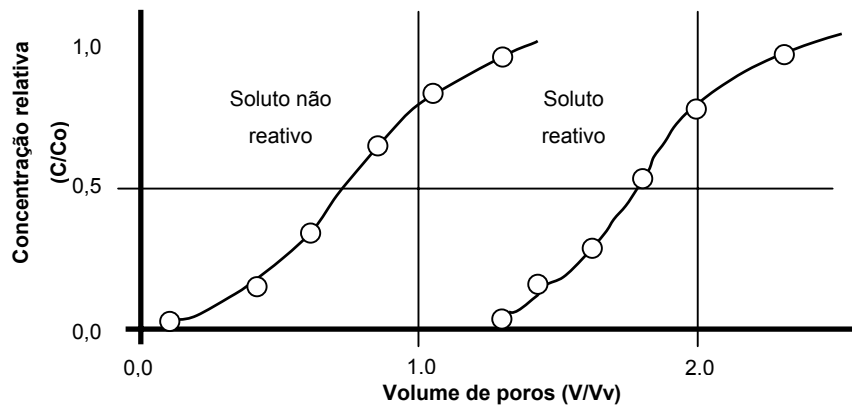


Figura 6.11 – Curvas de Break-trough, quando $D^*=Dh$ (Adaptado Shackelford, 1991)

Uma variante para calcular o coeficiente Dh , no ensaio de coluna, é apresentada por Azevedo et al. (2002), quando o segundo membro da solução de Ogata & Banks (equação 6.13) pode ser desprezado, ficando a solução simplificada,

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - v'_x t)}{2\sqrt{D't}} \right] \quad \text{Eq. 6.14}$$

De acordo com Ogata & Banks (1964), o segundo termo pode ser desprezado com um erro menor que 5 % quando $(v_x x/Dh)$ for maior que 135 e com erro menor que 3% quando $(v_x x/Dh)$ for maior que 500. Em outras palavras, o segundo termo pode ser desprezado quando o transporte é predominantemente advectivo.

Para esta situação de transporte advectivo, é possível obter o valor de Dh da curva característica de transporte ou curva de break-trough, se a tangente, b , da curva experimental C/C_0 vs V/V_v no ponto $C/C_0=0,5$ é conhecida usando a equação 6.15.

$$Dh = \frac{v_x \times L}{4 \times \Pi \times R^2 \times b^2} \quad \text{Eq. 6.15}$$

Quando não é possível desprezar o segundo termo da solução de Ogata & Banks (1964), ou seja, quando o transporte não é puramente advectivo, é possível calcular o valor de D^* pela seguinte equação sugerida por Shackelford (1994),

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{R \times L}{2\sqrt{D^* \times R \times t}}\right) \quad \text{Eq. 6.16}$$

considerando que para $x=L$, $v'_x=0$.

6.3.2. Fator de Retardamento (R)

Este coeficiente pode ser determinado por ensaios de coluna ou mediante ensaios de equilíbrio em lote. Em geral, é preferível o ensaio de coluna, porque permite ter condições similares de densidade e de porosidade do solo mais similares às condições de campo.

A determinação do valor de R pode ser feita diretamente a partir da curva característica de transporte ou Curva Break-trough. Segundo Shackelford (1994) de acordo com o tipo de transporte predominante, varia o procedimento para obter R.

Um parâmetro que ajuda na determinação do tipo de transporte predominante é o número de Peclet (Pe), definido para o ensaio de coluna como,

$$Pe = \frac{v_x L}{Dh} \quad \text{Eq. 6.17}$$

onde L é a longitude da coluna de solo.

Para números de Peclet maiores ou iguais a 50, ou seja, fluxo predominantemente advectivo, o fator de retardamento é dado pela seguinte equação

$$R = \frac{V(C = 0,5C_0)}{V_v} \quad \text{Eq. 6.18}$$

ou seja, igual ao valor de V/V_v quando a concentração relativa é igual a 0,5 (Figura 6.12).

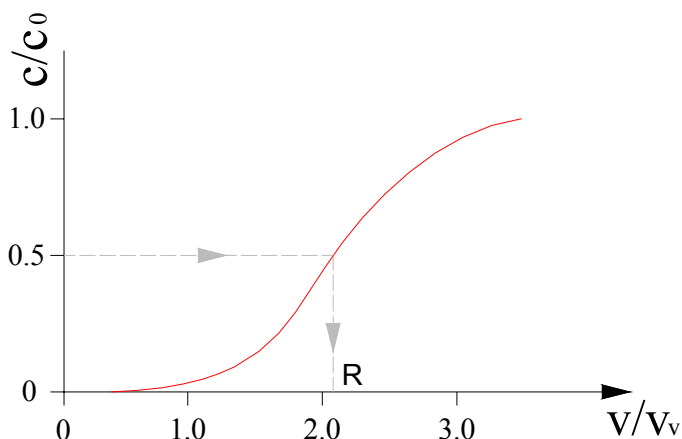


Figura 6.12 – Determinação do fator de retardamento (R), para $Pe > 50$

Com velocidades baixas de fluxo, ou domínio do transporte por difusão, R não é igual a V/V_v para $C/C_0=0,5$, como mostra Shackelford (1994). Nestes casos o fator de retardamento é igual à área sobre a curva característica de transporte, entre $C/C_0=0$ a $C/C_0=1$, como está indicado na figura 6.13.

