

MOVIMENTO DE CONTAMINANTES NO SOLO

Antônio Thomé, Dr. Eng.

Professor/pesquisador do Programa de Pós Graduação em Infra-estrutura e Meio Ambiente da UPF.

Alexandre Knop, M.Sc.

Doutorando em Geotecnia e Meio Ambiente – PPGEC/UFRGS

Resumo: O presente artigo apresenta uma revisão geral dos fenômenos que regem o transporte de contaminantes em meios porosos saturados, bem como as formas existentes em laboratório para a determinação dos parâmetros que controlam a migração dos contaminantes nos solos.

Palavras-Chave: Transporte de Contaminantes; Solos Contaminados; Parâmetros de Transporte.

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos de transporte em solos podem ser definidos como sendo o movimento de determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo, em ambiente saturado ou não. A migração destes compostos é influenciada por vários fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação deste no solo. O movimento destes compostos não depende apenas do fluxo do fluido no qual essas substâncias se dissolvem, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos, aos quais estas substâncias são submetidas. A compreensão desses mecanismos e a análise e modelagem numérica do problema, associadas a programas de monitoramento de campo, permitem a avaliação da migração de determinados compostos no subsolo e águas subterrâneas.

Breve Histórico

Os estudos sobre os fatores que propiciam o transporte de compostos em solos foram inicialmente determinados por Slichter (1899), o qual foi o primeiro a reconhecer que o cálculo de transporte advectivo puro, empregando uma velocidade de infiltração média, não permite descrever o transporte de solutos. Na década de 30, a teoria do fluxo através de meios porosos foi amplamente desenvolvida na engenharia de petróleo (Muskat, 1937). O transporte de solutos era aplicável principalmente no estudo de intrusão de água marinha em aquíferos terrestres. O método de análise consistia geralmente num cálculo advectivo, no qual se supunha que o soluto movia-se com a velocidade média da água subterrânea, sem ser afetada pelos processos de adsorção, reações cinéticas, etc.

Na década de 50, o problema de transporte, em particular em meios porosos, foi tema de extensa pesquisa no campo da engenharia química. Assim foi reconhecido que o transporte advectivo puro não descreve completamente a dinâmica dos solutos. Para entender as características dos novos fenômenos foram desenvolvidas teorias estatísticas e de dispersão hidrodinâmica (Scheidegger, 1954; De Josselin De Jong, 1958; Saffman, 1959), semelhantes a teoria da difusão. Ainda mais, obtiveram-se expressões que descrevem o processo de adsorção a partir de estudos em colunas de intercâmbio iônico.

Simultaneamente com estes esforços, iniciou-se o estudo sobre o destino de materiais nucleares no subsolo. Foi então quando o regime do fluxo subterrâneo foi considerado como um sistema hidrodinâmico e físico-químico em conjunto, onde alguns aspectos de qualidade de água se determinam como uma seqüência de processos que ocorrem na trajetória do fluxo. Nas décadas seguintes este conceito foi aplicado ao estudo da evolução da qualidade da água subterrânea natural e a problemas de contaminação devido a materiais não radioativos.

Durante os anos 60, a teoria de advecção-dispersão continuou desenvolvendo-se com as contribuições de Bear (1961) e outros. Ressalta-se a grande disponibilidade de modelos de cálculo de transporte nos últimos anos para o caso de fluxo saturado.

Estudos sobre transporte de massa através de meios porosos foram alvo das pesquisas de Bear (1972) e Freeze & Cherry (1979), os quais discutiram os diferentes processos envolvidos no transporte.

Na atualidade os temas de pesquisa concentram-se no estudo de transporte de solutos em meios fraturados, fluxo em sistemas multifásicos e o transporte de contaminantes em meios não saturados. Por outro lado, a potência atual dos computadores, capazes de realizar elevado número de operações em curtíssimo tempo, conjuntamente com o emprego de técnicas de processamento paralelo permite a resolução de problemas de grande porte que incluem modelos altamente sofisticados definidos em geometrias tridimensionais que cobrem grandes áreas territoriais.

2. FENÔMENOS DE TRANSPORTE

O transporte de massa possui três fatores principais, quais são: a substância contaminante, o meio poroso e as condições ambientais.

As características básicas do contaminante que influenciam no transporte são a densidade, concentração, polaridade,

solubilidade, co-solvência, volatilidade, pressão de vapor, pH, potencial iônico, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), teor e finura de sólidos em suspensão e a toxidez (Moncada, 2004).

