

# TRANSPORTE DE POLUENTES NOS SOLOS



PEF3304 – Poluição do Solo

EPUSP

Engenharia Ambiental

Maria Eugenia Gimenez Boscov

- 
- Poluentes que dissolvem na água do solo
  - Poluentes imiscíveis

- 
- Transporte de massa (soluto) nos interstícios de um meio poroso saturado (solo).



# PRINCIPAIS MECANISMOS

- Advecção
- Dispersão mecânica
- Difusão
- Reações químicas

Dispersão mecânica + difusão = Dispersão hidrodinâmica



# Advecção

- Processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento, com concentração constante, e velocidade média  $u = v/n$ .



# Lei de Darcy (1854)

$$v = -ki \quad \text{ou} \quad Q = vA = -kiA$$

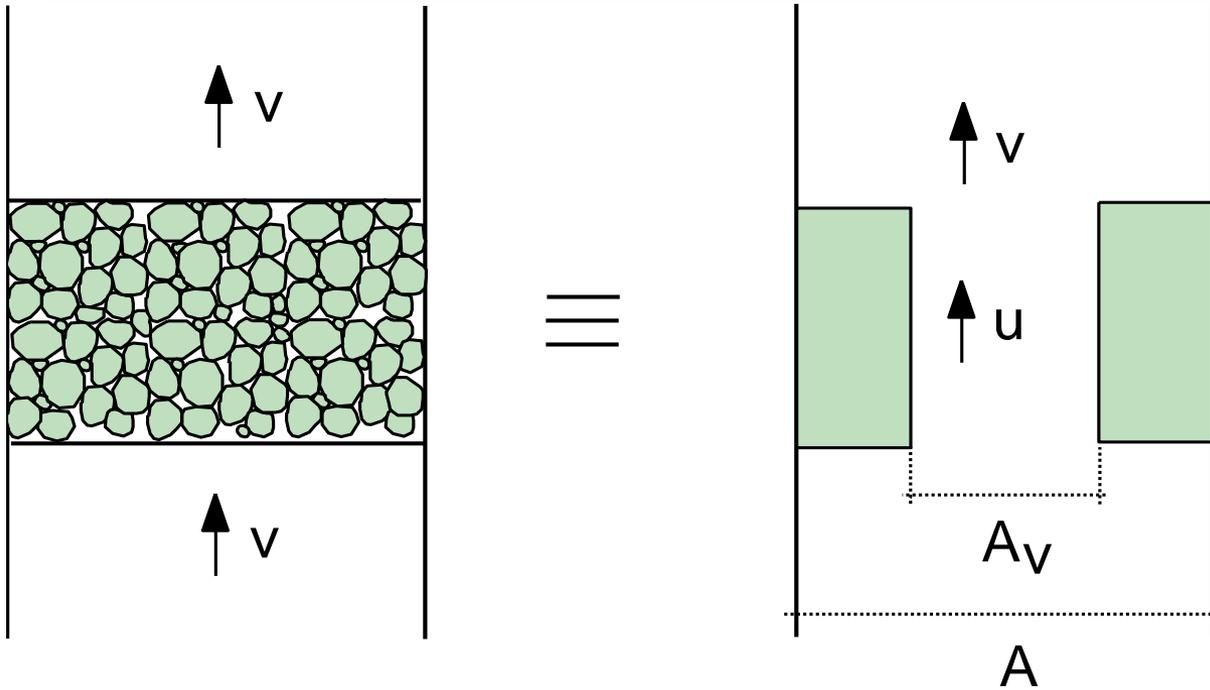
$v$  = velocidade de percolação