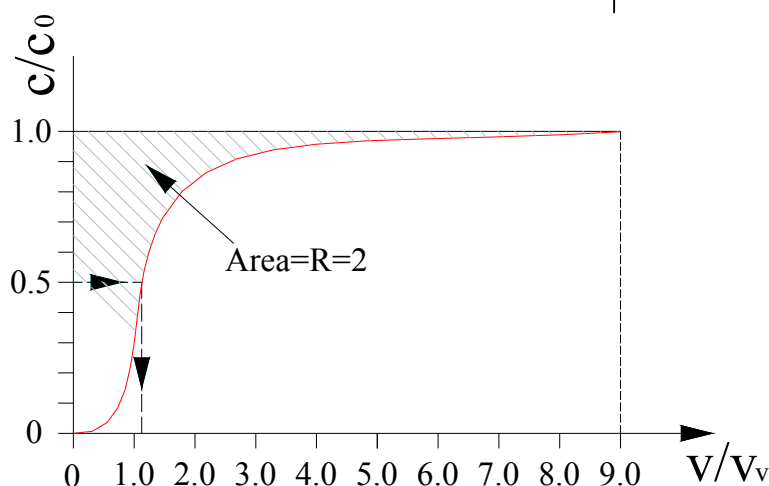


Figura 6.13 – Determinação do fator de retardamento R, para $Pe < 50$ (Adaptado Shackelford, 1994)

O primeiro método equivale a calcular o fator de retardamento considerando só o primeiro termo da solução de Ogata & Banks (1964). O segundo método equivale a calculá-lo considerando a solução completa.

6.3.3. – Coeficiente de Dispersividade (α)

Utilizando a relação entre a difusão efetiva, e a dispersão mecânica,

$$Dh = \alpha \times v_x + D^* \quad \text{Eq. 6.19}$$

é possível obter os valores do coeficiente de dispersividade (α) e de difusão molecular (D^*), a partir de ensaios de coluna.

Segundo Fontoura et al. (1987), para isto é necessário executar ensaios com diferentes valores de gradientes hidráulicos e, por regressão linear, determinar os coeficientes (Figura 6.14).

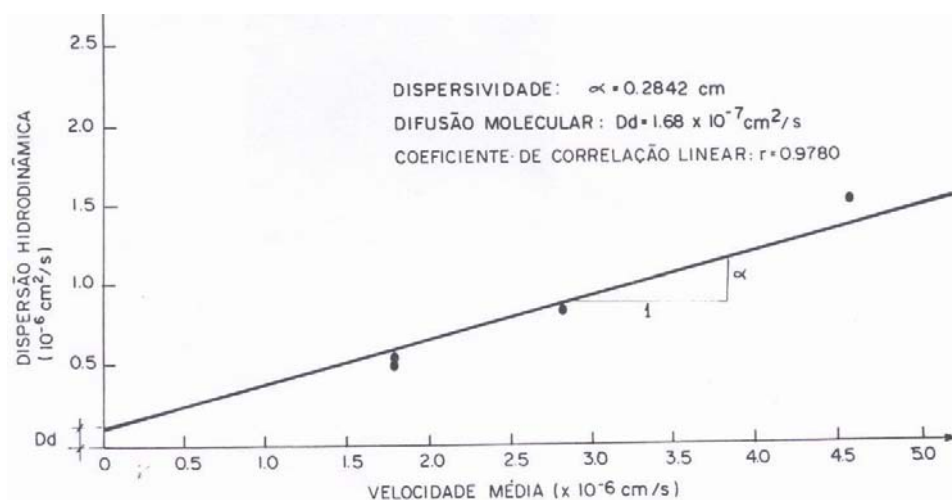


Figura 6.14 – Relação entre a Dispersão Hidrodinâmica e a velocidade média (Fontoura et al., 1987).

6.4. Ensaio Executados

Os ensaios utilizados para determinar os parâmetros de transporte do contaminante correspondem aos Ensaio Edométricos Tipo 1. Trabalhou-se com três concentrações diferentes de contaminante (C_1 , C_2 e C_3) e 4 ensaios individuais por concentração, totalizando uma quantidade de 12 ensaios de coluna.

Tabela 6.6 – Características dos ensaios edométricos Tipo 1

Ensaio	Solo	Concentração	Gradientes
		Licor	Hidráulicos
C1	E1 – CS3	20 g/l	1,8 – 1,5 – 1,0 – 0,5
C2	E2 – CN3	10 g/l	4,0 – 2,0 – 1,0 – 0,5
C3	E3 – CN2	70 g/l	4,0 – 2,0 – 1,0 – 0,5

O equipamento e a metodologia de ensaio já foram descritos no Capítulo 3, por isto, se ressaltam aqui somente algumas características do ensaio.

O esquema geral do ensaio está representado na figura 6.15. A metodologia é basicamente a descrita para o Ensaio de Coluna.

O frasco de Mariotte permite a alimentação da amostra com uma solução com concentração constante, e a aplicação de cargas hidráulicas diferentes e constantes no tempo. A intervalos regulares, procedia-se à coleta do efluente para analisar a concentração do mesmo (ensaio de condutividade elétrica, pH e conteúdos totais de ferro e alumínio). Também a intervalos regulares, media-se a concentração do licor no Mariotte para verificar se a concentração era mantida constante.

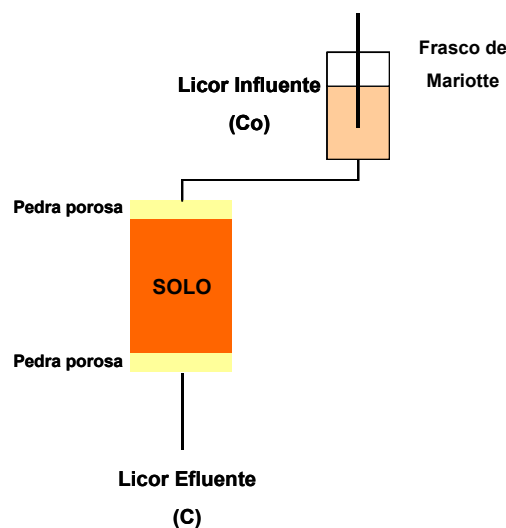


Figura 6.15 – Disposição geral do ensaio para determinar os parâmetros de transporte.

