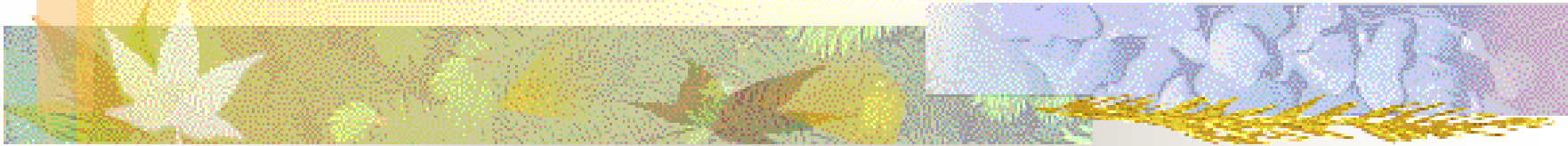




# TRANSPORTE DE POLUENTES NOS SOLOS



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)

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

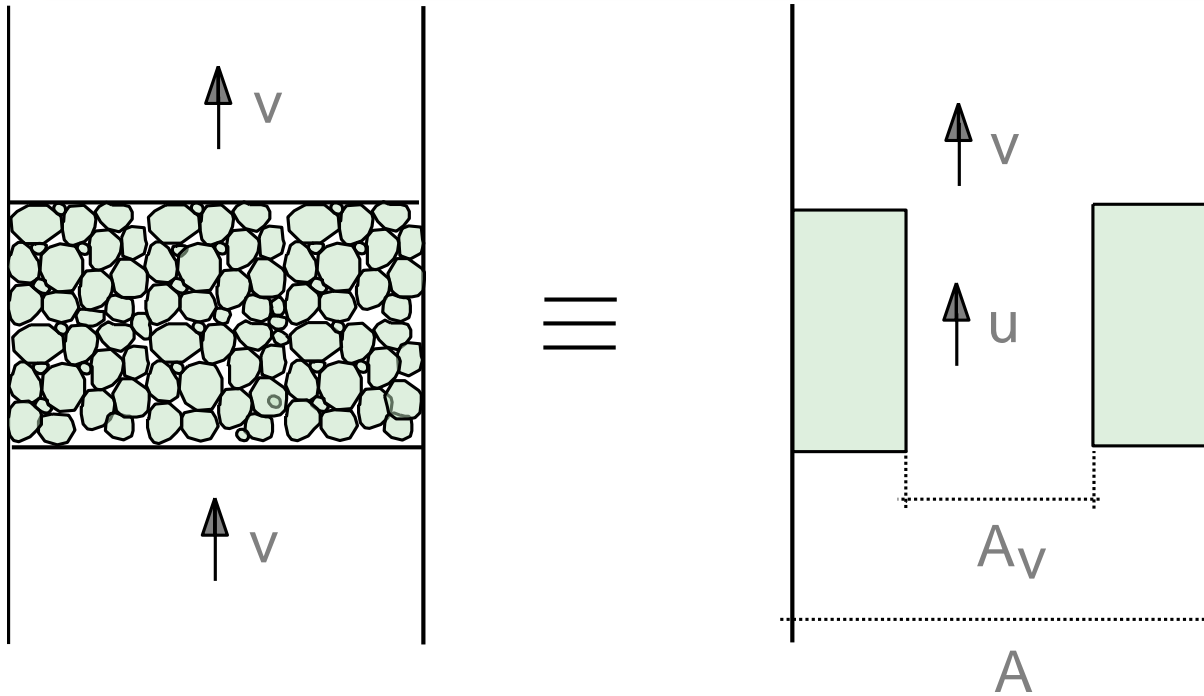
$v$  = velocidade de percolação

$k$  = coeficiente de permeabilidade ou  
condutividade hidráulica

$i$  = gradiente hidráulico

$A$  = área da seção transversal ao fluxo

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

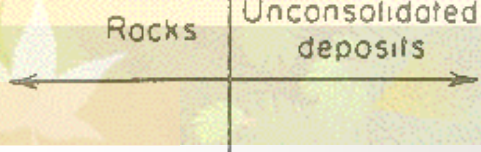


$$Q = v A = u A_v$$

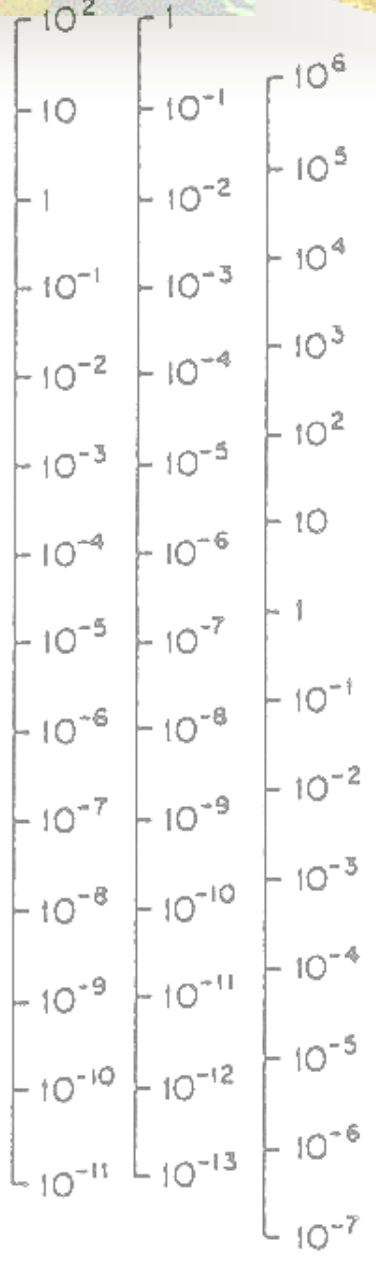
$$A_v = n A$$

$$u = v / n$$

Karst limestone  
 Permeable basalt  
 Fractured igneous and metamorphic rocks  
 Limestone and dolomite  
 Sandstone  
 Unfractured metamorphic and igneous rocks  
 Shale  
 Unweathered marine clay  
 Glacial fill  
 Silt, loess  
 Silty sand  
 Clean sand  
 Gravel