Quanto ao meio poroso por onde ocorrerá o transporte, destacam-se o teor e tipo de matéria orgânica, a distribuição granulométrica, a mineralogia e teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca catiônica e o grau de saturação (Moncada, 2004).

Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de substâncias contaminantes através de meios porosos.

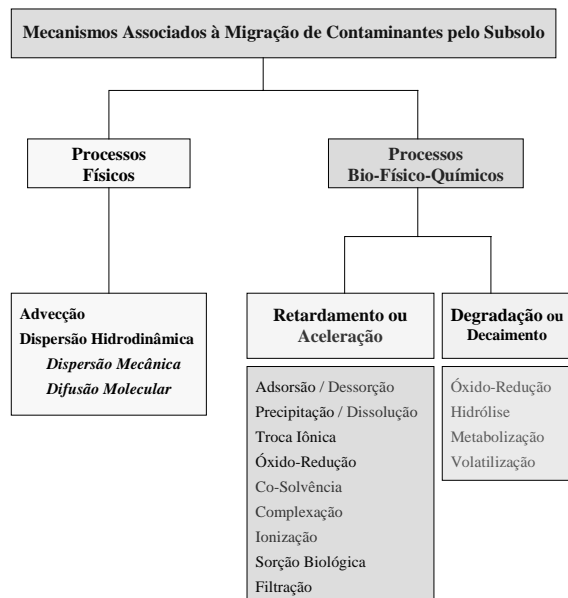


Figura 1 – Mecanismos associados a migração de contaminantes em solos.

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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 01}$$

$$v_x = \frac{k}{n} \times i \quad \text{Equação 02}$$

onde, C=concentração do soluto [g/cm³], v_x=velocidade de percolação [cm/s], k=coeficiente de permeabilidade[cm/s], 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,

$$F = -D_o \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 03}$$

onde, F=fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo; D_o=coeficiente de Difusão [cm²/s]; ∂C/∂x=gradiente de concentração [g/cm³/cm].

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,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_o \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 04}$$

Nos solos, e em geral nos meios porosos, a difusão é menor que em uma solução livre, isso se deve a tortuosidade das trajetórias de

fluxo, e a retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Sendo assim, deve-se usar um coeficiente de Difusão Efetiva, D*:

$$D^* = \omega \times D_o \quad \text{Equação 05}$$

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

De acordo com Knop (2004), vários estudos a respeito do fenômeno de difusão foram realizados pelo professor *Kerry Rowe*, o qual publicou em 1988 na *Canadian Geotechnical Journal* um artigo denominado *Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil*, que concebe um equipamento desenvolvido com o objetivo de quantificar o fenômeno do transporte de contaminantes no solo por difusão. Nos últimos, vários trabalhos de Rowe têm enriquecido o conhecimento em torno do assunto abordado no presente estudo, como por exemplo, publicações com Barone et al(1988), Crooks et al. (1985) e Quigley et al (1984).

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 devido às variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais, conforme Figura 2.

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 - $\alpha_L \times v_x$
- Coeficiente de Dispersão mecânica transversal - $\alpha_T \times v_x$

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

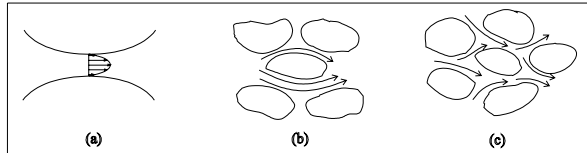


Figura 2 – Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, a) Mecanismos de dispersão ou mistura mecânica, b) dispersão em canais individuais, c) tortuosidade, reentrâncias e interligações (Moncada, 2004).

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 ,

$$\begin{aligned} Dh_L &= \alpha_L \times v_x + D^* \\ Dh_T &= \alpha_T \times v_x + D^* \end{aligned} \quad \text{Equação 06}$$

onde Dh_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal, e Dh_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal. Ambos são expressos em unidade de área por tempo [cm^2/s ou m^2/s].