A concentração do efluente foi calculada indiretamente pela medição da condutividade elétrica do efluente, e com as curvas de calibração obtidas no princípio deste estudo (Capítulo 4). Esta metodologia é simples e rápida, permitindo um bom acompanhamento do ensaio. Tem como vantagem adicional que o equipamento necessário para medir a condutividade elétrica é de fácil manejo e disponível na maioria dos laboratórios.

Shackelford et al. (1999) fazem uma revisão desta metodologia, avaliando os princípios teóricos que a sustentam e suas vantagens e limitações.

A utilização de quatro gradientes hidráulicos diferentes para cada concentração testada visou conseguir determinar os valores de α e D^* para cada concentração.

Com os dados de concentração do efluente (C), em termos de teor alcalino, e os valores de volume percolado correspondente a essa concentração, e para cada gradiente, foi possível obter as curvas características de transporte ou curvas *breakthrough*, já que os valores de concentração inicial (C_0) e volume de vazios (V_v) para cada amostra, eram conhecidos. Estas curvas estão mostradas nas figuras 6.16, 6.17 e 6.18.

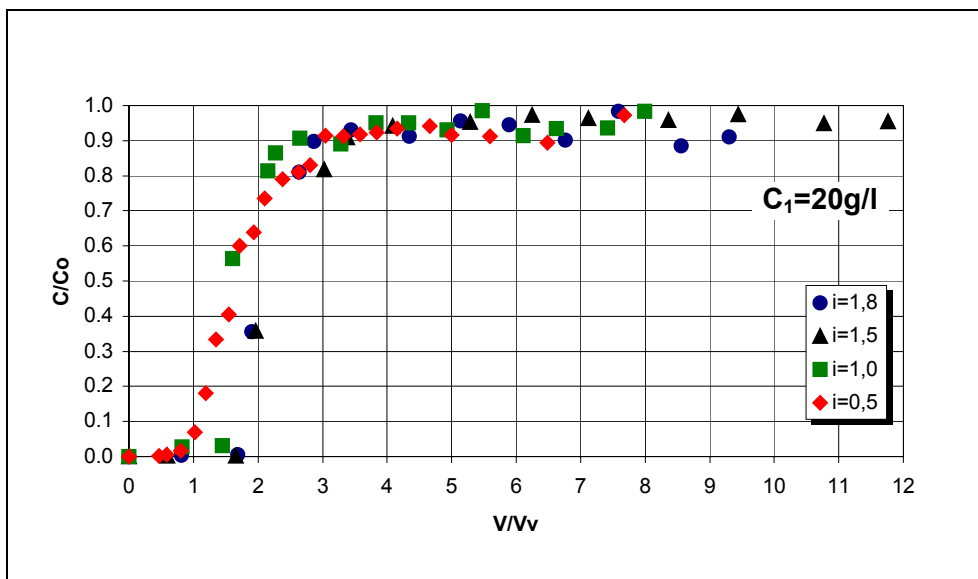


Figura 6.16 – Curva Breakthrough para o Ensaio C₁

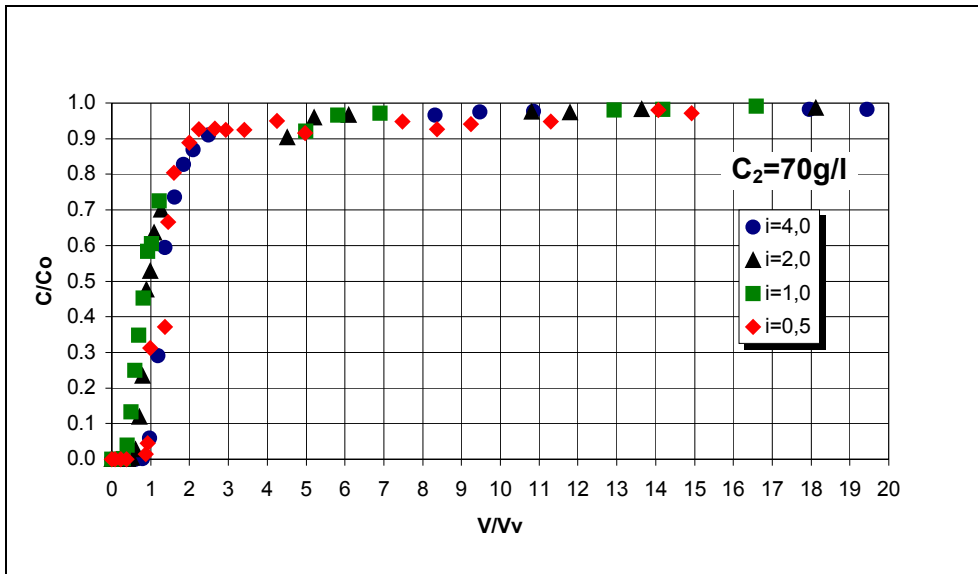