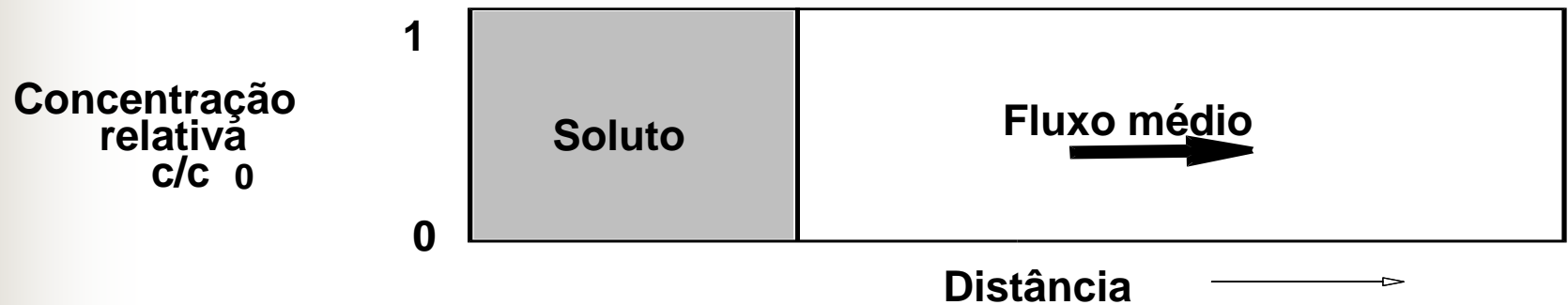


$K$  (cm/s)     $K$  (m/s)     $K$  (gal/day/ft<sup>2</sup>)

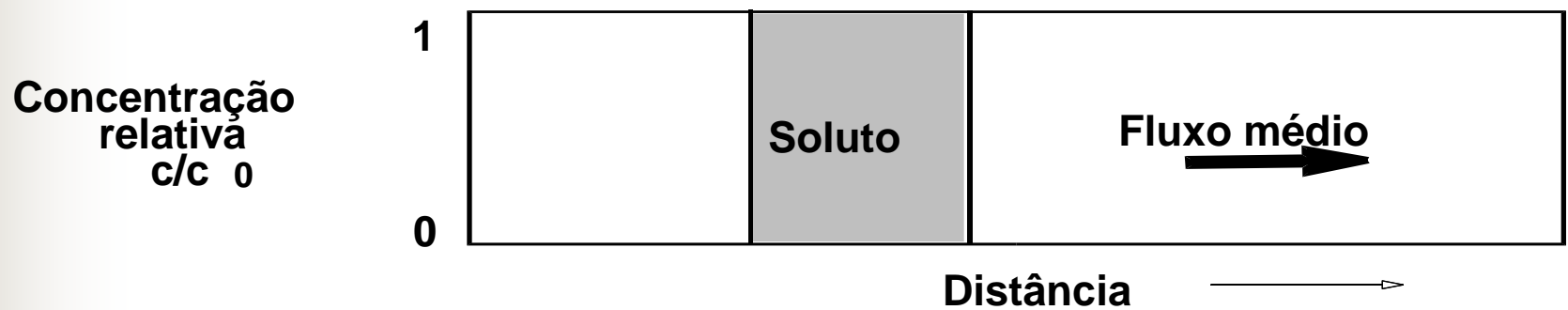




## Injeção contínua de soluto

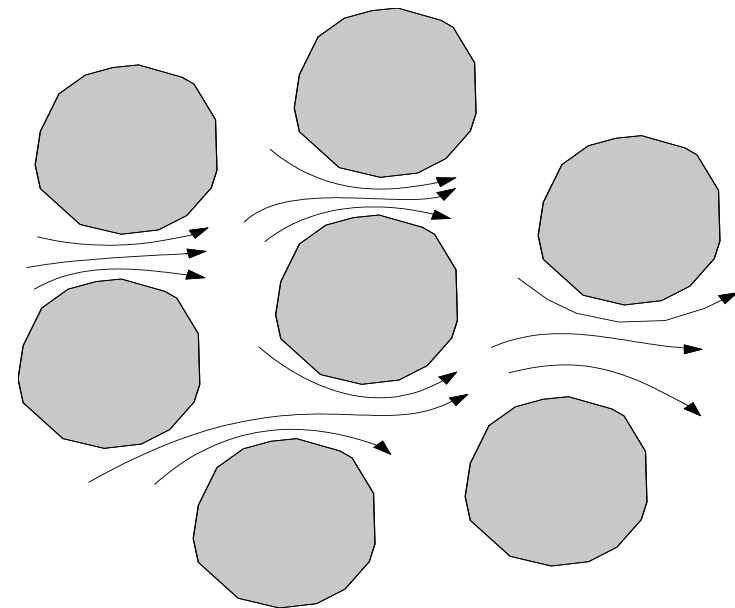
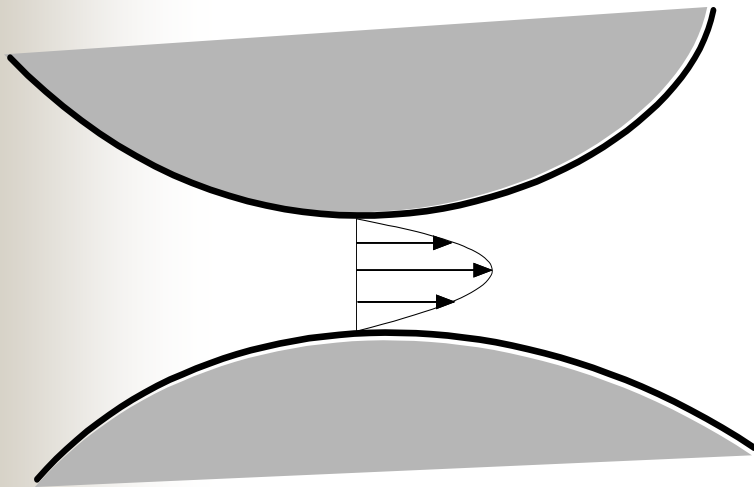