A influência relativa de cada uma destas parcelas na dispersão hidrodinâmica pode ser obtida utilizando o número de Peclet, conforme observado na Equação 07 e na Figura 3.

$$Pe = \frac{d \times \bar{v}}{D^*} \quad \text{Equação 07}$$

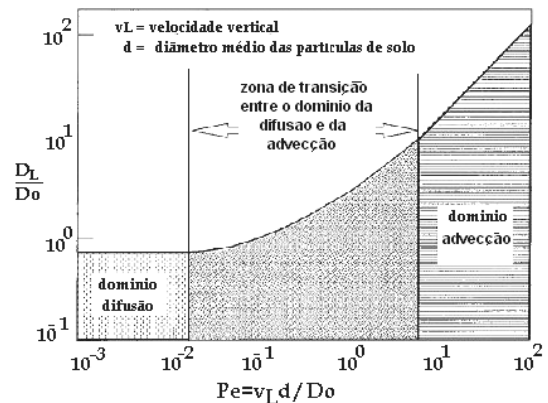


Figura 3 – Tipo de transporte dominante de acordo com o número de Peclet adaptado de Yong (2001), segundo (Moncada, 2004).

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.

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 e 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 (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 08).

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{agua}} \quad \text{Equação 08}$$

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 quanto 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 09 (Fetter, 1993).

$$K_{oc} = 1,724 K_{om} \quad \text{Equação 09}$$

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).

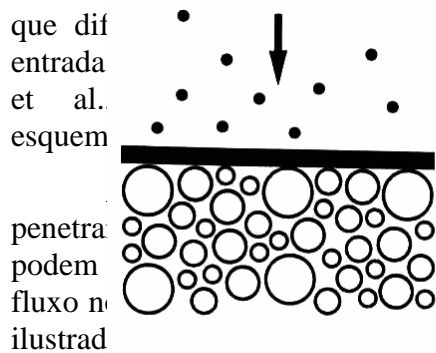
Filtração

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).

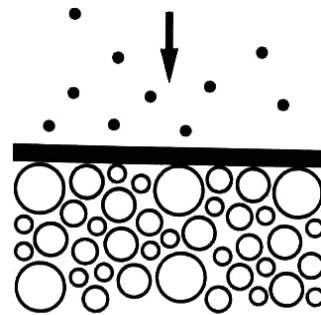
As partículas de maior interesse para o estudo do transporte são as que estão na faixa de dimensões de colóides (diâmetros

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).

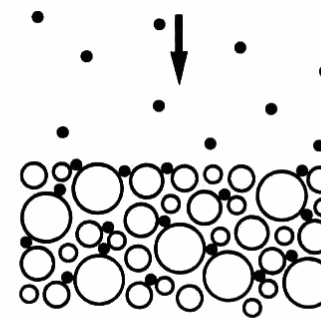
Quando a água, ao se infiltrar no solo, já contém partículas em suspensão, parte do material suspenso fica retido na superfície, pois as partículas maiores que a abertura dos poros não conseguem penetrar no solo (Domenico & Schwartz, 1990). Forma-se assim uma membrana de alta resistividade



(a)



(a)



(b)

2.2.2 Efeitos de Degradação ou Decaimento

Óxido / Redução

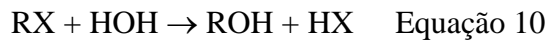
As reações de oxidação e redução (ou reações redox) resultam na mudança da valência dos elementos envolvidos através de ganho ou perda de elétrons. A reação que resulta na perda de elétrons é chamada oxidação; o ganho de elétrons é definido como redução. Toda oxidação é acompanhada de uma redução e vice-versa, de maneira que o equilíbrio é sempre mantido.

Figura 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

No meio ambiente, tais reações podem ser controladas por microorganismos que não participam da reação, mas agem como catalisadores. 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 (Equação 10):



Para a maioria das substâncias, a hidrólise tem um efeito relativamente insignificante em comparação com outros 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 metabolitos de menor energia e, por fim, em CO₂ e H₂O (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; 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 11 (Yong et al., 1992; Fetter, 1993).

$$H_i = \frac{P_i}{X_i} \quad \text{Equação 11}$$

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), descrita na Equação 12.

$$H_i = \frac{C_v}{C_a} \quad \text{Equação 12}$$

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.

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 simplificadaamente na curva breakthrough da Figura 5.

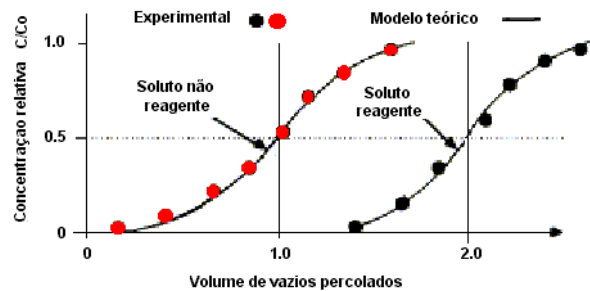


Figura 5 – Curva Breakthrough (Moncada, 2004).