$k$  = coeficiente de permeabilidade ou  
condutividade hidráulica

$i$  = gradiente hidráulico

$A$  = área da seção transversal ao fluxo

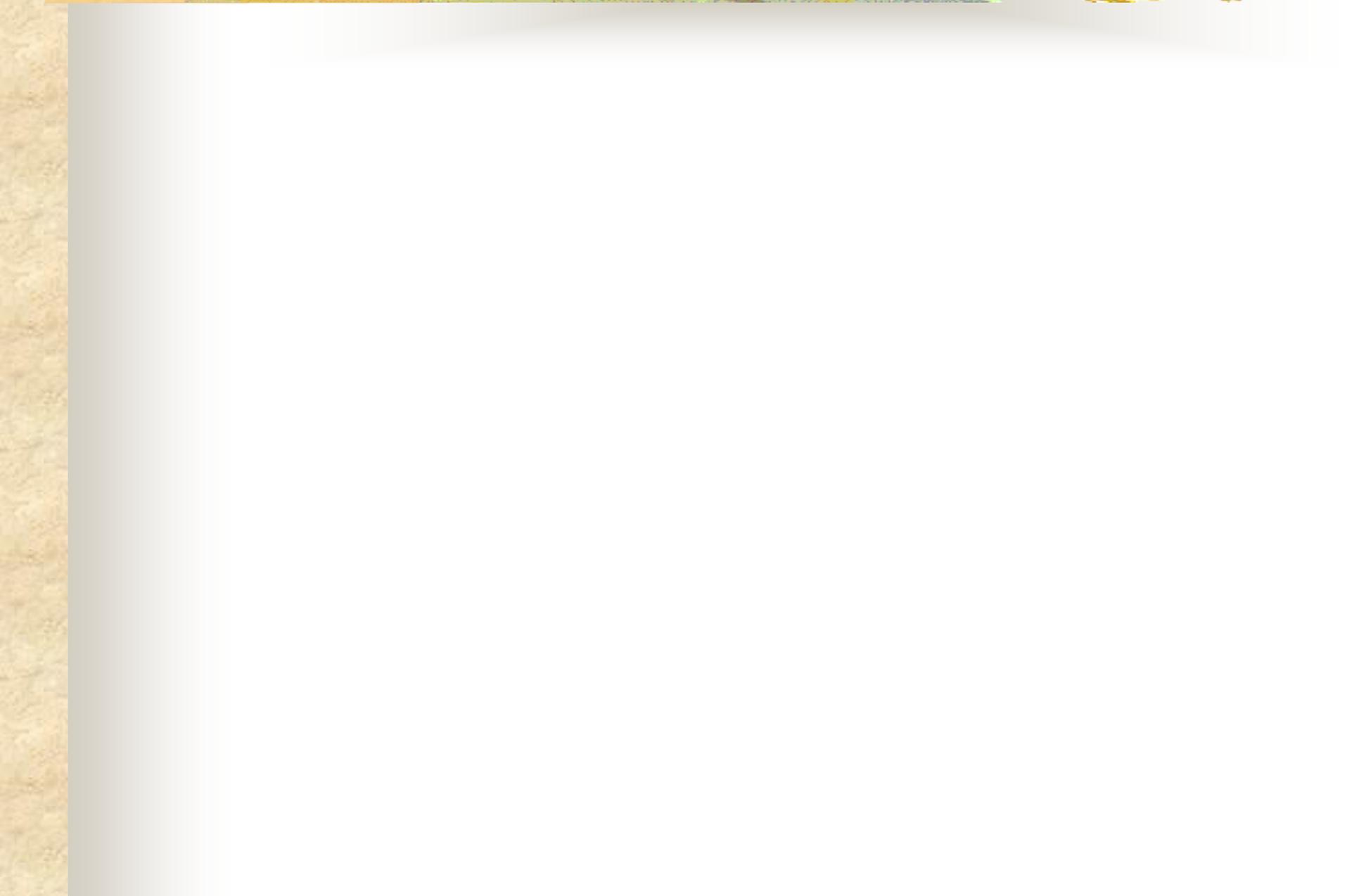
$$i = \frac{\Delta H}{\Delta z}$$



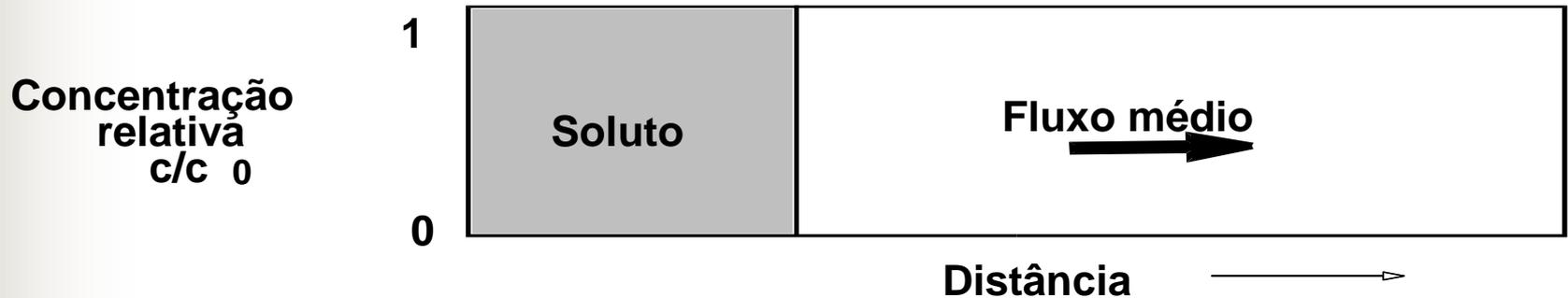
$$Q = v A = u A_v$$

$$A_v = n A$$

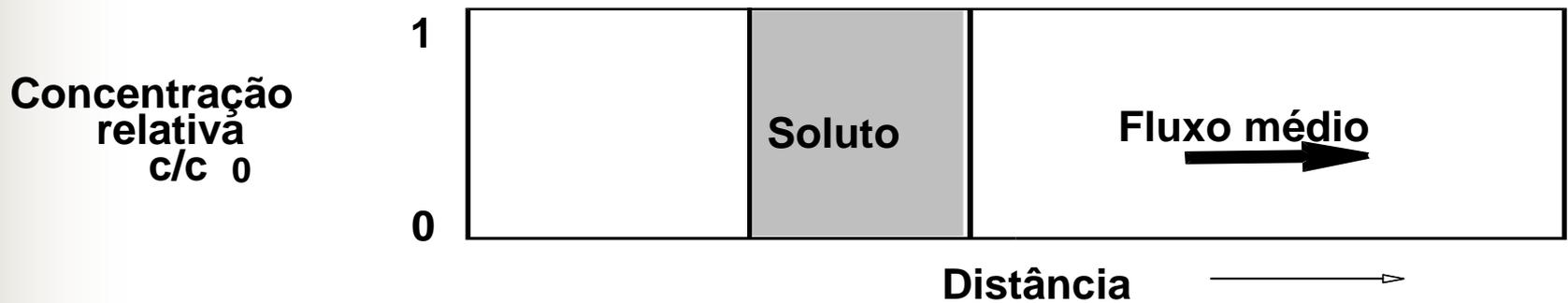
$$u = v / n$$



## Injeção contínua de soluto

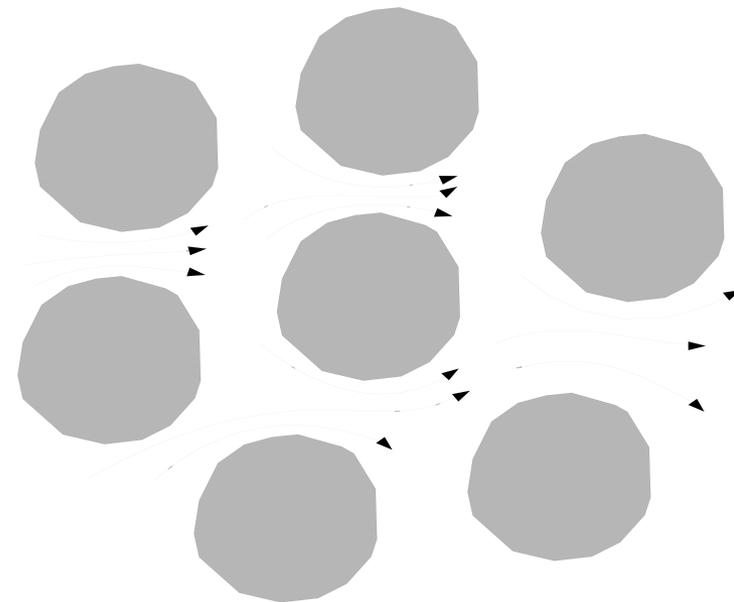
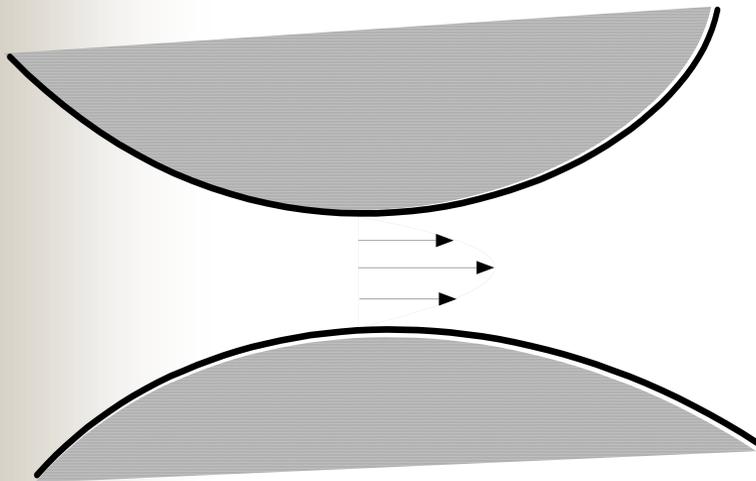


## Injeção instantânea de soluto



# Dispersão hidráulica ou mecânica

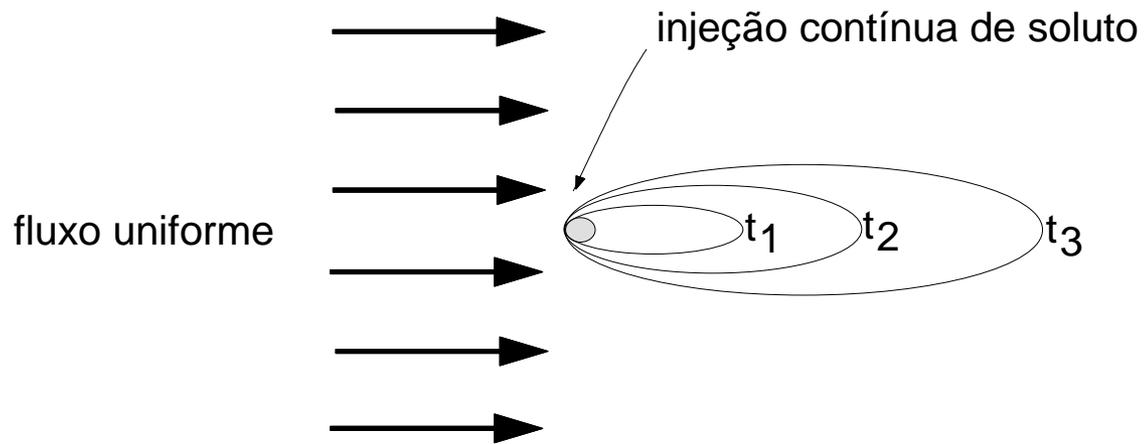
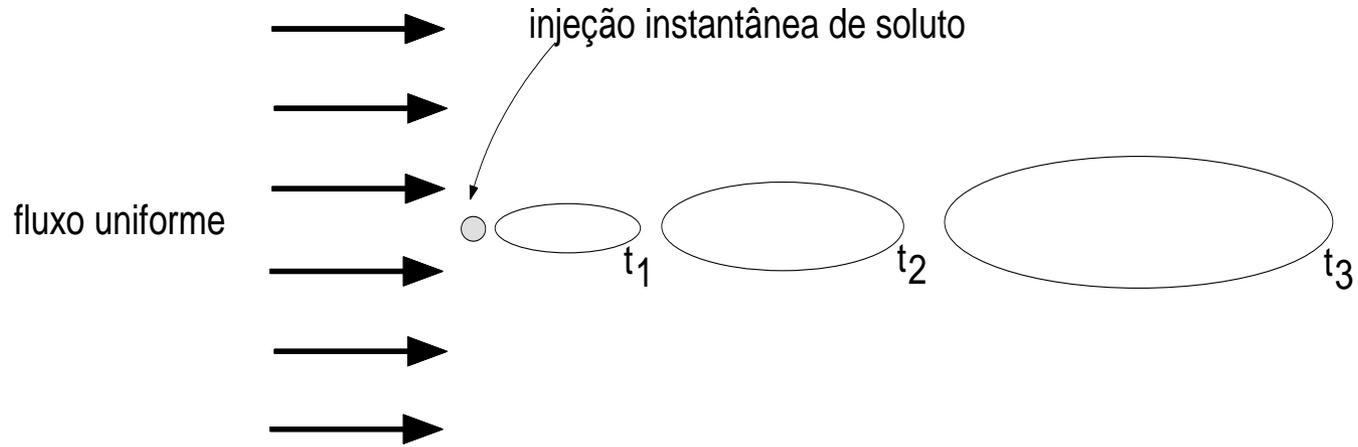
Mistura que ocorre durante a advecção



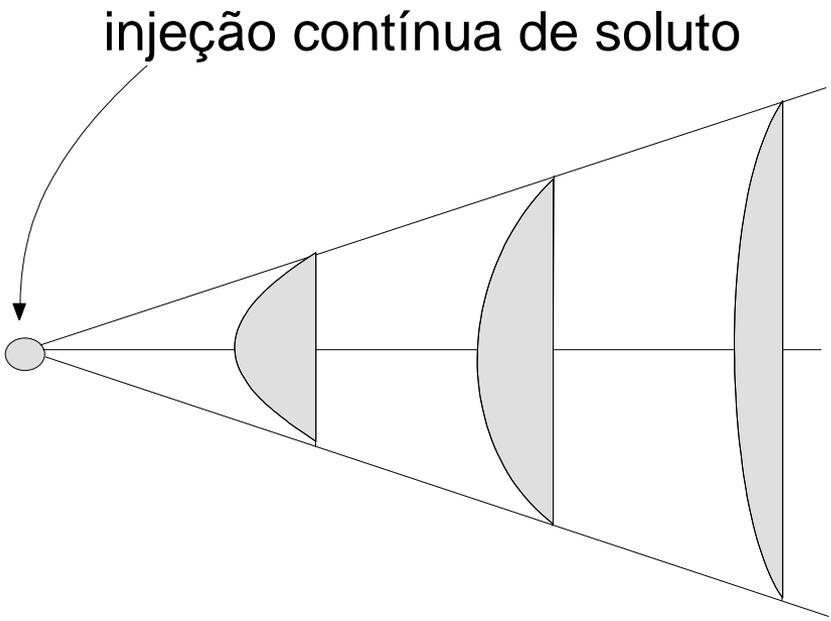
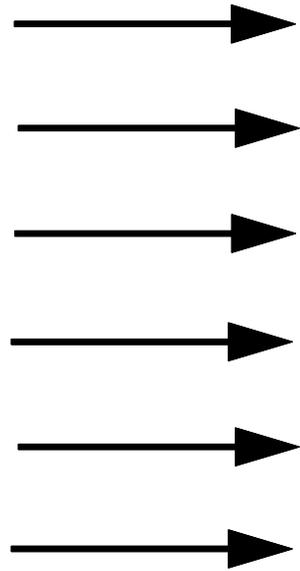