Figura 6.17 – Curva Breakthrough para o Ensaio C₂

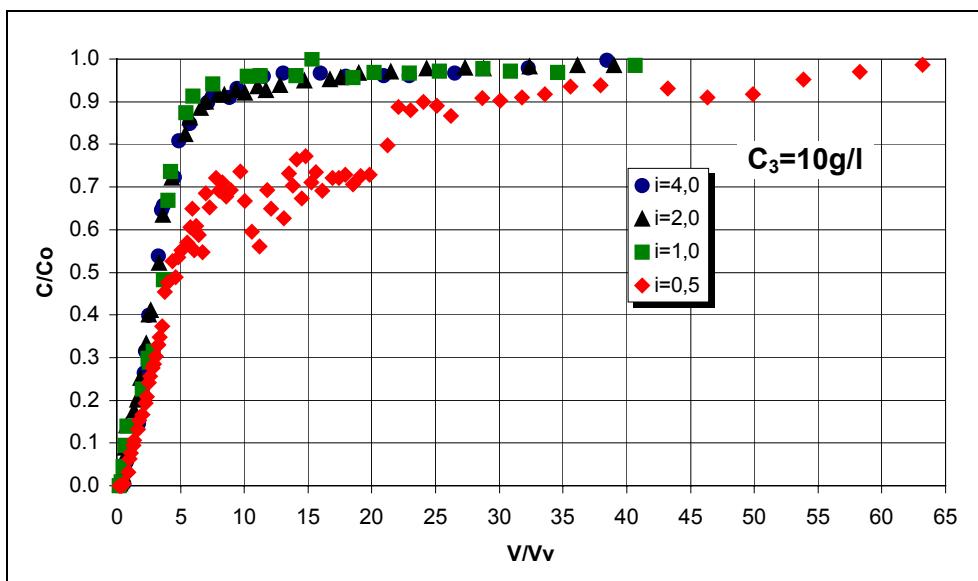


Figura 6.18 – Curva Breakthrough para o Ensaio C₃

Os valores do coeficiente D_h , do fator de retardamento R e do número de Peclet (Pe), foram calculados segundo as metodologias descritas no item 6.3, e estão resumidos nas tabelas 6.7 a 6.9.

Tabela 6.7 – Resumo dos parâmetros de Transporte – Ensaio C₁

Gradiente hidráulico (i)	Dh (cm ² /s)	R	Pe
i = 1,8	1,29 x 10 ⁻⁶	2,126	656,91
i = 1,5	1,69 x 10 ⁻⁶	2,216	632,46
i = 1,0	9,94 x 10 ⁻⁷	1,569	774,08
i = 0,5	2,76 x 10 ⁻⁷	1,618	998,55

Tabela 6.8 – Resumo dos parâmetros de Transporte – Ensaio C₂

Gradiente hidráulico (i)	Dh (cm ² /s)	R	Pe
i = 4,0	0,0125	1,415	0,78
i = 2,0	0,00969	1,481	0,54
i = 1,0	0,0113	1,334	0,44
i = 0,5	0,0175	1,459	0,04

Tabela 6.9 – Resumo dos parâmetros de Transporte – Ensaio C₃

Gradiente hidráulico (i)	Dh (cm ² /s)	R	Pe
i = 4,0	3,40 x 10 ⁻⁵	2,850	153,17
i = 2,0	8,78 x 10 ⁻⁶	3,105	371,95
i = 1,0	2,70 x 10 ⁻⁶	3,732	2350,24
i = 0,5	1,08 x 10 ⁻⁶	4,456	1662,66

Nas figuras 6.19 e 6.20, apresentam-se os gráficos utilizados para o cálculo dos coeficientes α e D^* para os solos dos ensaios C₁ e C₃. No caso do ensaio C₂, como o fluxo é predominantemente difusivo (ver valores de número de Peclet), considerou-se que $D^*=Dh$ (Shackelford, 1991).