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.

3. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS DE TRANSPORTE EM LABORATÓRIO

3.1 Determinação do coeficiente de Difusão Molecular Efetivo (D^*) e Dispersão Hidrodinâmica (D_h)

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^* . As metodologias existentes para determinação em laboratório dos parâmetros físicos de transporte são: Método do Regime Permanente, Método do Time-Lag e Método de Coluna. A seguir, é apresentada a metodologia do Ensaio de Coluna.

Método de coluna – Fonte com concentração constante

Procedimento

- 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/C_0) versus volume de poros percolado (V/V_v) ou a curva break-through;
- Calcular D_h ajustando a solução teórica de Ogata e Banks (1970) aos dados experimentais, e:

$$D^* = Dh - \alpha \times v_x \quad \text{Equação 13}$$

Vantagens

- 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.

Desvantagens

- Se a velocidade de percolação não é pequena, o coeficiente D^* deve ser separado do coeficiente D_h .
- Se a velocidade de percolação é baixa, a duração do ensaio pode ser excessiva.

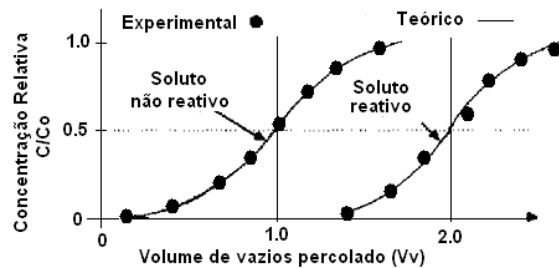


Figura 6 – Curvas de breakthrough, quando $D^* \ll Dh$ (Shackelford, 1991).

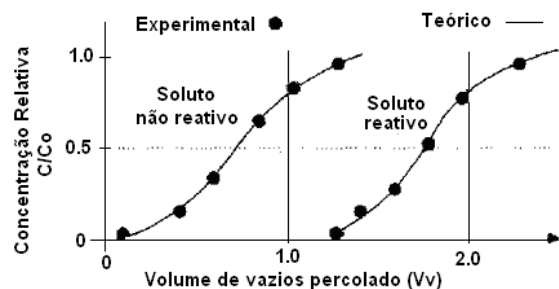


Figura 7 – Curvas de break-through, quando $D^* = Dh$ (Shackelford, 1991)

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

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - v'_x t)}{2\sqrt{D^* t}} \right] \quad \text{Equação 14}$$

De acordo com Ogata e Banks, o segundo termo pode ser desprezado com um erro menor que 5 % quando (v_x/D_h) for maior que 135 e com erro menor que 3% quando (v_x/D_h) 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 D_h da curva característica de transporte ou curva de break-through, 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 15.

$$Dh = \frac{v_x \times L}{4 \times \pi \times R^2 \times b^2} \text{ Equação 15}$$

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

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{R \times L}{2\sqrt{D^* \times R \times t}}\right) \text{ Equação 16}$$

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

Shackelford & Daniel (1991) concluíram ser desprezível o efeito do teor de umidade, grau de compactação e mineralogia sobre o valor de D^* calculado para contaminantes inorgânicos. O valor de D^* depende muito mais dos fatores físico-químicos da solução.

Pode-se vislumbrar a partir do formato da curva breakthrough quais os mecanismos de transporte de contaminantes mais significantes, conforme Figura 8.

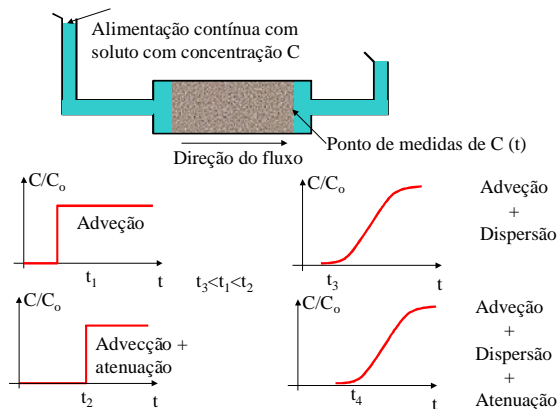


Figura 8 – Variação C/C_0 versus tempo, considerando os fenômenos de transporte.

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 breakthrough. Segundo Shackelford (1994) de acordo ao tipo de transporte predominante, varia o procedimento para obter R.