Escala microscópica, dentro do volume dos vazios:

- velocidade varia em magnitude e direção através de qualquer seção transversal de um vazio
- velocidades são diferentes em diferentes vazios (razão entre área superficial e rugosidade relativas ao volume de água no vazio)
- tortuosidade, ramificação e interpenetração de vazios: linhas de fluxo microscópicas variam espacialmente em relação à direção média de fluxo

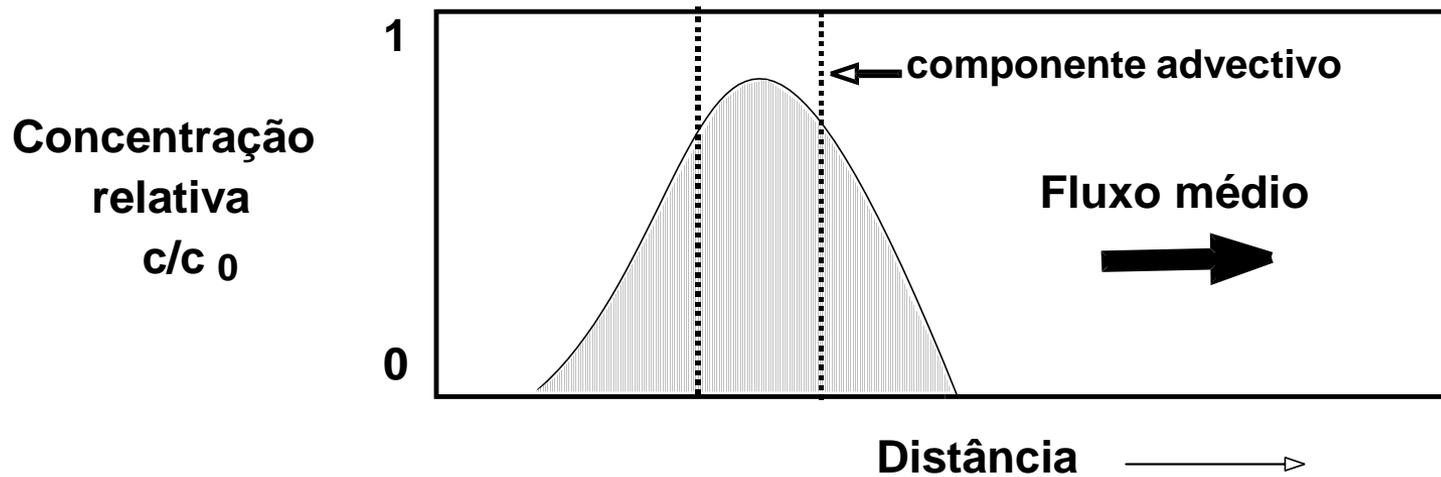


direção do  
fluxo médio



injeção contínua de soluto

Instante  $t_1$



Instante  $t_2$

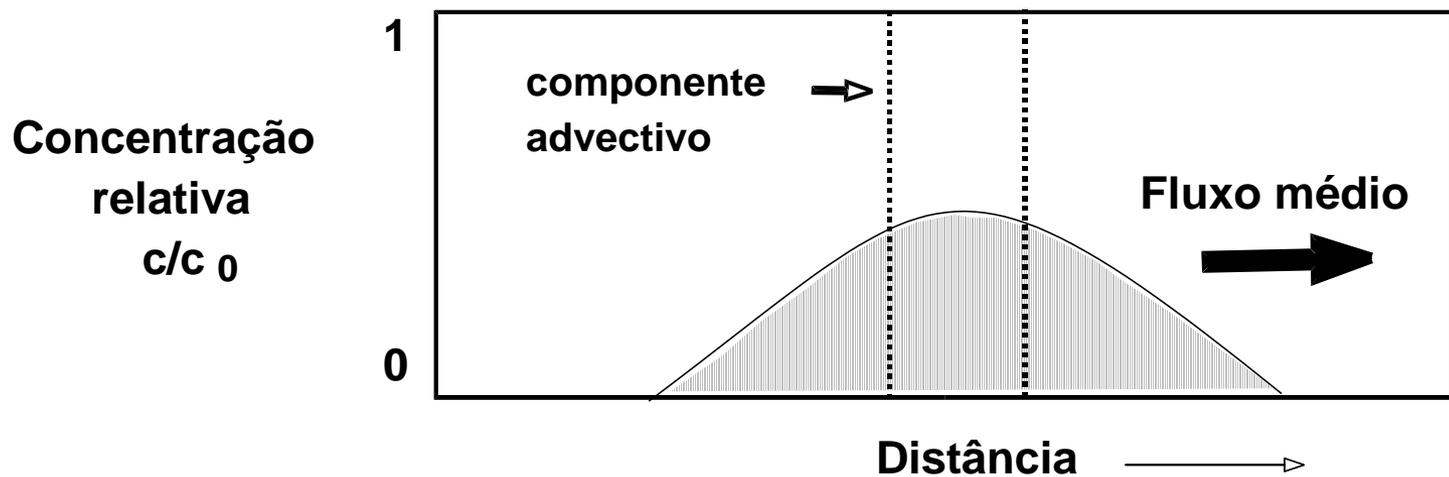
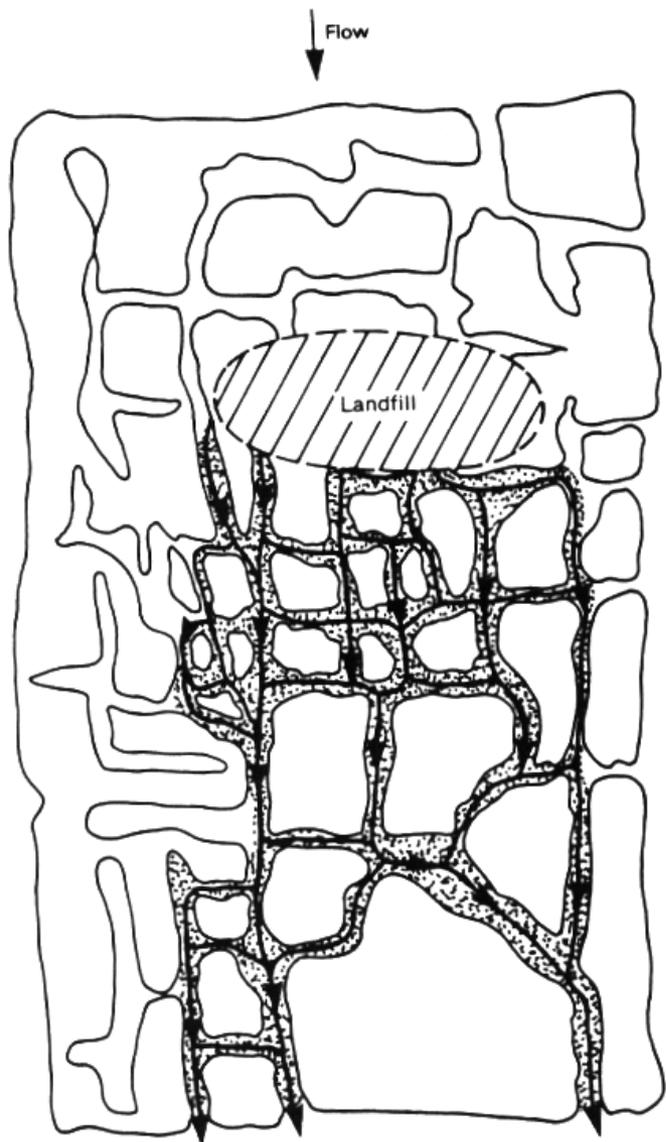


Figure 1-10 Flow of contaminated ground water in aquifer with solution porosity (from Geraghty and Miller, 1985).



→ Flow direction of leachate

 Leachate enriched ground water

(Barcelona et al., 1990)

- 
- partículas de soluto ocupam um volume cada vez maior
  - espalhamento nas direções longitudinal e perpendiculares à direção do fluxo médio
  - a concentração de soluto diminui à medida que o espalhamento envolve volumes crescentes, ou seja, **a dispersão causa a diluição do soluto**
  - algumas moléculas de água e soluto se movem mais rapidamente e outras mais devagar que a velocidade média do fluxo

- 
- Dispersão mecânica é um espalhamento em relação à direção média devido à variação da velocidade em magnitude e direção no espaço dos vazios



# Difusão

- Fluxo de partículas de soluto (íons ou moléculas) das regiões de maior para as de menor concentração.
- Primeira lei de Fick (1855):

$$J_{\text{difusão}} = -D_{d,w} \frac{\partial c}{\partial z}$$

$J$  = fluxo de massa

$D_{d,w}$  = coeficiente de difusão

$c$  = concentração

$z$  = distância

- 
- $D_{d,w} = f(\text{massa e raio molecular; valência e raio iônico; composição química, viscosidade e constante dielétrica da solução; concentração; condições ambientais de pressão e temperatura})$
  - validade para argilas (1960): coeficientes de difusão menores (colisões com partículas sólidas, tortuosidade, adsorção)

$$J_{\text{difusão}} = -n D_d \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$D_d = D_{d,w} T'$$

( $T'$  entre 0,01 e 0,5)



# Reações químicas

- Adsorção-desadsorção (sorção-dessorção)
- Ácido-base
- Solubilização-precipitação
- Óxi-redução
- Complexação
- Biodegradação ou síntese microbiana
- Decaimento radioativo



# Adsorção

- Processo físico-químico pelo qual uma substância é acumulada entre fases
- Substâncias dissolvidas em um líquido se acumulam em uma interface sólido-líquido
- Superfícies das partículas de argilo-minerais são carregadas eletricamente com carga negativa
- Adsorção de cátions e moléculas polares na superfície das partículas de argila



# Isotermas de adsorção

Equilíbrio dinâmico entre a concentração do soluto remanescente na solução e a concentração do mesmo na superfície sólida.

S massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente sólido

C concentração de soluto na solução (massa de soluto por volume de solução)

$$S = f(C)$$



■ Adsorção linear

$$S = K_d C$$

S quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente sólido

$K_d$  coeficiente de distribuição ou de adsorção

C concentração de equilíbrio no líquido

# Isotermas de adsorção

$$S = K_d \cdot C_e \quad \text{linear}$$

$$S = K_f \cdot C_e^\varepsilon \quad \text{Freundlich}$$

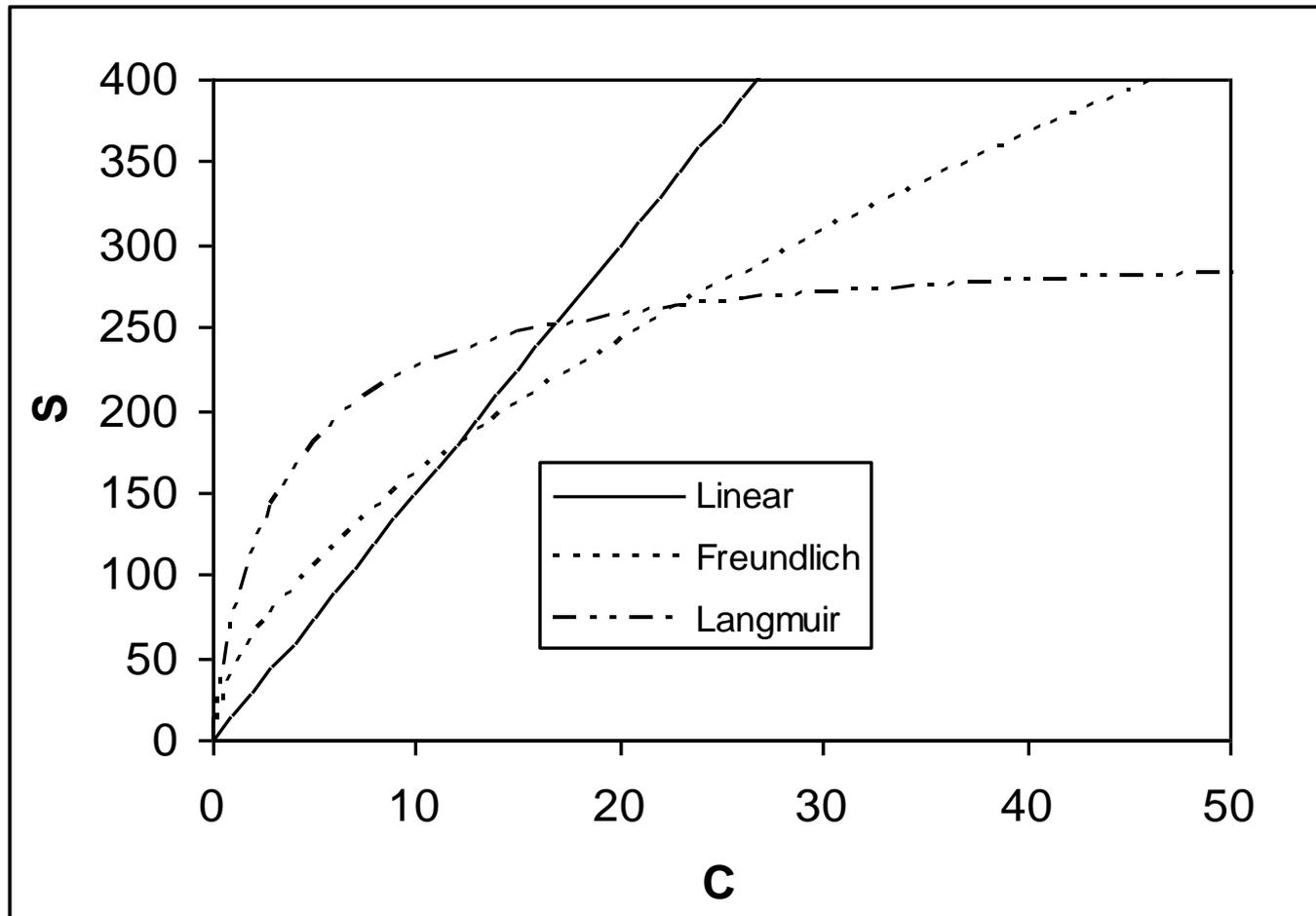
$$S = \frac{K_L M C_e}{1 + M C_e} \quad \text{Langmuir}$$

# Isotermas de adsorção

$$S = \frac{K_s C_e^\beta}{1 + \eta C_e^\beta}$$

Não linear  
generalizada

# Isotermas de adsorção





# Formulação teórica

## ■ Concentração

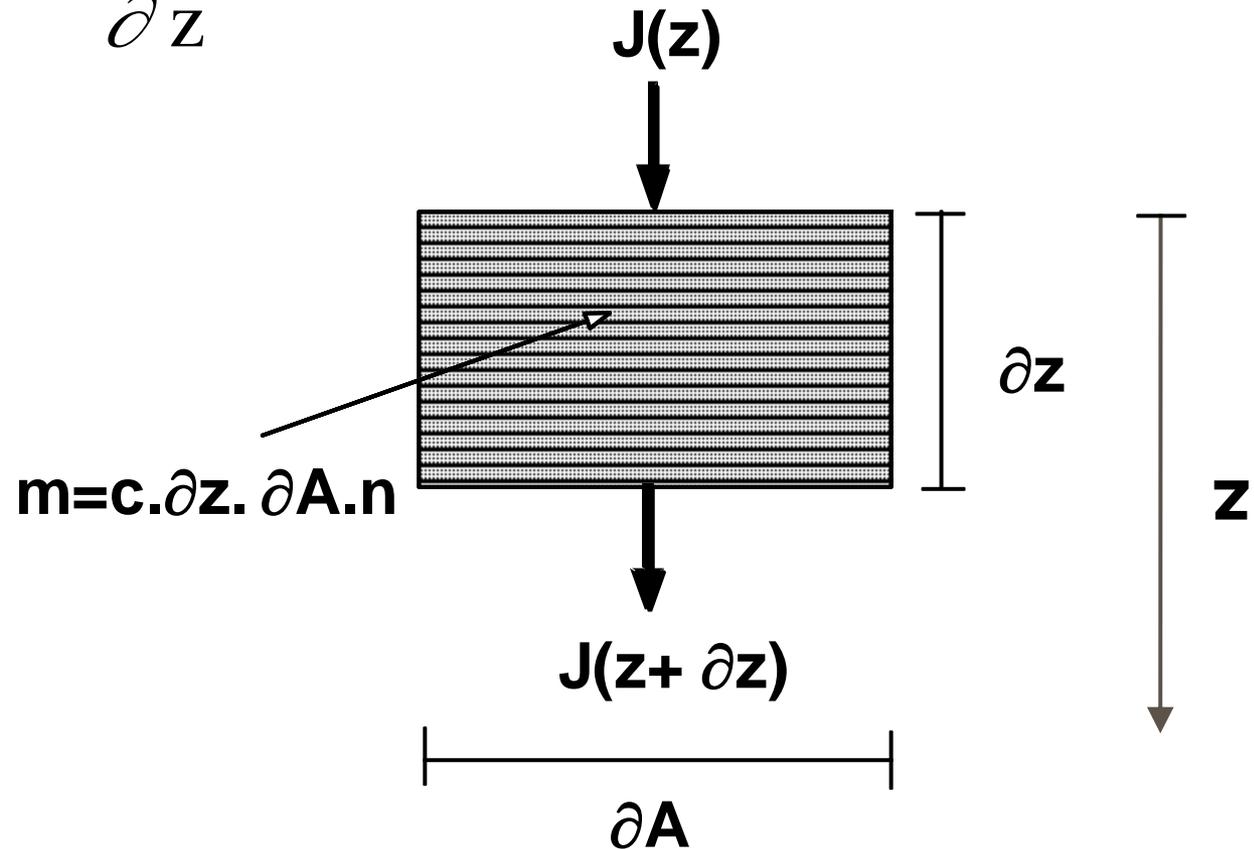
$$c = \frac{m}{V_{\text{solução}}} = \frac{m}{nV}$$

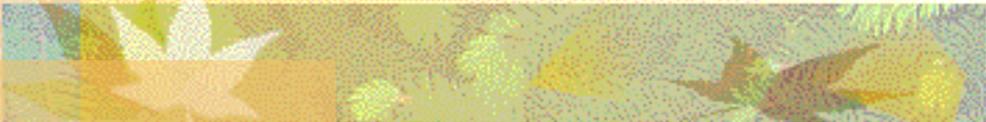
## ■ fluxo de massa

$$J = \frac{\Delta m}{A\Delta t}$$

## ■ Equação da continuidade

$$\frac{\partial(nc)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z}$$





No volume  $\partial x \partial y \partial z$ , no intervalo de tempo  $\partial t$ :

$$m = c \partial x \partial y \partial z n$$

$$m' = c' \partial x \partial y \partial z n$$

$$\partial m = m' - m = c' \partial x \partial y \partial z n - c \partial x \partial y \partial z n$$

$$\partial m = \partial c \partial x \partial y \partial z n$$

$$\partial J = J(z + \partial z) - J(z)$$

$$\partial m = \partial J \partial x \partial y \partial t$$

$$\partial c \partial x \partial y \partial z n = - \partial J \partial x \partial y \partial t$$