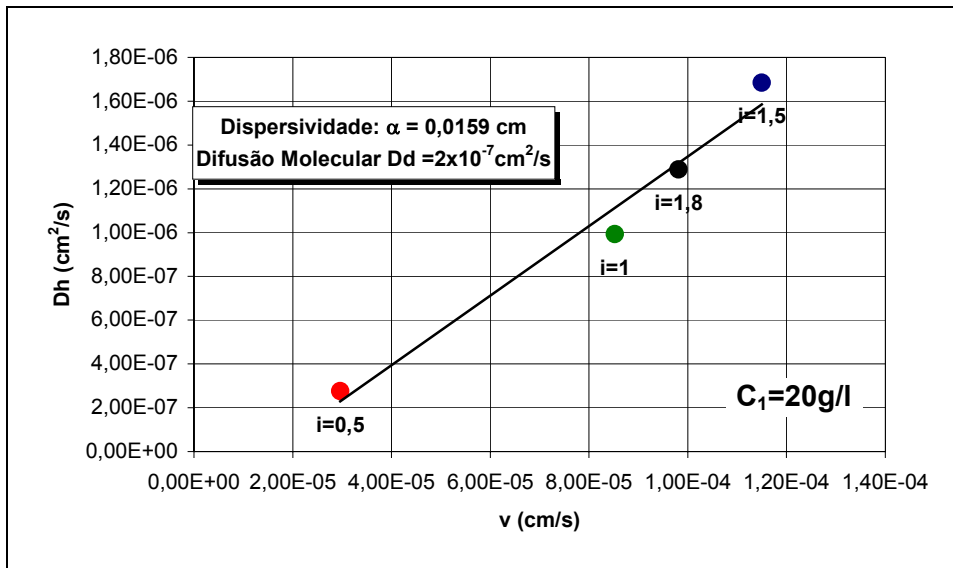


Figura 6.19- Relação entre α e D^* - Ensaio C_1

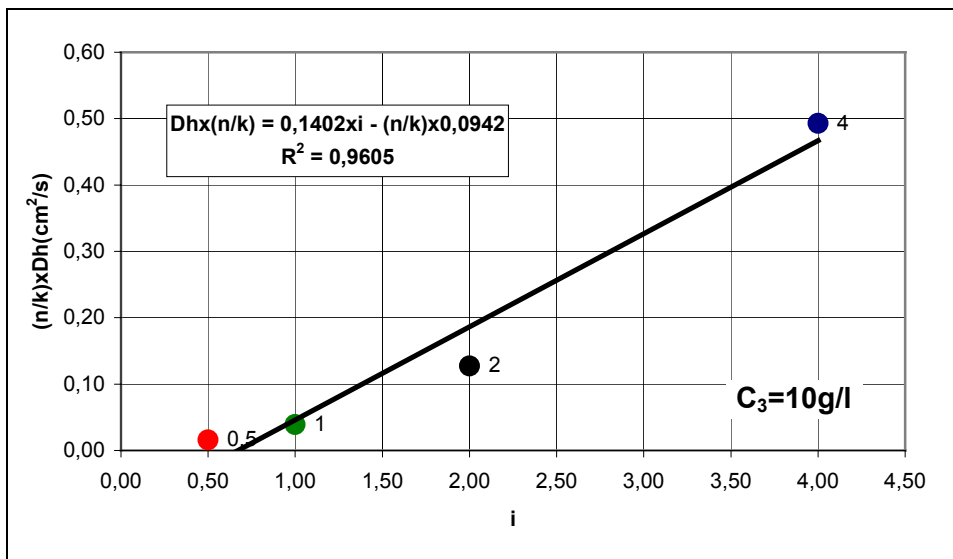


Figura 6.20 – Relação entre α e D^* - Ensaio C_3

Aplicando a metodologia indicada por Fontoura et al. (1987), se obtiveram os valores de α e D^* apresentados na tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Resumo dos valores de α e D^*

Ensaio	Concentração	α (cm)	D^* (cm^2/s)
C_1	20 g/l	0,0159	$2,0 \times 10^{-7}$
C_2	70 g/l	0,00	0,0127
C_3	10 g/l	0,1402	$6,5 \times 10^{-6}$

Com estes dados, é possível calcular o valor do coeficiente de distribuição (k_d), que é uma medida da afinidade de um determinado contaminante em relação a um solo específico. Estes coeficientes são tradicionalmente determinados, na área de química, por ensaios de Equilíbrio em Lote.

Supondo uma relação linear entre a massa absorvida por unidade de massa de sólidos (S_c) e a concentração da substância que permanece em solução (C), depois de atingido o equilíbrio, ou seja,

$$S_c = kd \times C \quad \text{Eq. 6.20}$$

A partir desta isoterma linear, pode-se estimar o fator de retardamento como,

$$R = 1 + \frac{\rho_d \times kd}{\theta} \quad \text{Eq. 6.21}$$

No presente caso conhece-se o valor de R , as características do solo e está-se trabalhando com um solo saturado, então:

$$R = 1 + \frac{\rho_d \times kd}{n}$$

ou

$$kd = \frac{R-1}{\rho_d} \times n \quad \text{Eq. 6.22}$$

com ρ_d e n , sendo a densidade seca do solo e a porosidade, respectivamente.

Para os solos analisados, resulta,

Tabela 6.11 – Valores de k_d – Ensaio C_1

Gradiente hidráulico (i)	Concentração (g/l)	k_d (cm ³ /g)
i = 1,8	20	0,183
i = 1,5	20	0,196
i = 1,0	20	0,141
i = 0,5	20	0,098

Tabela 6.12 – Valores de k_d – Ensaio C₂

Gradiente hidráulico (i)	Concentração (g/l)	k_d (cm ³ /g)
i = 4,0	70	0,069
i = 2,0	70	0,076
i = 1,0	70	0,058
i = 0,5	70	0,066

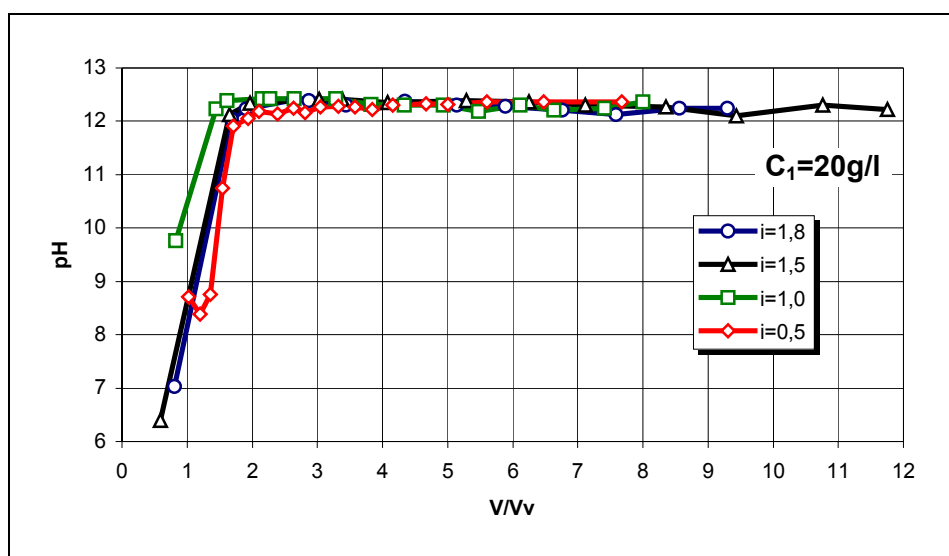
Tabela 6.13 – Valores de k_d – Ensaio C₃

Gradiente hidráulico (i)	Concentração (g/l)	k_d (cm ³ /g)
i = 4,0	10	0,280
i = 2,0	10	0,350
i = 1,0	10	0,438
i = 0,5	10	0,498

- **Variações no efluente**

De todas as amostras coletadas foram feitas medições de pH, e, em algumas delas, foram determinados os conteúdos de ferro e alumínio.