## Injeção instantânea de soluto



# Dispersão hidráulica ou mecânica

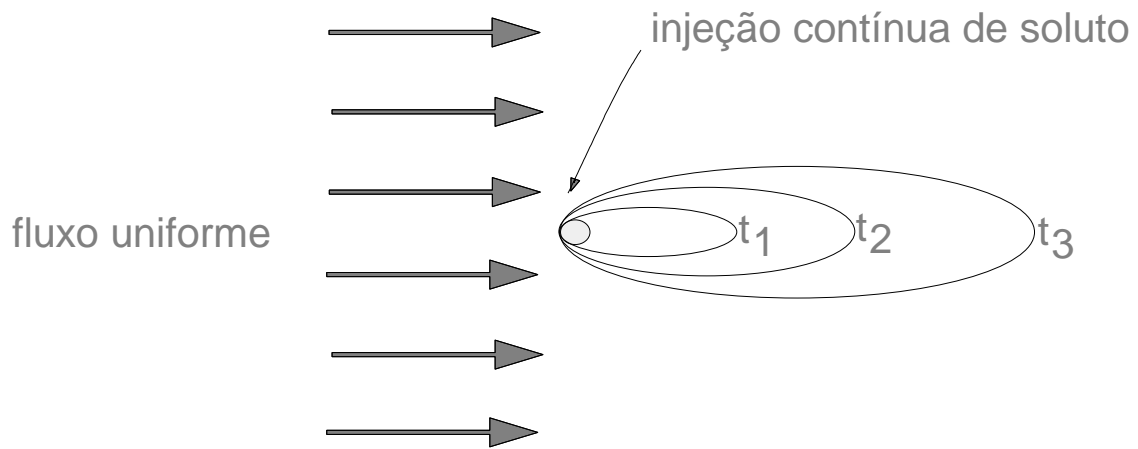
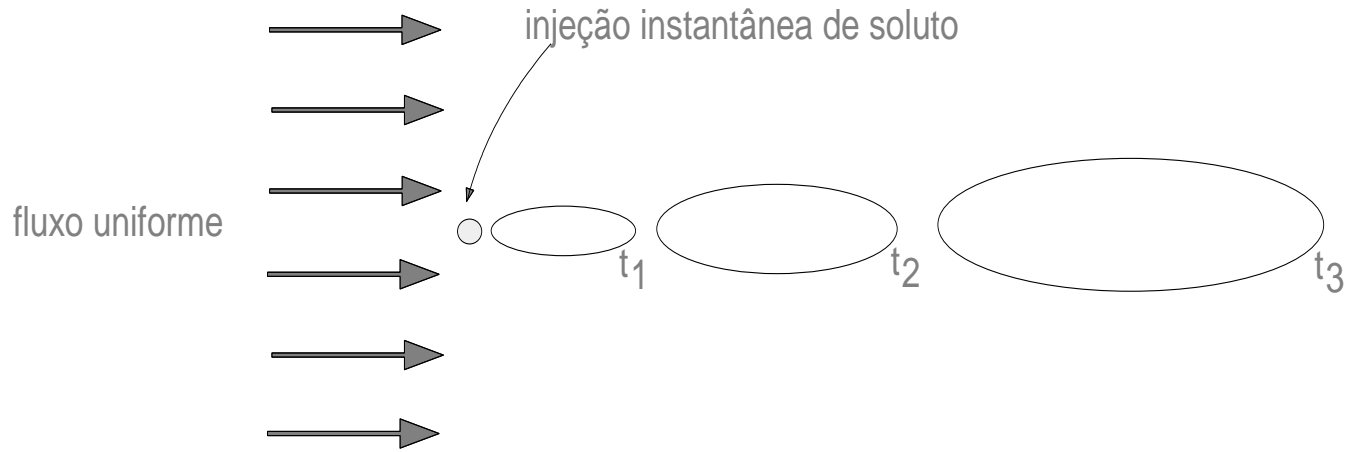
Mistura que ocorre durante a advecção



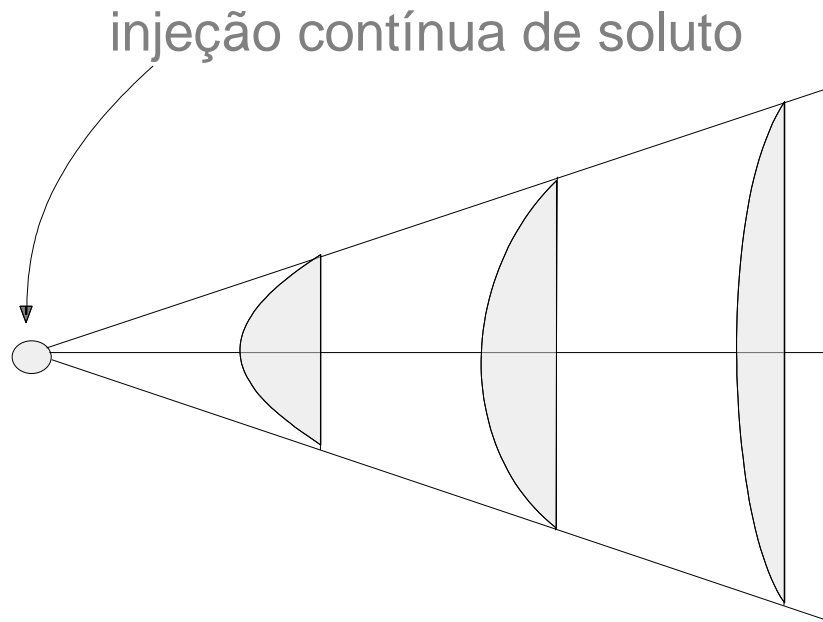
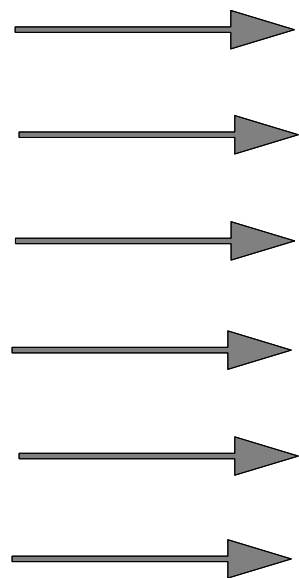


Escala microscópica, dentro do volume dos vazios:

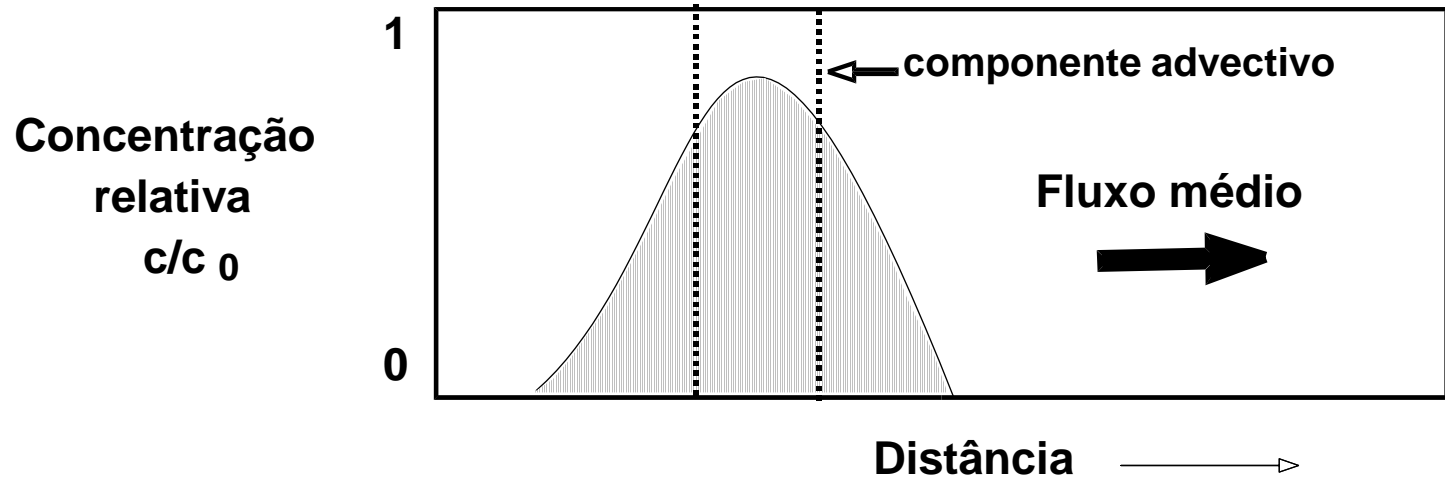
- velocidade varia em magnitude e direção através de qualquer seção transversal de um vazio
- velocidades são diferentes em diferentes vazios (razão entre área superficial e rugosidade relativas ao volume de água no vazio)
- tortuosidade, ramificação e interpenetração de vazios: linhas de fluxo microscópicas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



direção do  
fluxo médio



Instante  $t_1$



Instante  $t_2$

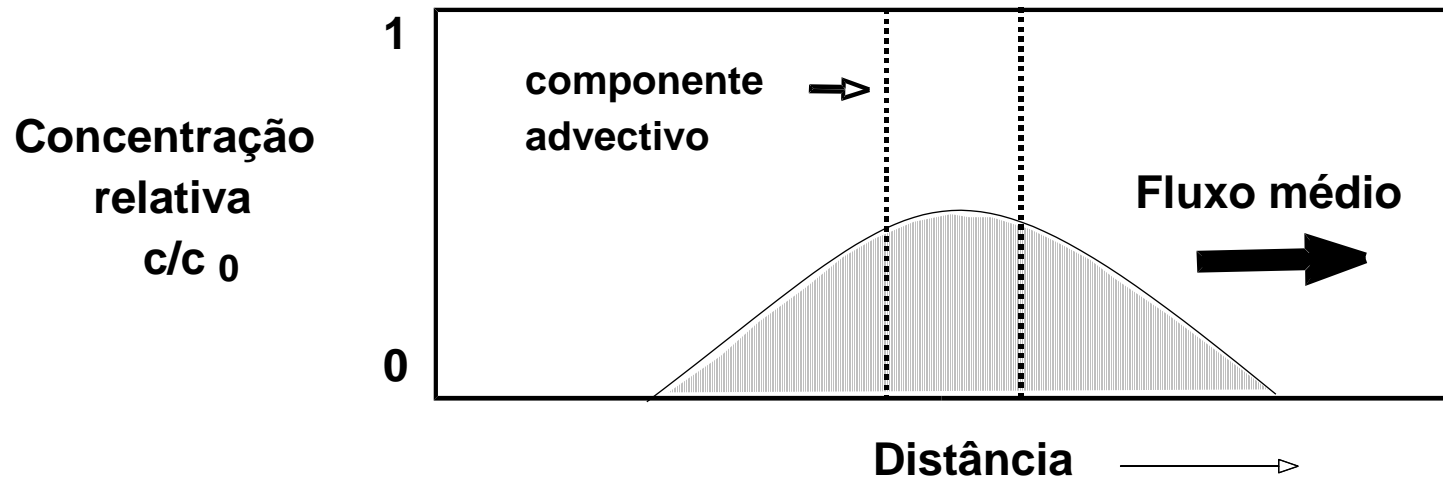
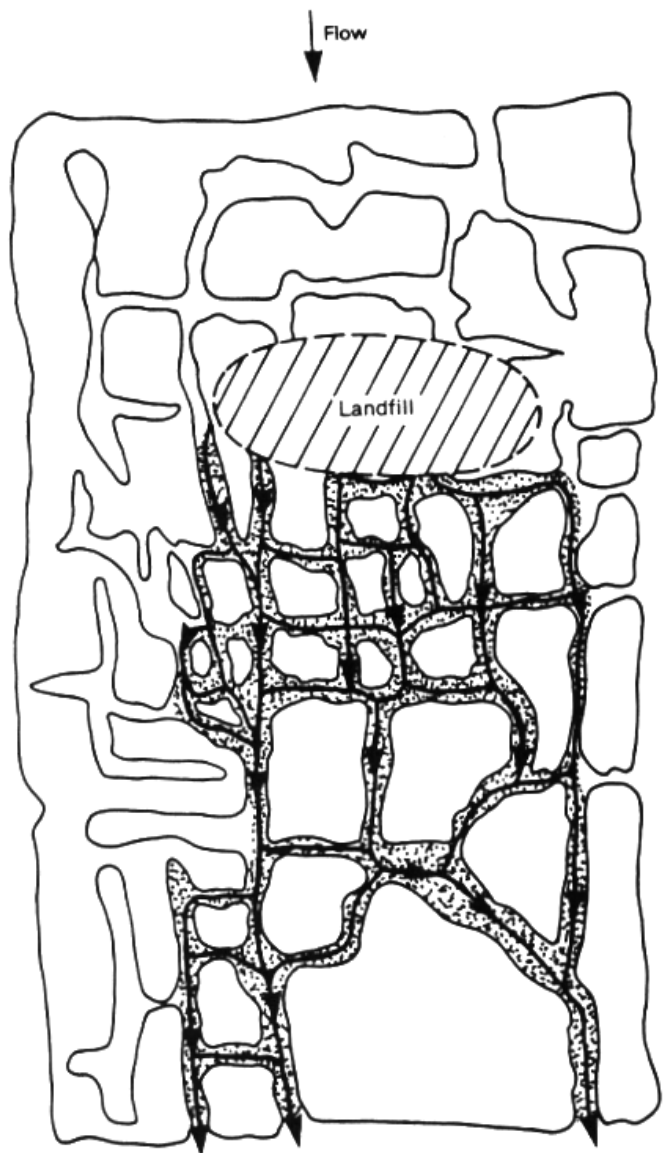