- fluxo por advecção

$$J_{\text{advecção}} = c v = c n u$$

- fluxo por difusão

$$J_{\text{difusão}} = -n D_d \frac{\partial c}{\partial z}$$

- fluxo por dispersão hidrodinâmica

$$J_{\text{dispersão}} = -n D_{dh} \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$D_{dh} = D_d + D_{dm} = D_d + \alpha u = D_d + \alpha \frac{v}{n}$$

- 
- $c$  = concentração de soluto na água dos poros
  - $nc$  = massa de soluto em solução em um volume unitário do domínio ( $m_{\text{soluto}} = cV_{\text{solução}} = cnV = cn$ )
  - $\rho$  = massa específica seca do solo
  - $S$  = grau de adsorção
  - $\rho S$  = massa de soluto adsorvida na parte sólida em um volume unitário do domínio ( $m_{\text{soluto}} = Sm_s = S\rho V = \rho S$ )

- 
- Variação da massa de soluto no domínio devido à adsorção

$$\frac{\partial (nc)}{\partial t} = -\rho \frac{\partial S}{\partial t} = -\rho K_d \frac{\partial c}{\partial t}$$

$c$  = concentração de soluto na água dos poros

$n$  = porosidade

$\rho$  = massa específica seca do solo

$S$  = grau de adsorção

$t$  = tempo

$K_d$  = coeficiente de distribuição ou adsorção

- 
- transporte de poluentes em solo saturado, homogêneo e isotrópico em fluxo unidimensional com adsorção linear:

$$\left(1 + \frac{\rho K_d}{n}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D_{dh} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z}$$

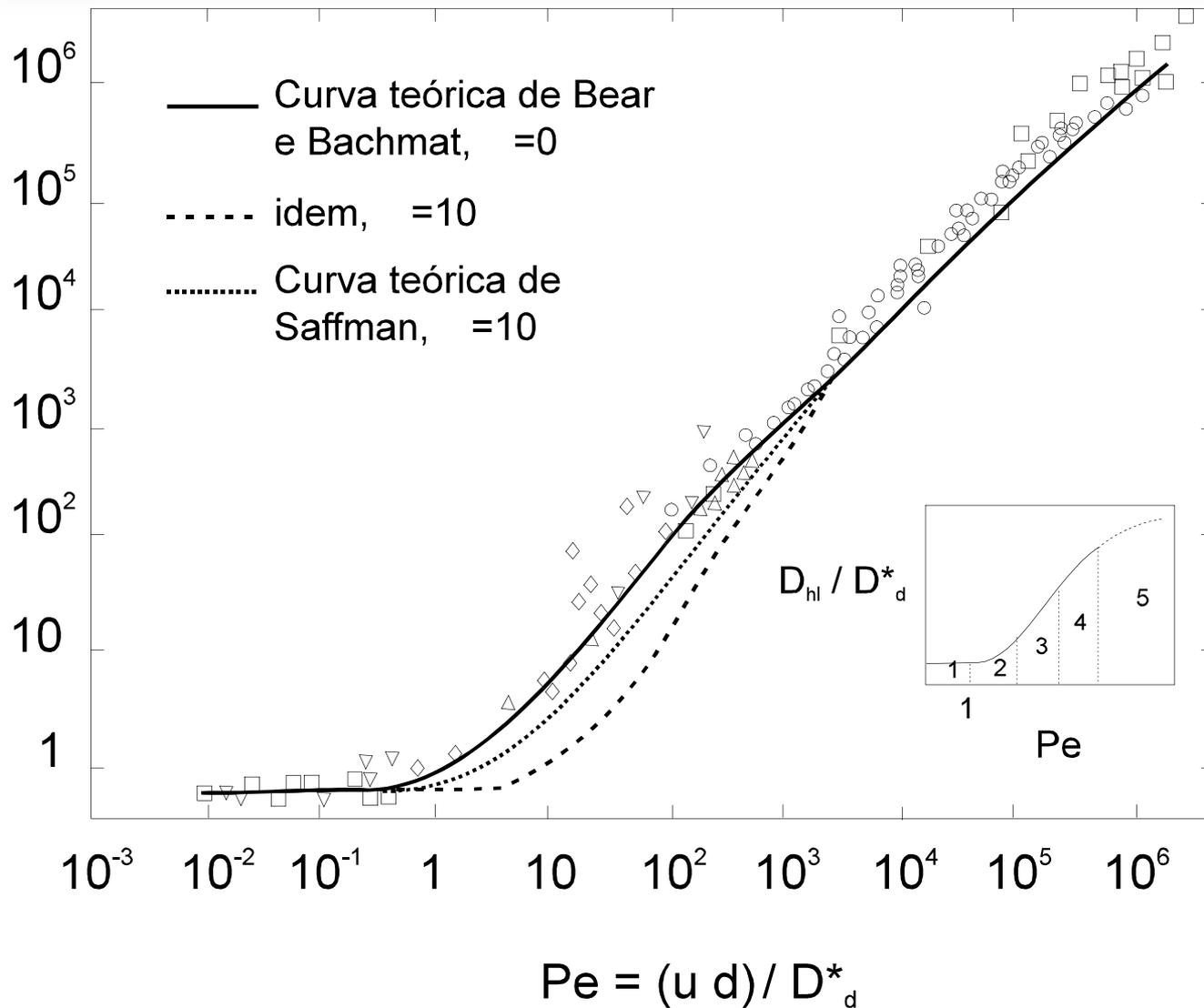


■ Fator de retardamento

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D_{hl} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{n} K_d = \frac{u}{u_c}$$

$D_{hl} / D_d^*$





## ANALOGIA ENTRE A PRIMEIRA LEI DE FICK E A LEI DE DARCY

$$J = -nD_d^* \frac{\partial c}{\partial z} = -n D_d^* i_c$$

$$v = -k \frac{\partial H}{\partial z} = -k i$$



## ANALOGIA ENTRE A SEGUNDA LEI DE FICK E A EQUAÇÃO DE ADENSAMENTO DE TERZAGHI

$$\frac{\partial c}{\partial t} = nD_d^* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$



# Fluxo através do solo

Hipótese:

fluxo não modifica o solo

$$J_i = L_{ii} X_i$$

$J_i$  velocidade de fluxo

$L_{ii}$  coeficiente de condutividade

$X_i$  agente motriz



# Fluxos acoplados

Fluxos simultâneos de tipos diferentes com um único agente motriz.

$$J_i = L_{ij} X_j$$

$L_{ij}$  coeficiente de acoplamento

Exemplo: gradiente hidráulico em água contaminada causa fluxo advectivo.


$$v = -k \frac{\partial H}{\partial z}$$

Lei de Darcy      fluido

$$J = -K_T \frac{\partial T}{\partial z}$$

Lei de Fourier      calor

$$i = -\frac{1}{R} \frac{\partial V}{\partial z}$$

Lei de Ohm      eletricidade

$$J = -D_d \frac{\partial c}{\partial z}$$

Lei de Fick      substâncias químicas

Os coeficientes das equações acima são quantidades diretamente mensuráveis.

GRADIENTE

FLUXO

Carga  
hidráulica

Temperatura

Eletricidade

Concen-  
tração  
química

Fluido

Lei de Darcy

Termo-osmose

Eletro-osmose

Osmose  
química

Calor

Transferência  
de calor  
isotérmica

Lei de Fourier

Efeito Peltier

Efeito  
Dufour

Corrente

Corrente

Termo-eletricidade:  
efeito de Seebeck

Lei de Ohm

Potenciais  
de  
membrana e  
difusão

Íon

Advecção

Difusão térmica de  
eletrólito: efeito  
Soret

Eletro-forese

Lei de Fick

# DISPERSIVIDADE

- $D = \alpha u$   
(Freeze & Cherry, 1979)
- Tabela  $\alpha_T$  e  $\alpha_L$  para diversos aquíferos (Anderson, 1979)
- (Domenico & Schwartz, 1990)  
 $\alpha_T/\alpha_L \approx 0,1$   
 $\alpha_T/\alpha_L \leq 0,3$  para depósitos de areias e pedregulhos
- Gelhar et al. (1985), a partir de ensaios de campo em 55 locais  
 $\alpha_L = (x^2/100)m$  para  $x \leq 100m$   
 $\alpha_L = 100m$  para  $x > 100m$
- Rowe et al. (1995), a partir de Gelhar et al. (1985)  
Limite inferior  
 $\alpha_L \approx (x/100)m$  para  $x \leq 1000m$   
 $\alpha_L = 10m$  para  $x > 1000m$   
Limite superior  
 $\alpha_L \approx (x^4/100)m$  para  $x \leq 10m$   
 $\alpha_L \approx 200m$  para  $x > 10m$