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

$$Pe = \frac{v_x L}{Dh} \text{ Equação 17}$$

onde L é a altura ou comprimento 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:

$$R = \frac{V(C = 0,5C_0)}{V_v} \text{ Equação 18}$$

ou seja, igual ao valor de V/V_v quando a concentração relativa é igual a 0,5 (Figura 8).

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 10.

3.1.2 Fator de Retardamento (R)

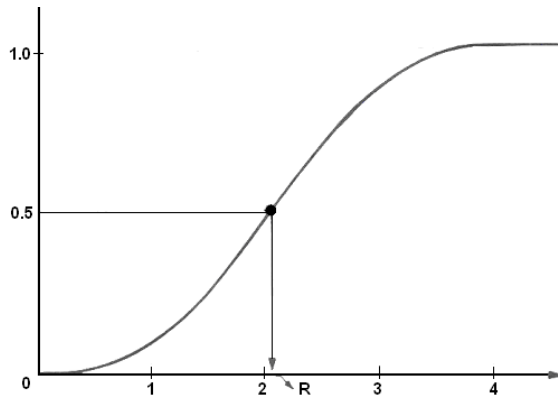


Figura 9 – Determinação do fator de retardamento (R), para Pe > 50

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

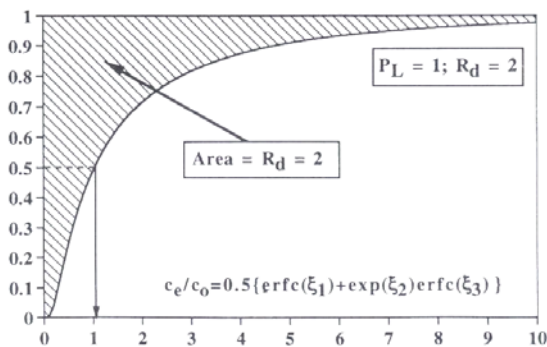


Figura 10 – Determinação do fator de retardamento R, para Pe < 50 (Shackelford, 1994)

3.1.3 Coeficiente de Dispersividade (α)

Utilizando a relação entre a difusão, e a dispersão mecânica, é possível obter os valores do coeficiente de dispersividade (α) e de Difusão molecular (D^*), a partir de ensaios de Coluna.

$$Dh = \alpha \times v_x + D^* \quad \text{Equação 19}$$

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 11).

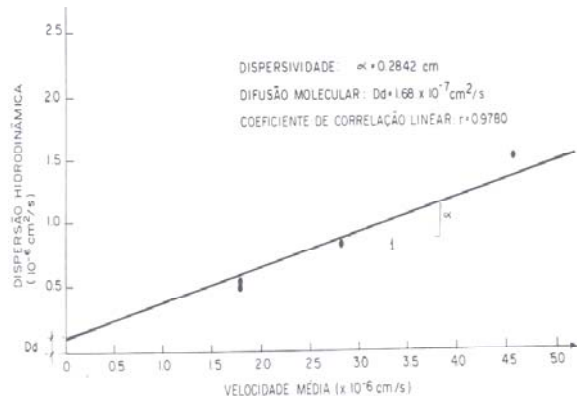


Figura 11 – Relação entre a Dispersão Hidrodinâmica e a velocidade média (Fontoura et al., 1987).

3.1.4 Coeficiente de Distribuição (k_d)

O coeficiente de distribuição (k_d) pode ser definido como sendo uma medida da afinidade do contaminante com um determinado solo. Considerando-se uma relação linear entre a massa absorvida por unidade de massa de sólidos e a concentração da substância que permanece em solução, depois de atingido o equilíbrio, estando o solo saturado, tem-se:

$$k_d = \frac{R-1}{Gs} n \quad \text{Equação 20}$$

onde:

R = fator de retardamento;

Gs = massa específica aparente seca do solo;

n = porosidade;

4. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS DOS AUTORES

Este trabalho apresentou, em linhas gerais, a base teórica que aborda o transporte de contaminantes nos solos. Pode se observar que a este fenômeno é complexo e depende de um número grande de variáveis para ser simulado com confiabilidade. Um destaque que os autores julgam apropriado é a de que deve-se fazer uso da tecnologia e dos conhecimentos já adquiridos quanto aos fenômenos que

tangem o transporte de contaminantes em solos, para que uma correta intervenção seja executada. Pesquisas desta natureza estão em desenvolvimento em todo o mundo acadêmico, sendo o número de publicações desta natureza em grande crescimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERGS pelo respaldo financeiro para o desenvolvimento de pesquisas nesta área no PPGEng-UPF e no PPGEc-UFRGS.