Figure 1-10 Flow of contaminated ground water in aquifer with solution porosity (from Geraghty and Miller, 1985).




→ 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

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

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

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

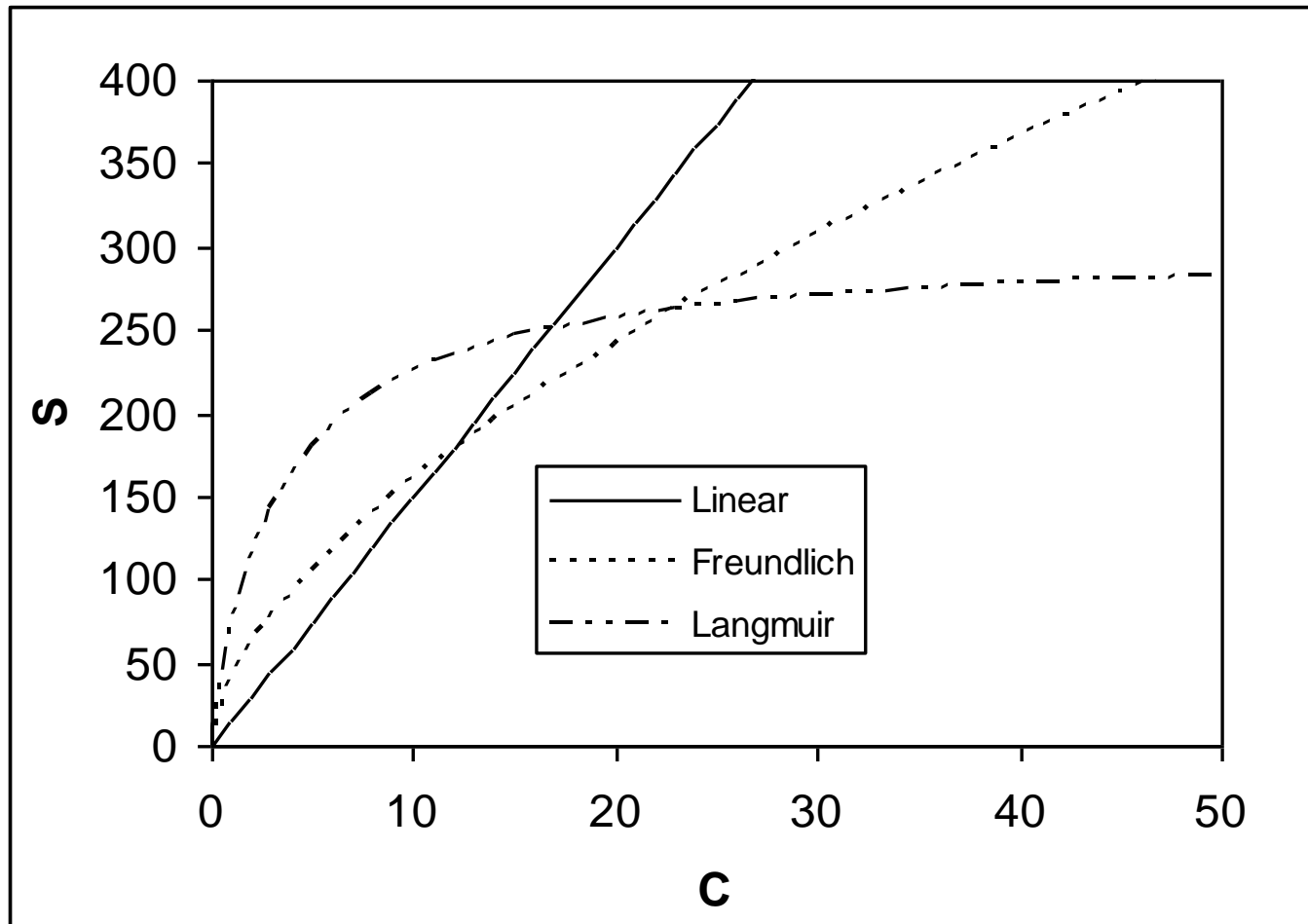


# Isotermas de adsorção

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

Não linear  
generalizada

# Isotermas de adsorção





# Formulação teórica

- Concentração

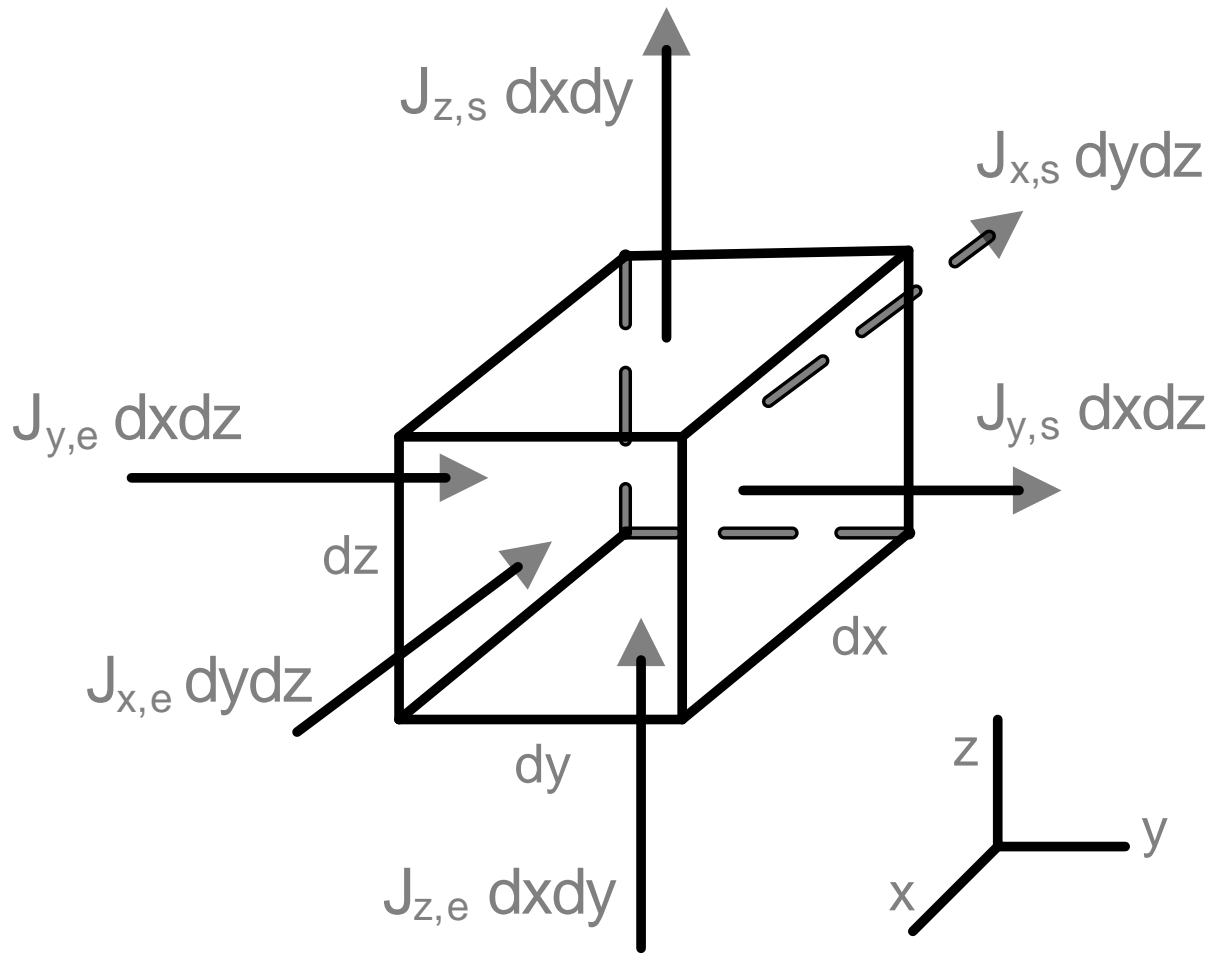
$$c = \frac{m}{V_{\text{solução}}} = \frac{m}{nV}$$

- Velocidade (fluxo de volume)

$$v = q = ki$$

- Fluxo de massa

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





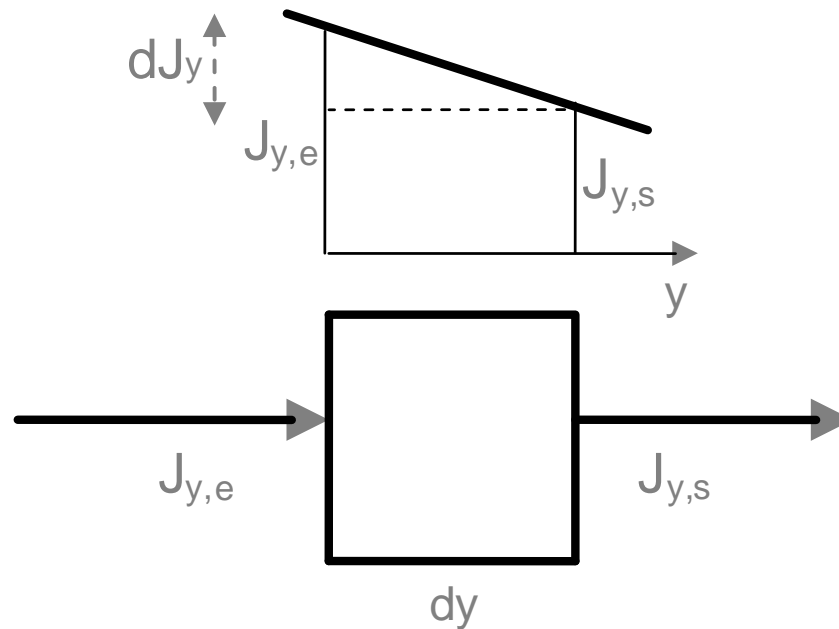
Equação da conservação de massa:

Massa de poluente que sai do volume unitário menos a massa que entra no volume unitário durante um intervalo de tempo  $dt$  é igual ao decréscimo de massa dentro do volume unitário


$$J_{x,s} dydz + J_{y,s} dxdz + J_{z,s} dxdy - J_{x,e} dydz - J_{y,e} dxdz - J_{z,e} dxdy = -\frac{dM}{dt}$$

$$M = c \, dx \, dy \, dz \, n$$

Supondo variação linear do fluxo de massa no volume unitário :



$$J_{y,s} = J_{y,e} + \frac{\partial J}{\partial y} dy$$


$$\frac{\partial J}{\partial x} dx dy dz + \frac{\partial J}{\partial y} dy dx dz + \frac{\partial J}{\partial z} dz dx dy = - \frac{\partial (c n dx dy dz)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial J}{\partial y} + \frac{\partial J}{\partial z} = - \frac{\partial (cn)}{\partial t}$$

Fluxo unidimensional:

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



- 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

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

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

# 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.

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_{ij} \mathbf{X}_j$$

$\mathbf{L}_{ij}$  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

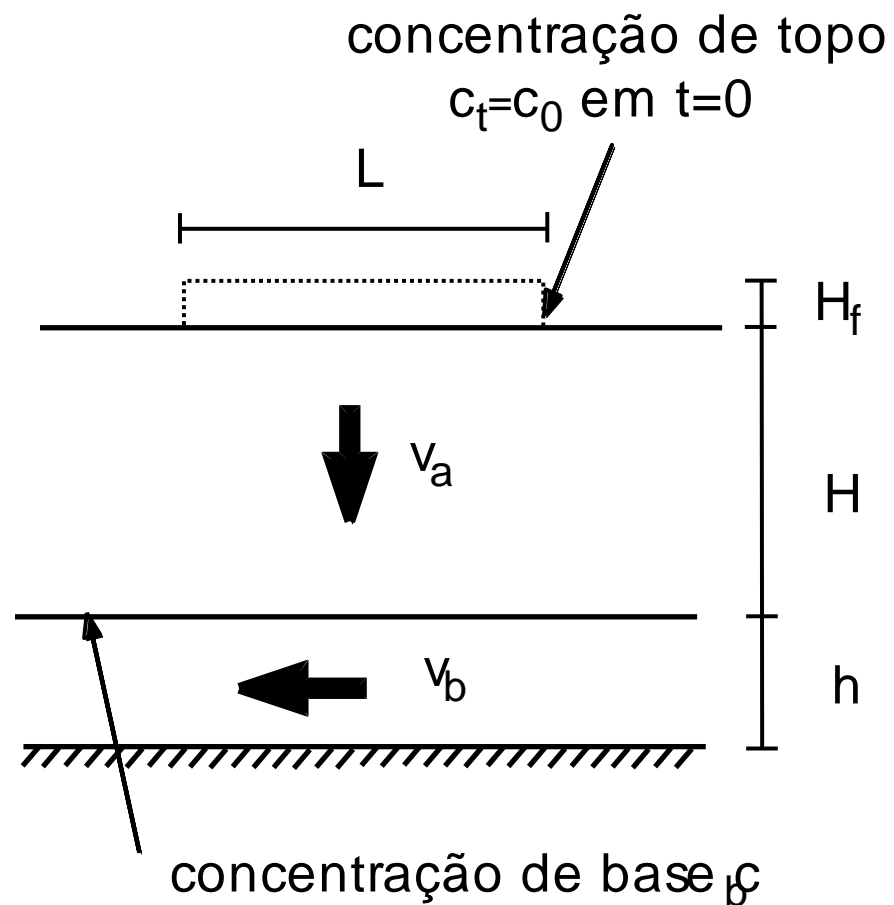
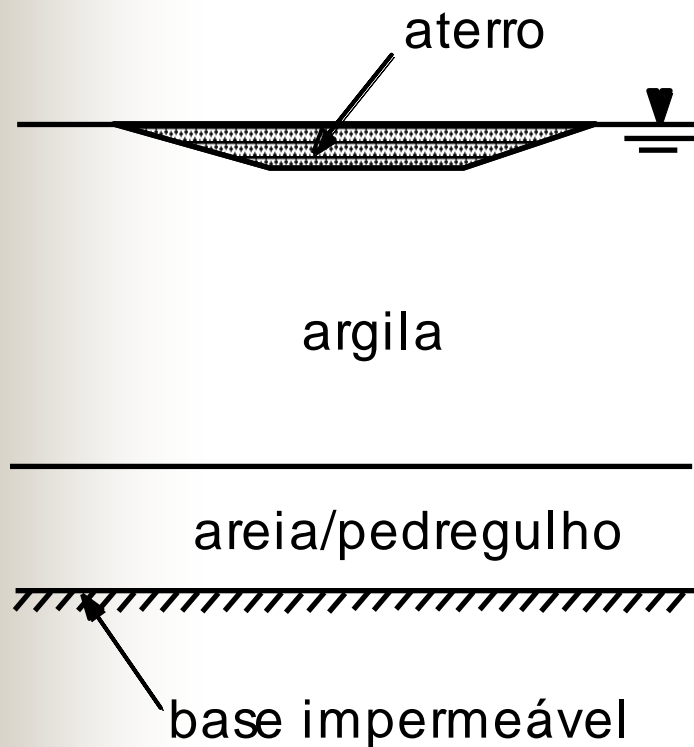