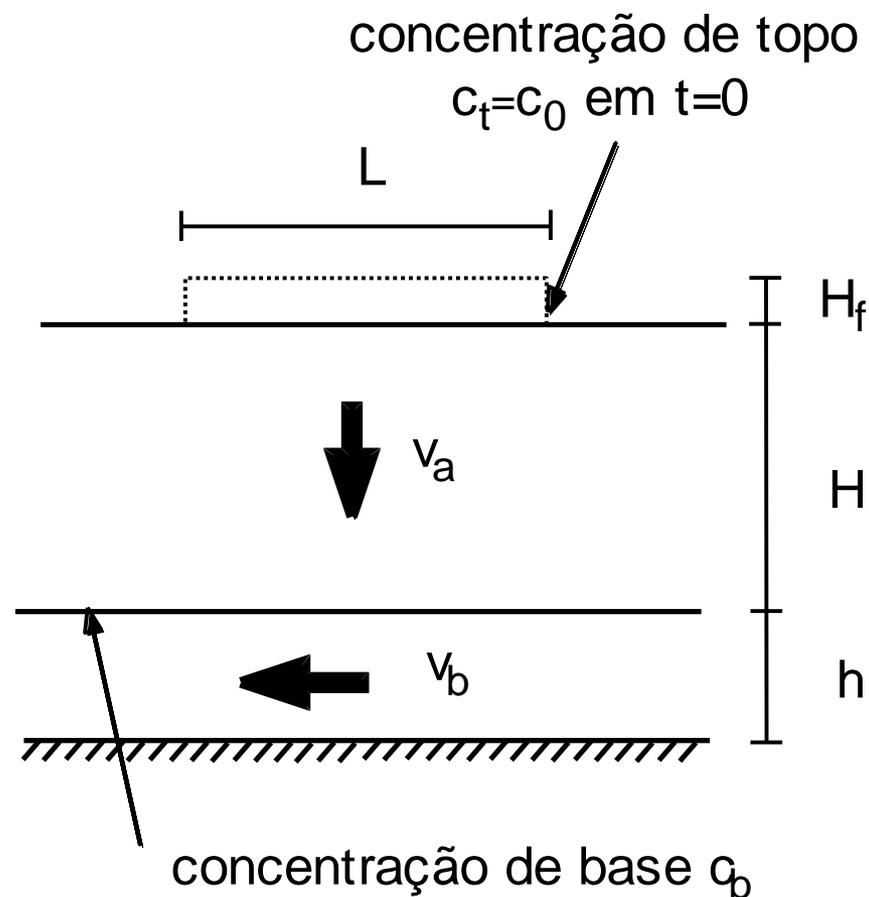
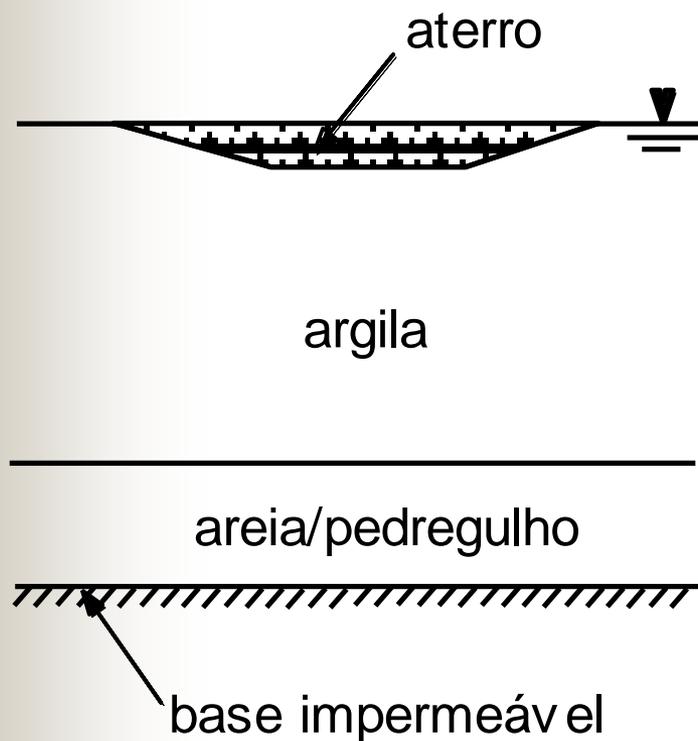


# Compatibilidade

- Constância das propriedades mecânicas e hidráulicas após percolação de lixiviado
- Granulometria, limites de consistência, adensamento, resistência
- Difratometria, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência

- 
- Produtos químicos podem atacar minerais do solo ou modificar estrutura do solo
  - Minerais dissolvidos sob variação acentuada de pH
  - Estrutura do solo é fortemente influenciada pelas forças de repulsão entre as partículas (floculação, dispersão, contração, expansão)
  - Espessura da camada dupla depende da temperatura, da constante dielétrica e da concentração do fluido intersticial e da valência do íon
  - Secundariamente: do tamanho do cátion, do pH do fluido e da adsorção de ânions na superfície da partícula

# Simulação de fluxo em revestimento de fundo de aterro de resíduos



## FLUXO DE SOLUTOS EM MASSA

- Advecção e difusão

$$f = n v c - n D_e \frac{\partial c}{\partial z} \qquad J = n u c - n D_d \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$m = A_0 \int_0^t \left( n v c - n D_e \frac{\partial c}{\partial z} \right) d\tau$$

- Advecção, difusão e dispersão

$$f = n v c - n D \frac{\partial c}{\partial z} \qquad J = n u c - n D_{dh} \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$m = A_0 \int_0^t \left( n v c - n D \frac{\partial c}{\partial z} \right) d\tau$$



(1) Balanço de massa

$$-\frac{\partial f}{\partial z} = n \frac{\partial c}{\partial t} + g(c, t)$$

(2) Reação geoquímica

$$g(c, t) = \rho K \frac{\partial c}{\partial t}$$

(3) (1)+(2)

$$(n + \rho K) \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial z}$$



(4) Fluxo por advecção, difusão e dispersão

$$f = n v c - n D \frac{\partial c}{\partial z}$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} = n v \frac{\partial c}{\partial z} - n D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

(5) (3)+(4)

$$\left(1 + \frac{\rho K}{n}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

## Condições de contorno

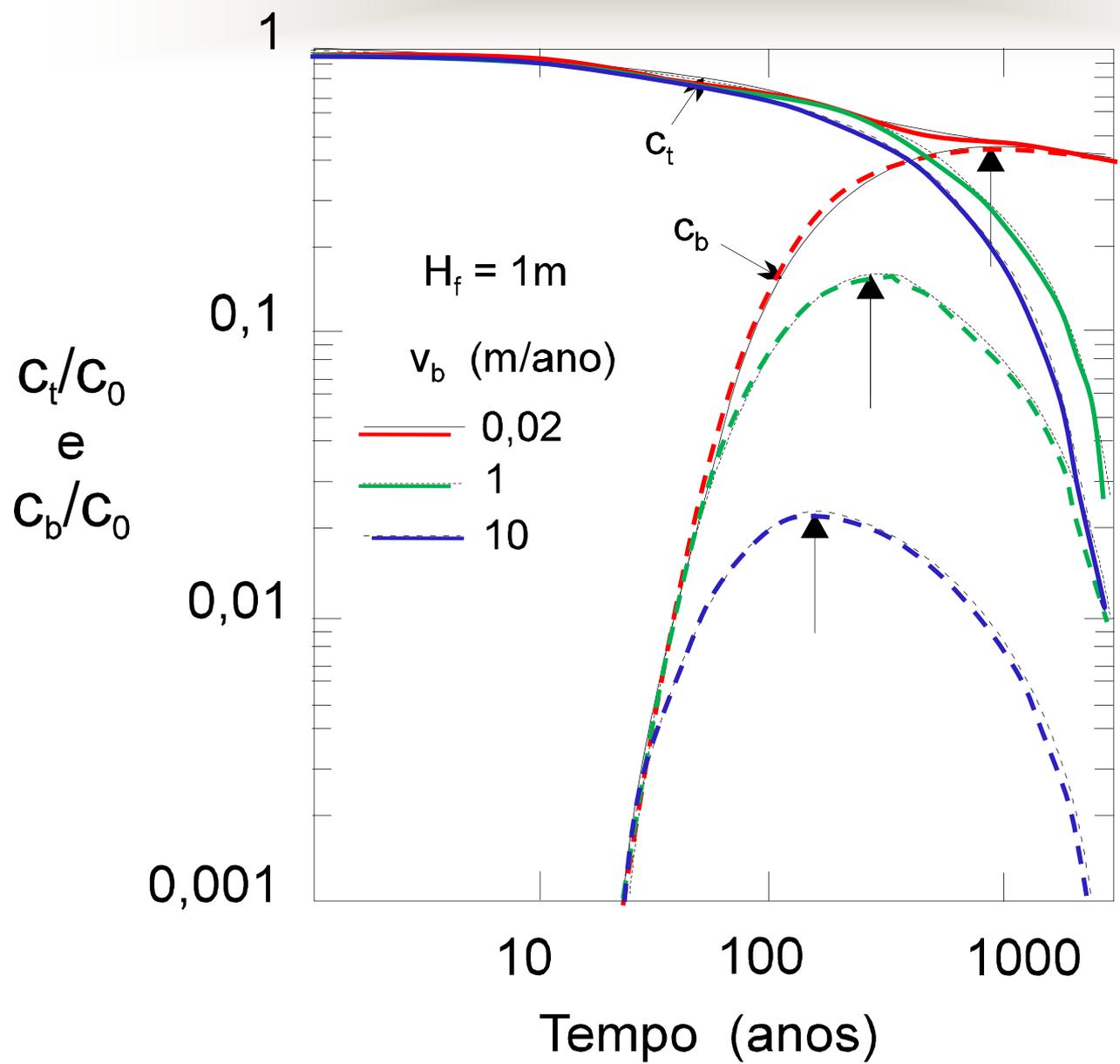
$$c(t) = c_0 - \frac{1}{H_f} \int_0^t f_0(c, \tau) d\tau$$