Referências Bibliográficas

- BARONE, F.; YANFUL, E.K.; QUIGLEY, R.M.; ROWE, R.K. (1988) **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil**. Geotechnical Research Report GEOT-5-88, Geotechnical Research Centre, The University of Western Ontario, London. Barron.
- BEAR, J. (1961) On the tensor form of dispersion. **Journal of Geophysical Research**, 66, p.1185 – 1197.
- BEAR, J. (1972) **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications, 764 p.
- CHIOU, C.T.; PETERS, L.J.; FREED, V.H. (1979). **A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds**. Science 206:831-832
- CORDAZZO, J. (2000) **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UFSC, Florianópolis, 108p.
- DE JOSELIN DE JONG, G. (1958) **Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits**. Trans., Am. Geoph. Union, 39, 1, 67.
- DOMENICO, P. A., F. W. SCHWARTZ. (1991). Physical and chemical hydrogeology. Wiley.
- FONTOURA, S. A. B.; DE CAMPOS e T. M. P.; NOBRE, M. M. M. (1987) – Migração de poluentes através de meios porosos. In: **Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos Industriais e de Mineração**. Novembro. p.39– 60.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979) **Groundwater**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 604p.
- KNOP, A. (2004) **Estudo dos fenômenos de transporte em solos**. Relatório redigido para a disciplina Novos Materiais Geotécnicos, curso de doutoramento PPGEc/UFRGS. 19p.
- KNOP, A. (2005) **Comportamento de liners atacados quimicamente**. Exame de Qualificação de doutorado PPGEc/UFRGS, 145p.
- KOVÁCS, W.D.; R.D. HOLTZ (1981). An Introduction to Geotechnical Engineering. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, NJ.
- KUHN, E.P.; SUFLITA, J.M. (1989) Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples. **Environ. Toxicol. Chem.**8: 1149–1158
- LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. (1994). Stabilisation and solidification. **Hazardous Waste Management**, McGraw-Hill, pp. 641-704.
- MONCADA, M.P.H. (2004). **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUCRJ. Rio de Janeiro, 190p

- MUSKAT, M. (1937) **The flow of homogeneous fluids through porous media**. Ann Arbor, Michigan, J.W. Edwards, Inc.
- QUIGLEY, R.M.; CROOKS, V.E.; FERNANDEZ, F. Engineered Clay Liners: An overview report. Proc. Seminar on Design and Construction of Municipal and Industrial Waste Disposal Facilities. **Canadian Geotechnical Society and Consulting Engineers of Ontario**, Toronto, pp. 115-134, 1984.
- OGATA, A.; BANKS, R.B. (1961). A Solution of the Differential Equation of Longitudinal in Porous Media, **U.S. Geological Survey Professional Paper 411-A**.
- SAFFMAN, P.G. (1959) A theory of dispersion in a porous medium. **Journal of Fluid Mechanics**, 6, n°3, p.321-349.
- SHACKELFORD, C. D. (1991) Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review. **Journal of Contaminant Hydrology**. n. 7, p.177-217.
- SHACKELFORD, C.D.; GLADE, M.J. (1994) Constant-flow and constant-gradient permeability tests on sand-bentonite-fly ash mixtures. In: Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil, Philadelphia. **Proceedings... ASTM STP 1142**, ASTM, 1994. p. 521-545.
- SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D. (1991) Diffusion in saturated soils – Part II. **Journal of Geotechnical Engineering**. Vol. 117, 485-506.
- SCHEIDEGGER, A. E. (1954) Statistical Hydrodynamics in Porous Media. **Journal of Applied Physics**, 25, 8, 994-1001.
- SLICHTER, C.S. (1899) **Theoretical investigation of the motion of ground waters**. U.S. Geology Survey, 19th, Ann. Rept, pt.2, p.295.
- VOYUTSKY, S. (1978) Colloid Chemistry; Mir Pub., Moscou, Russian, p 186.
- YONG, N. R.; MOHAMED A. M. O.; WARKENTIN, B. P. (1992) - Principles of contaminant transport in soils. **Elsevier**. 1992. p. 327.
- YIACOUMI, S. TIEN, C., (1994). A model of organic solute uptake from aqueous solutions by soils. **Water Resources Research**, 30, 2, 571-580.