Os dados de pH e conteúdo de ferro e alumínio são apresentados a seguir:

Figura 6.21 – Variação do pH dos efluentes – Ensaio C₁

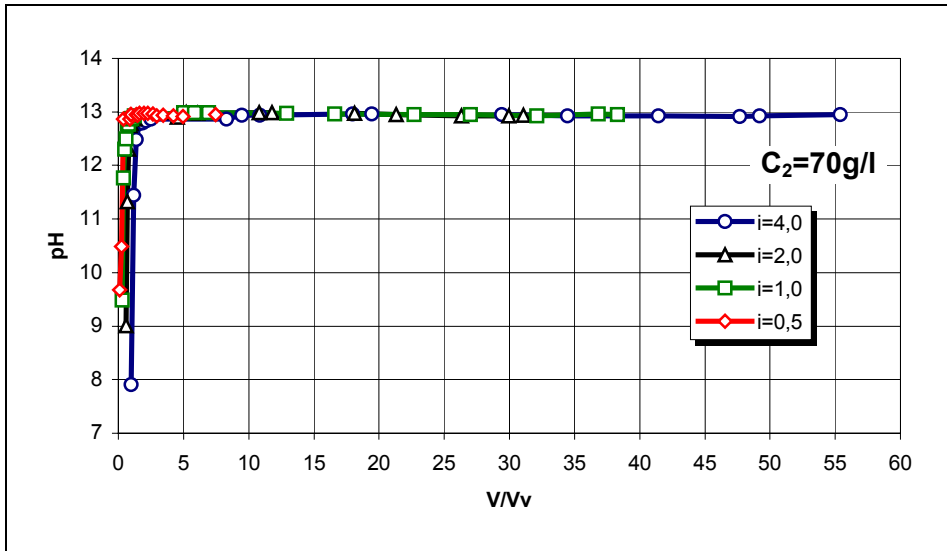


Figura 6.22 – Análise do pH dos efluentes – Ensaio C₂

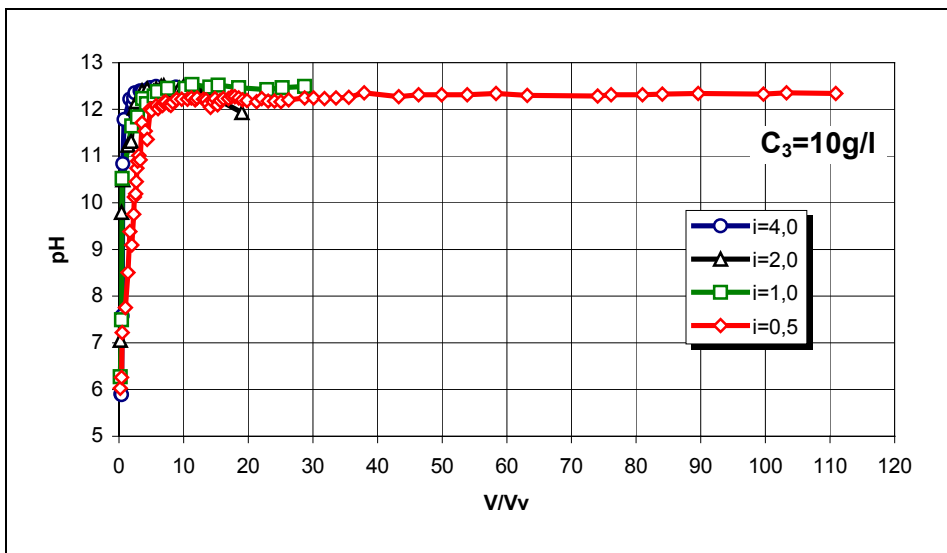


Figura 6.23 – Variação do pH do efluente – Ensaio C₃

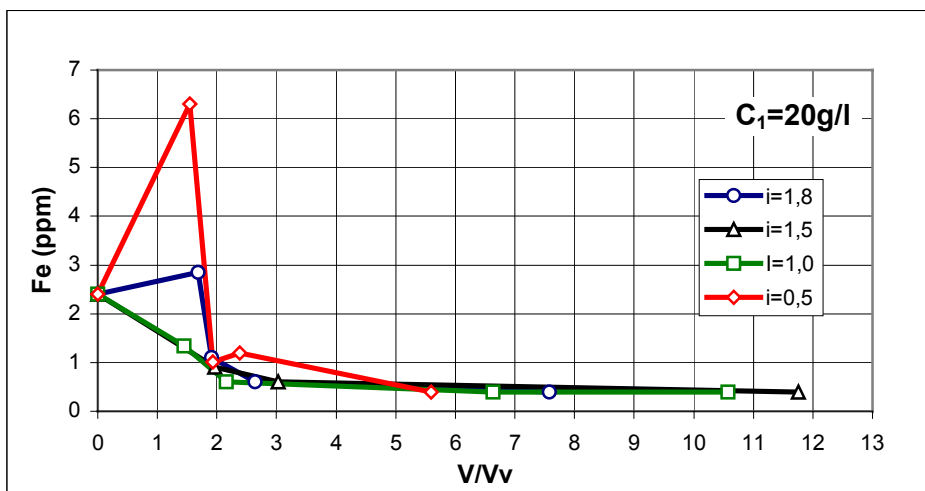


Figura 6.24 – Variação do conteúdo de ferro do efluente – Ensaio C₁

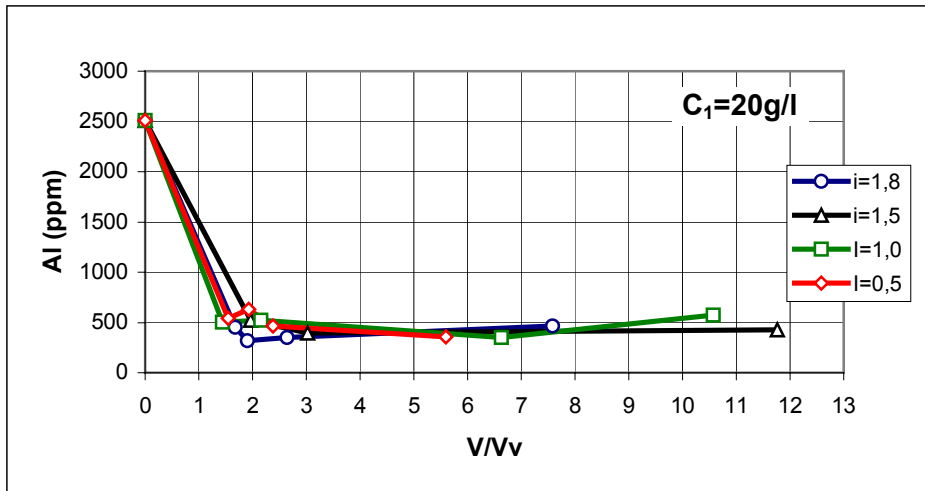


Figura 6.25 – Variação do conteúdo de alumínio no efluente – Ensaio C₁

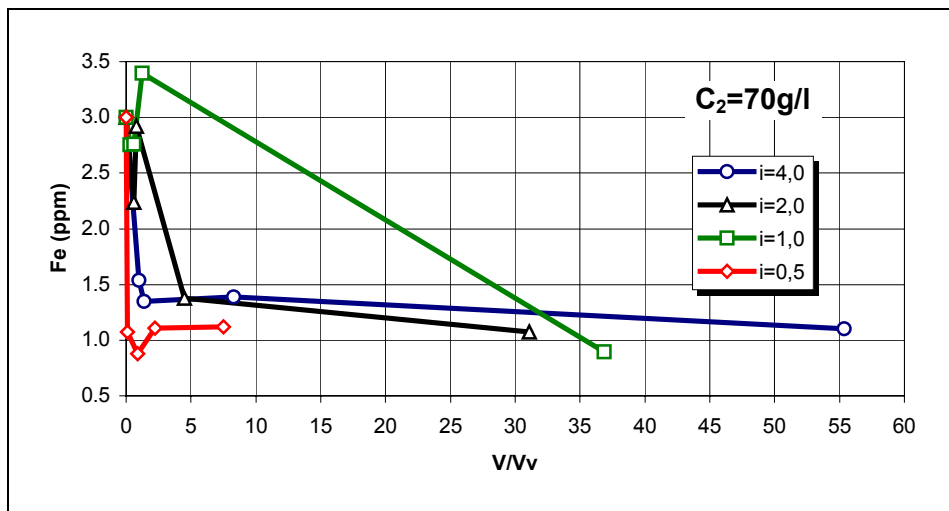


Figura 6.26 - Variação do conteúdo de ferro do efluente – Ensaio C₂

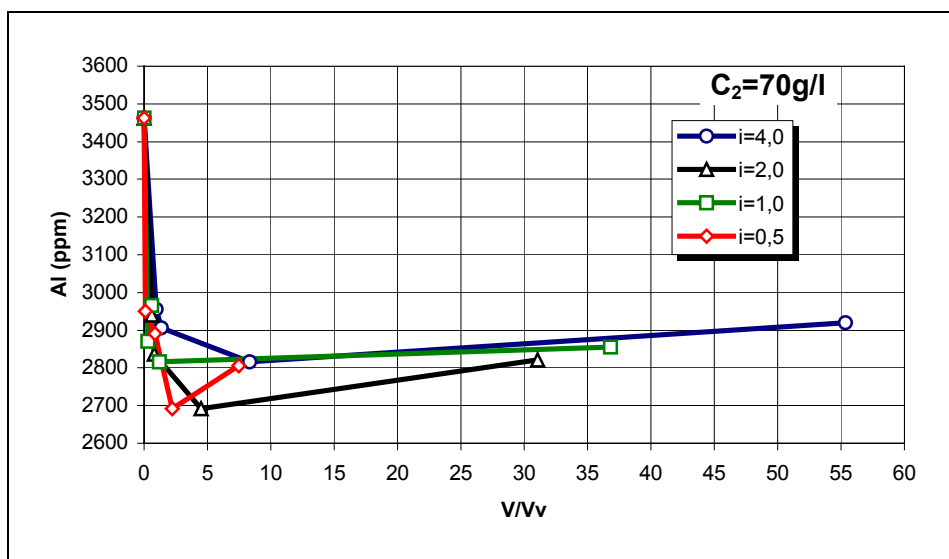


Figura 6.27 – Variação do conteúdo de alumínio do efluente – Ensaio C₂