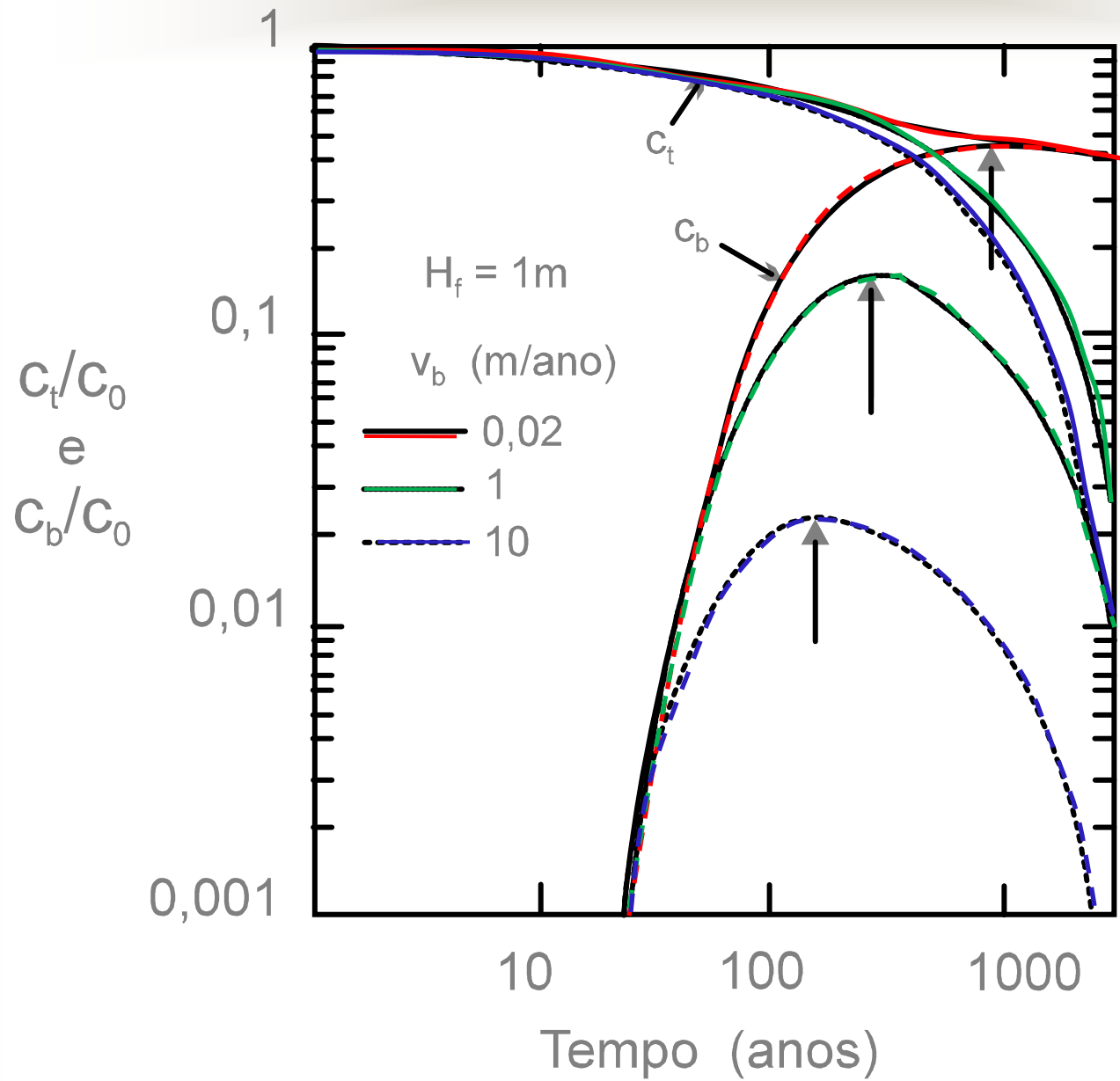
# Compatibilidade

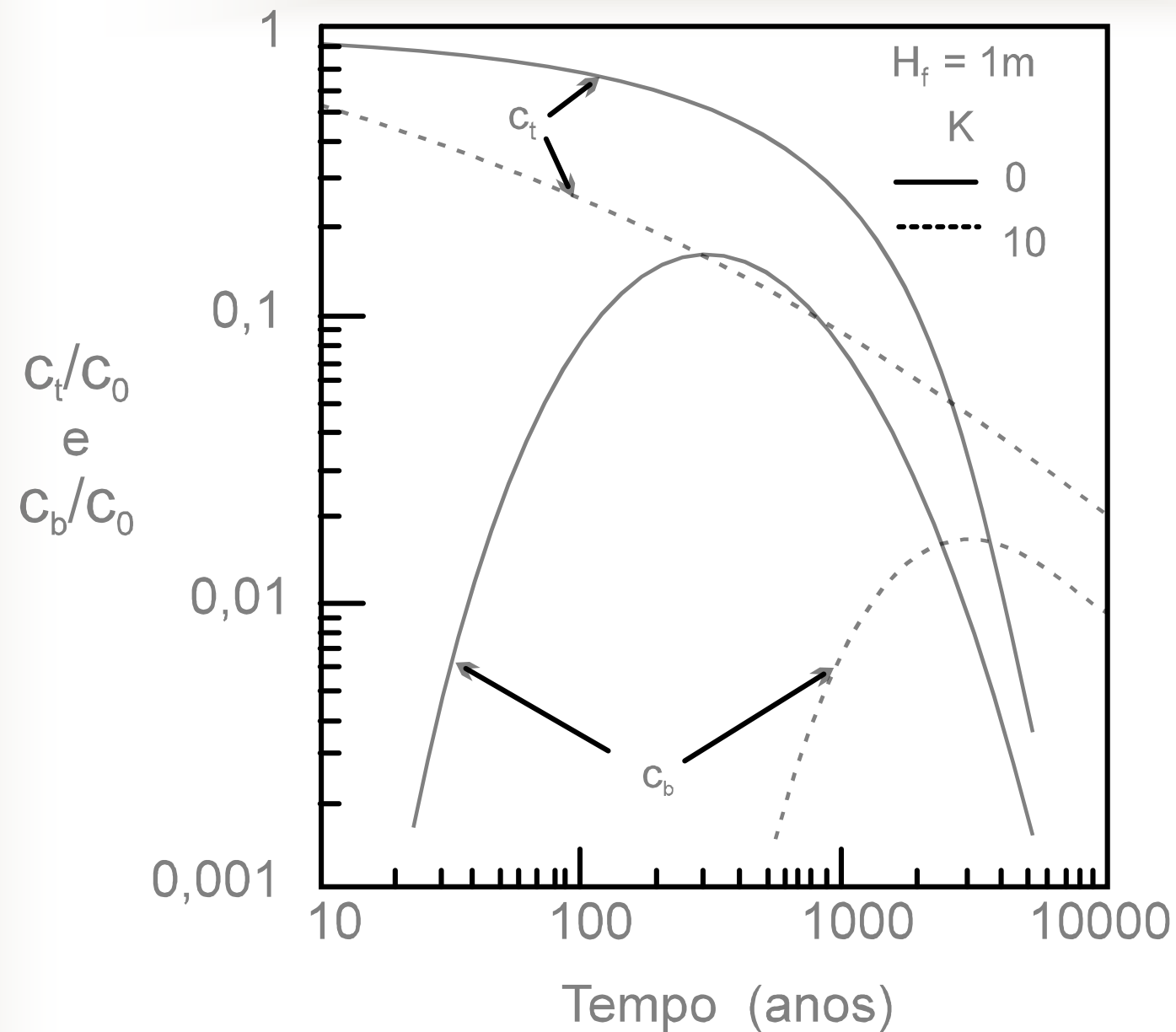
- Constância das propriedades mecânicas e hidráulicas após percolação de lixiviado
- Granulometria, limites de consistência, adensamento, resistência
- Difratometria, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência

- 
- 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







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)