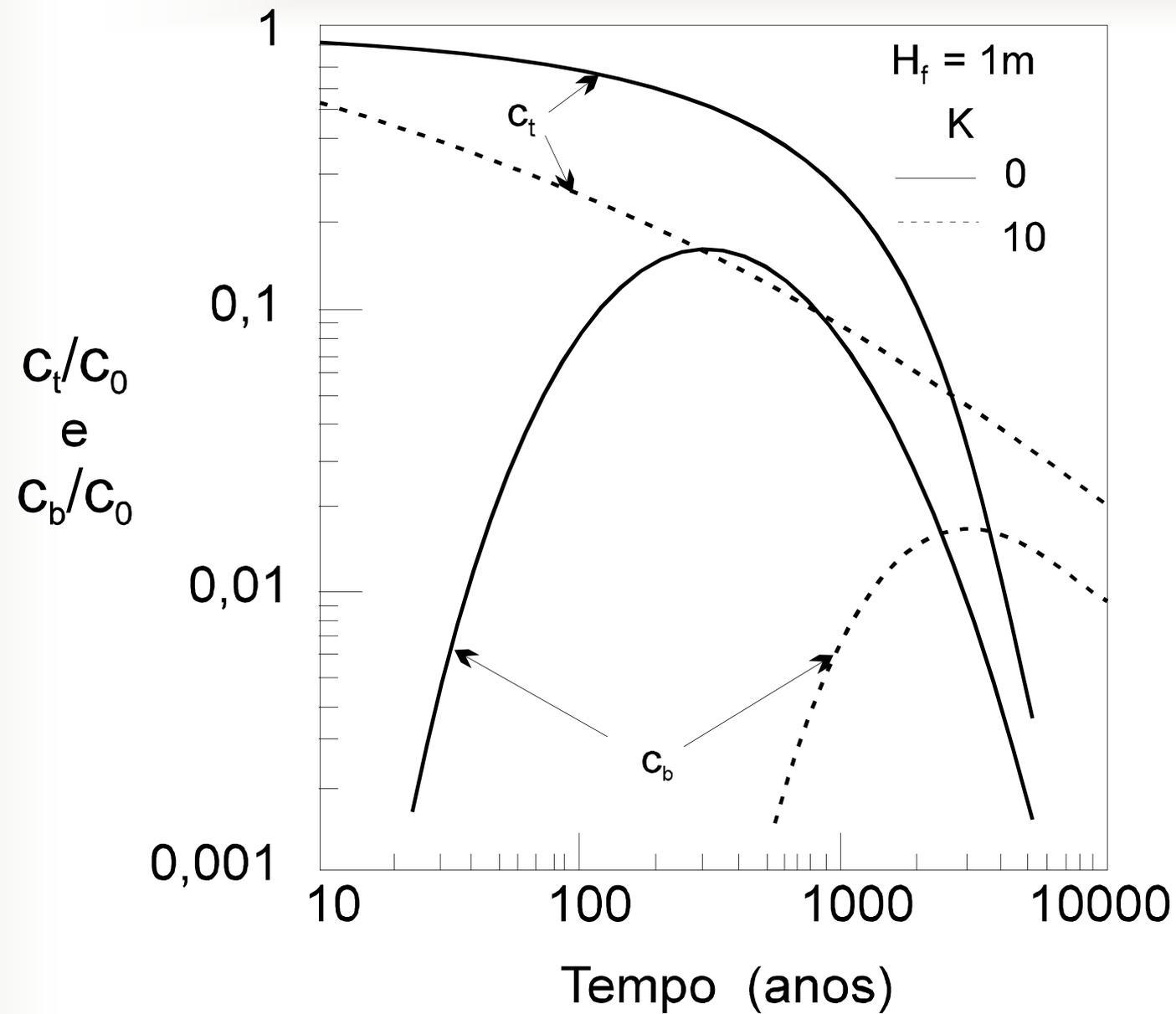
$c(t)$  concentração na superfície no tempo  $t$

$c_0$  concentração máxima

$H_f$  altura equivalente de percolado

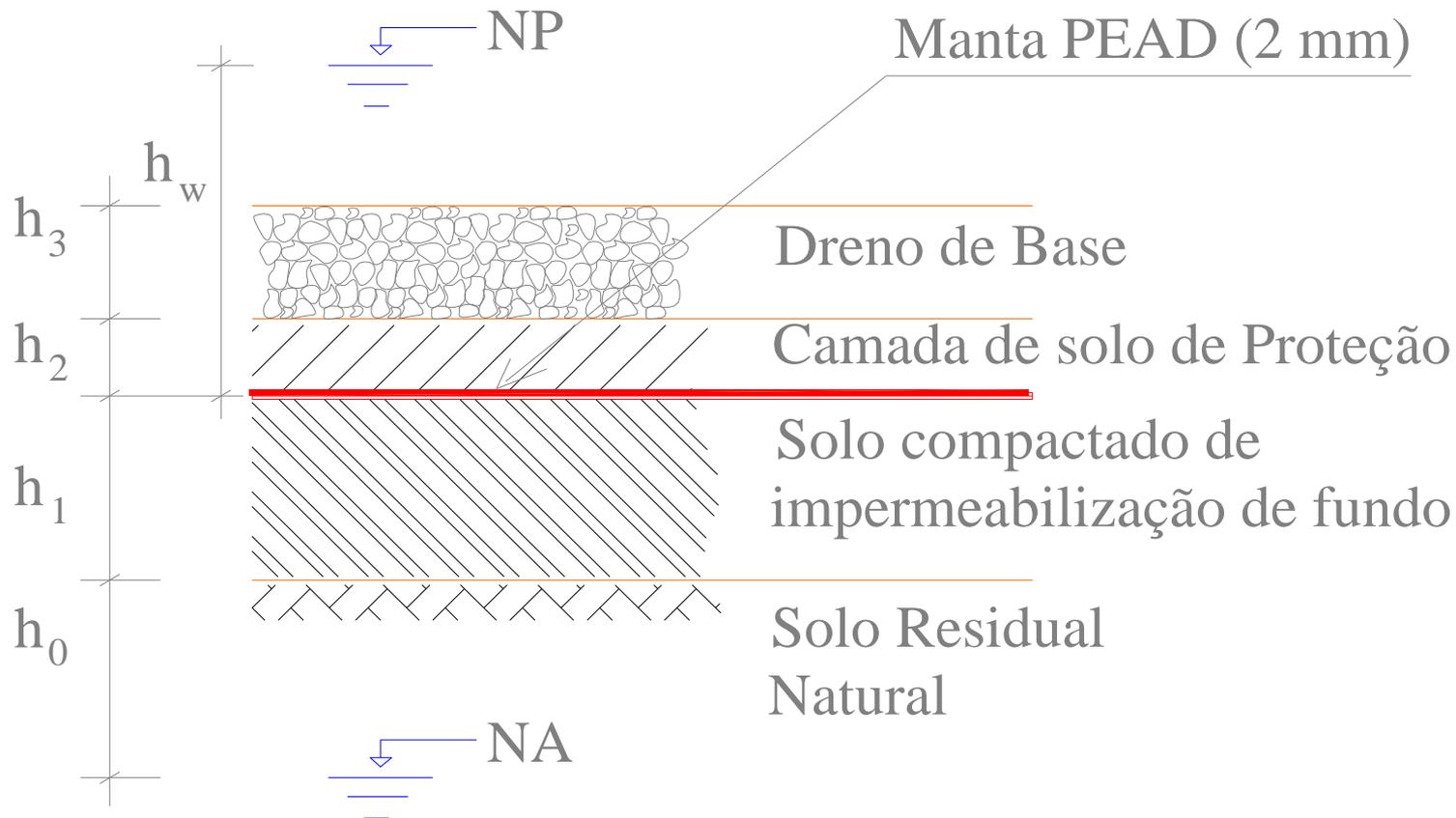
$f_0$  fluxo na superfície ( $z=0$ )





Adsorção	Velocidade do aquífero	Espessura da camada	Concentração máxima na base $C_{bmax}/C_0$
$\rho K=0$	$v_b=1$ m/ano	H=0,5 m	0,4
		H=5,0 m	0,0045
	$v_b=10$ m/ano	H=0,5 m	0,1
		H=5,0 m	0,007
$\rho K=10$	$v_b=1$ m/ano	H=0,5 m	0,1
		H=5,0 m	0,004
	$v_b=10$ m/ano	H=0,5 m	0,03
		H=5,0 m	0,0005

(adaptado de Rowe & Booker, 1985)



(de Mello & Boscov, 1998)