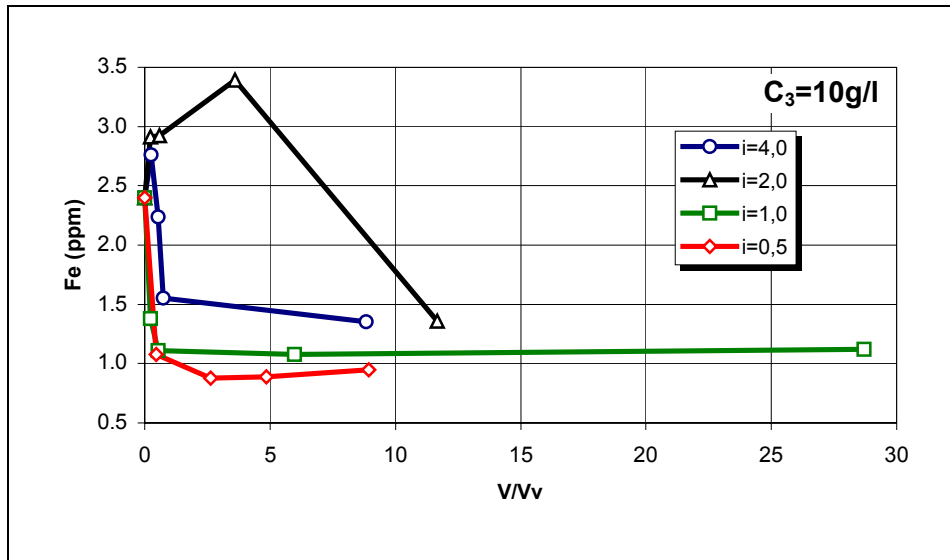


Figura 6.28 – Variação do conteúdo de ferro do efluente – Ensaio C₃

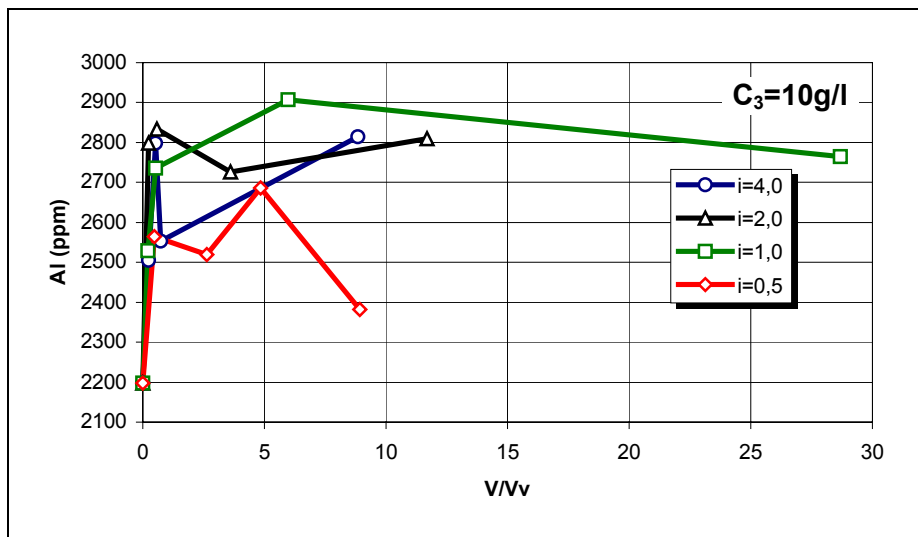


Figura 6.29 – Variação do conteúdo de alumínio do efluente – Ensaio C₃

6.5. Comentários Finais

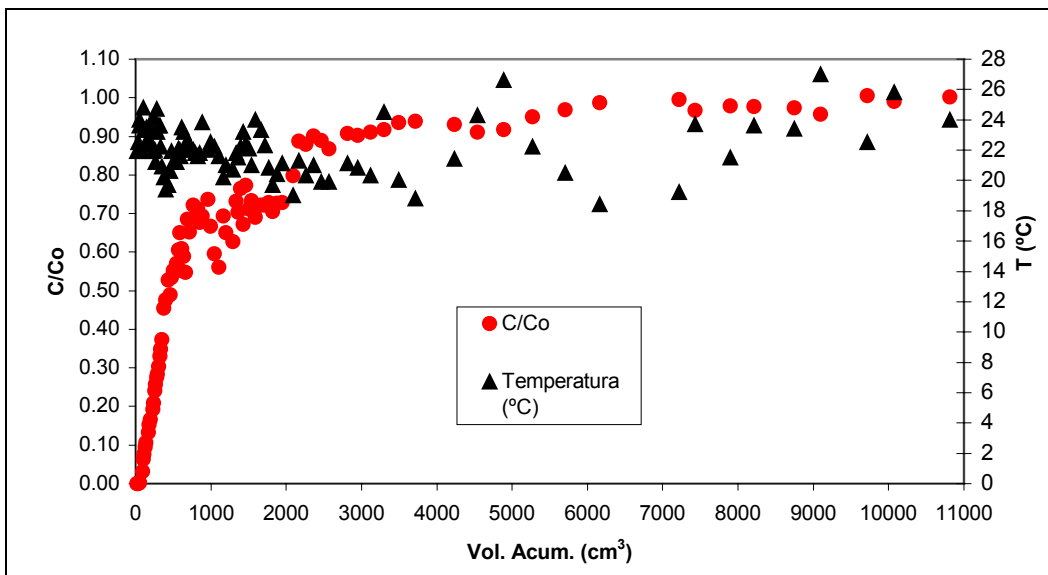
A curva característica de transporte ou curva breakthrough para o gradiente hidráulico menor, $i=0,5$, do ensaio C₃ apresenta um comportamento diferente em alguns pontos, com quedas nos valores de concentração relativa. Este fato pode ser explicado pela precipitação de hidróxidos metálicos que mascaram os valores de condutividade elétrica do efluente (Shackelford, 1994). Pela análise de amostras de licor efluente, correspondentes a estes pontos problemáticos, verificou-se a precipitação de hidróxidos de ferro e manganês. Na tabela 6.14 está resumida esta informação.

Tabela 6.14 – Resumo dos valores de Fe(III) e Mn(II) – Ensaio C₃ (i=0,5)

V/Vv	Fe(III) (ppm)	Mn(II) (ppm)
14,50	0,91	0,91
16,13	1,09	1,08
30,07	0,89	0,76

Uma outra hipótese que poderia explicar este comportamento é a possível influência da temperatura no valor medido de condutividade elétrica. Para considerar esta influência, fizeram-se, concomitantemente com as medições de condutividade, medições de temperatura.

Como pode observar-se na Figura 6.30, a temperatura parece não ter uma influência importante no valor da condutividade elétrica do efluente.

Figura 6.30 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura -Ensaio C₃ (i=0,5)