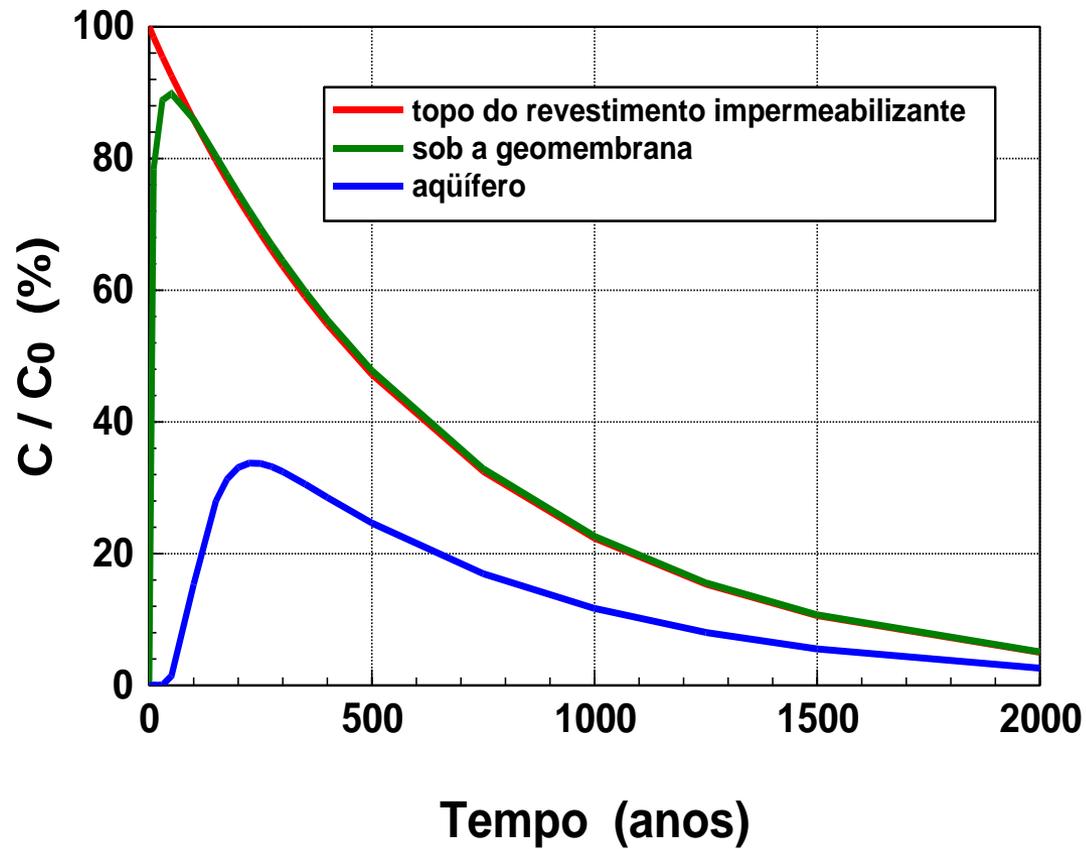
# Simulações

- Espessura da camada de solo compactado: 1 m e 1,5 m
- Condutividade hidráulica da camada de solo compactado:  $10^{-9}$  m/s e  $10^{-8}$  m/s
- Coeficiente de adsorção da camada de solo compactado: 1 mL/g, 10 mL/g e 50 mL/g
- Carga de percolado sobre o revestimento de fundo: 0,5 m, 1,5 m e 3 m
- Velocidade de base: 1,6 m/ano a 18,9 m/ano
- Com e sem geomembrana

**Clay liner:**

$H = 1,5 \text{ m}$        $H_w = 1,5 \text{ m}$

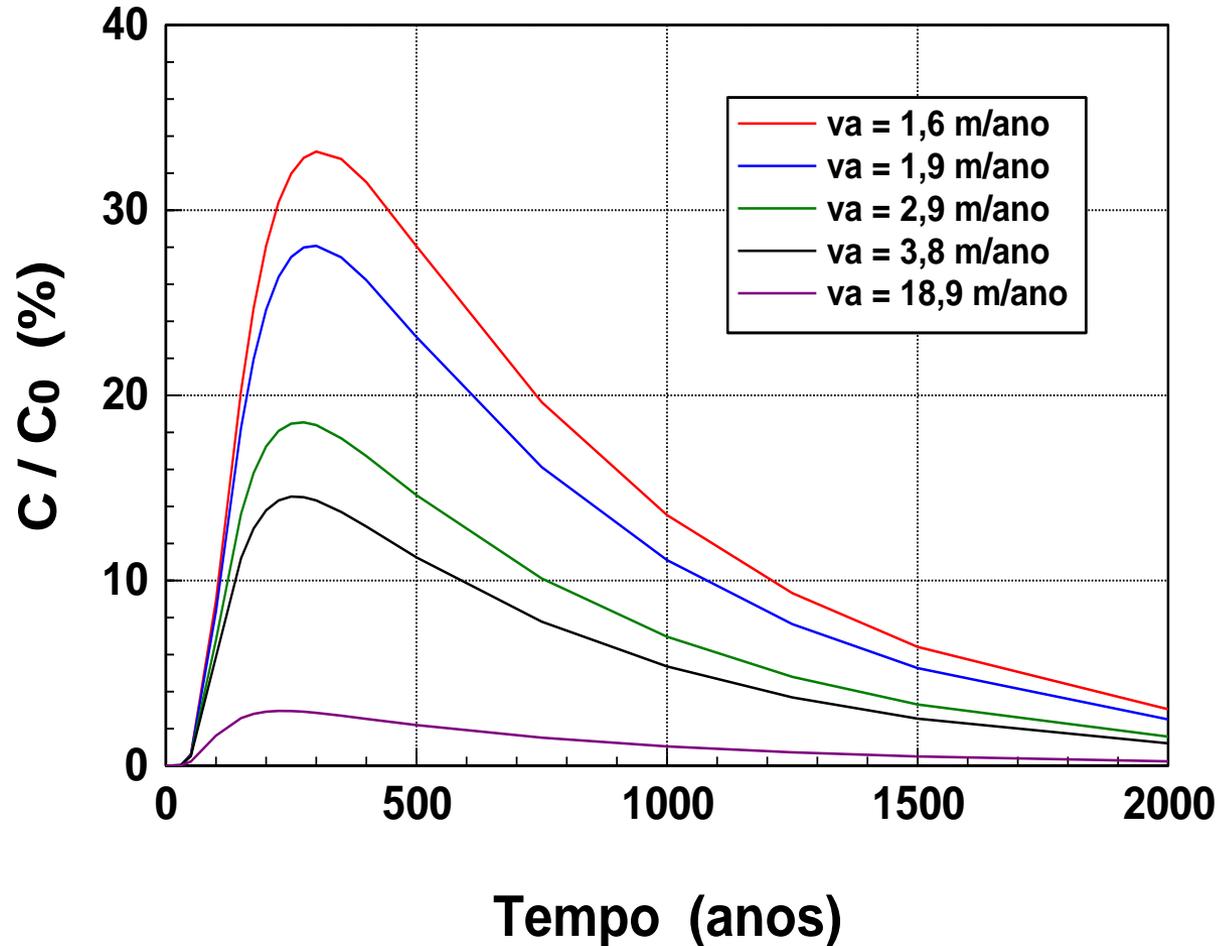
$k = 10^{-9} \text{ m/s}$        $K_d = 1 \text{ mL/g}$



# CONCENTRAÇÕES NO AQÜÍFERO

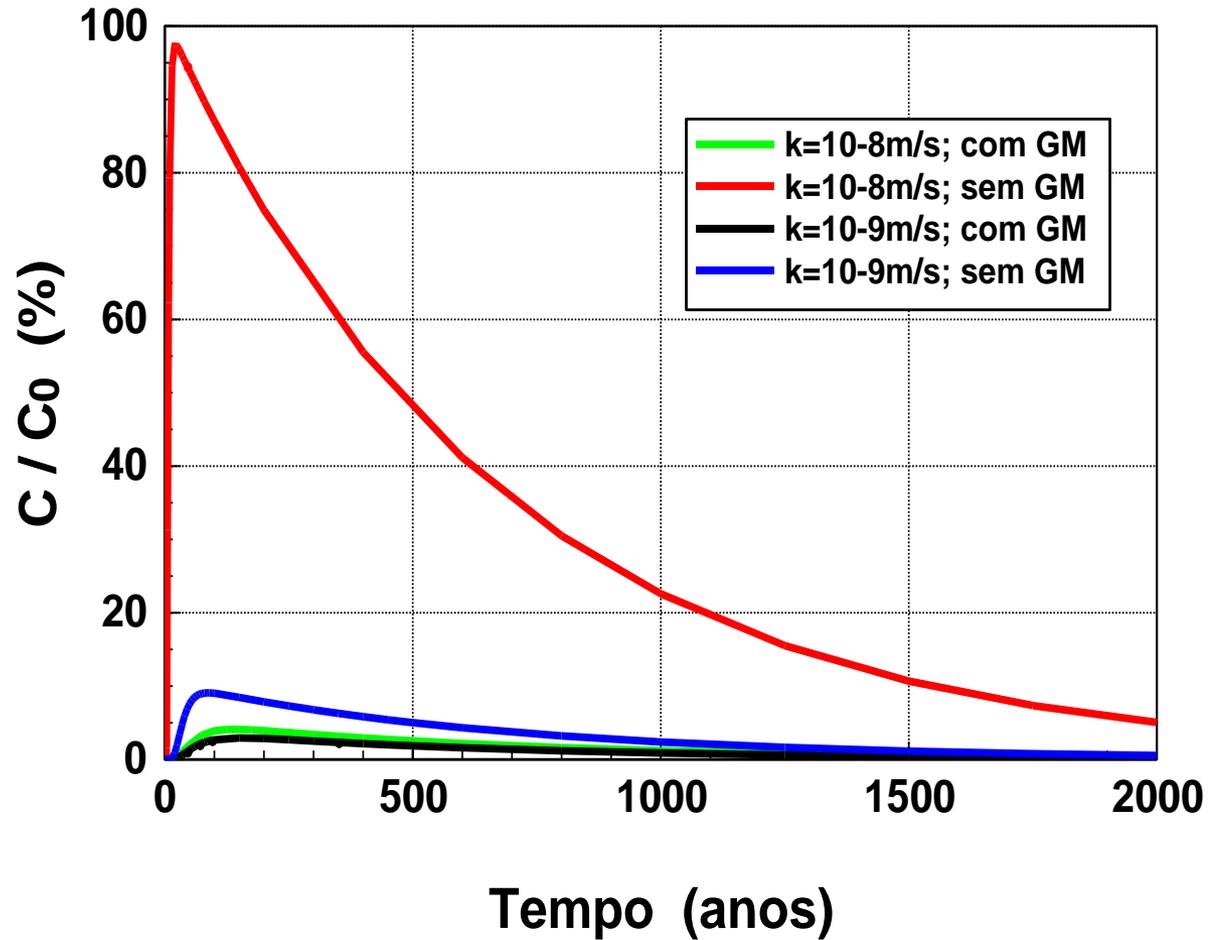
Clay liner:  $H = 1,5$  m;  $K_d = 1$  mL/g;  $H_w = 0,5$  m

Com geomembrana



# CONCENTRAÇÕES NO AQÜÍFERO

Clay liner:  $H = 1$  m;  $K_d = 1$  mL/g;  $H_w = 0,5$  m



# CONCENTRAÇÕES NO AQÜÍFERO

Clay liner:  $H = 1,5 \text{ m}$ ;  $H_w = 0,5 \text{ m}$ ;  $k = 10^{-9} \text{ m/s}$

Sem geomembrana

