



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Marcelle Carneiro Fonseca

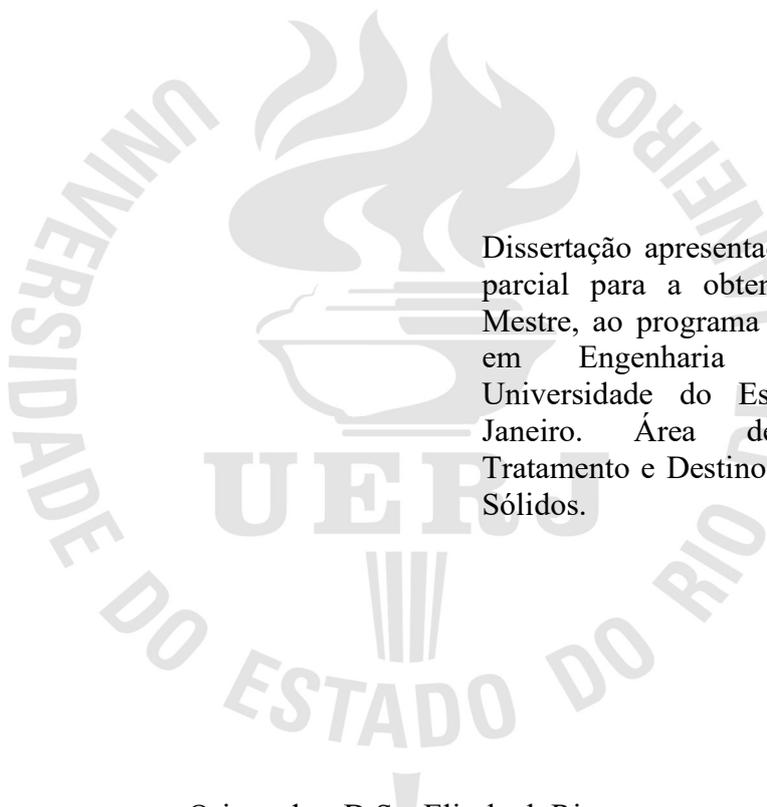
**Aplicação e comparação de soluções semi-analíticas para modelagem de  
ensaios de sorção e difusão pura**

Rio de Janeiro

2017

Marcelle Carneiro Fonseca

**Aplicação e comparação de soluções semi-analíticas para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Tratamento e Destino Final de Resíduos Sólidos.

Orientador: D.Sc. Elisabeth Ritter

Coorientador: D.Sc. André Luís Brasil Cavalcante

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

F676 Fonseca, Marcelle Carneiro.  
Aplicação e comparação de soluções semi-analíticas para  
modelagem de ensaios de sorção e difusão pura / Marcelle Carneiro  
Fonseca. – 2017.  
115f.

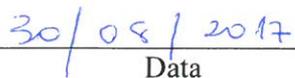
Orientador: Elisabeth Ritter.  
Coorientador: André Luís Brasil Cavalcante.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental - Teses. 2. Resíduos sólidos - Teses. 3.  
Difusão em sólidos - Teses. 4. Poluição - Teses. I. Ritter, Elisabeth. II.  
Cavalcante, André Luís Brasil. III. Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro. IV. Título.

CDU 628.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese,  
desde que citada a fonte.

  
Assinatura

  
Data

Marcelle Carneiro Fonseca

**Aplicação e comparação de soluções semi-analíticas para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Tratamento e Destino Final de Resíduos Sólidos.

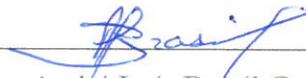
Aprovado em .

Banca Examinadora:



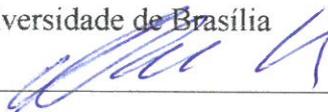
Prof. D.Sc. Elisabeth Ritter (Orientador)

Faculdade de Engenharia – PEAMB/UERJ



Prof. D.Sc., André Luís Brasil Cavalcante (Coorientador)

Universidade de Brasília



Prof. D.Sc., Mauricio Ehrlich

COPPE/UFRJ



Prof. D.Sc., Júlio César da Silva

Faculdade de Engenharia – PEAMB/UERJ

Rio de Janeiro

2017

## DEDICATÓRIA

A minha família, que além de sempre presente, me possibilitou alçar voos mais altos por eles e por mim. Amo vocês.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão de uma dissertação de mestrado é sempre o resultado de um trabalho amplo e árduo em conjunto. Várias pessoas contribuíram para que esse trabalho fosse possível e a elas toda a minha gratidão.

A Professora Dr<sup>a</sup> Elisabeth Ritter, pelas aulas ministradas, pelos conhecimentos de Geotecnia transmitidos, pela disponibilização dos resultados da sua tese de Doutorado, pela orientação integral e principalmente pela paciência nos percalços do caminho.

Ao Professor Dr André Cavalcante, pela disponibilidade em me receber na UnB, pelos conhecimentos transmitidos, pela generosidade e paciência para ensinar modelagem matemática a uma Geógrafa, pela disponibilização da solução da modelagem abordada nesse trabalho e pela coorientação. Também gostaria de agradecer aos Engenheiros Yuri Paz (Mestre) e Ricardo Moraes (Doutor), pelas horas dedicadas na UnB a minha dissertação.

A todo time da Rio Energy, em especial a Lucas Sanchez, que compreendeu a fase que eu estava vivendo e contribuiu de forma significativa e direta para que a conclusão desse trabalho fosse viável.

Aos meus amigos, que compreenderem minha ausência, meus estresses e que se preocuparam com meu desenvolvimento.

A todos os professores do programa de pós-graduação do PEAMB, pelas horas de dedicação e por todo conhecimento transmito ao longo da jornada do mestrado.

A Mariah Bessa, aluna de graduação de Engenharia Civil da UERJ, que muito auxiliou nas etapas iniciais dos trabalhos para essa dissertação.

Por fim, a todos que passaram pela minha caminhada acadêmica e profissional até o presente momento e que acrescentaram direta ou indiretamente na minha busca por conhecimento.

## RESUMO

FONSECA, Marcelle Carneiro. *Aplicação e comparação de soluções semi-analíticas para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura*. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (LEI N° 12.305, de 2 de agosto de 2010) foi um marco para a disposição final e tratamento de resíduos sólidos no país. A contaminação decorrente do mau uso das áreas e da negligência na disposição dos resíduos sólidos urbanos atinge recursos e sistemas naturais vitais para existência humana, como o solo, a água subterrânea e o ar. Torna-se, portanto, fundamental compreender os mecanismos que estão envolvidos no transporte de contaminantes e os dispositivos geotécnicos aptos a mitigar e/ou remediar os impactos. Nesse trabalho é apresentada a análise e comparação entre modelagens matemáticas aplicadas aos resultados dos experimentos realizado por Ritter, em 1998, para determinar o transporte dos principais íons inorgânicos encontrados no lixiviado do aterro sanitário de Gramacho ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  e  $NH_4^+$ ), pelos mecanismo de difusão química e sorção. Para a compreensão desses mecanismos foram utilizadas duas soluções semi-analíticas com o objetivo de traçar no tempo e no espaço o comportamento desses contaminantes ao longo da amostra de solo utilizada. Os resultados mostram que os coeficientes de difusão efetivo e ajustes determinados pela a solução CCE apresentam-se dentro dos intervalos indicados na literatura. Além disso, a comparação entre as duas soluções de modelagem revelou ajustes pertinentes aos resultados encontrados em laboratório.

Palavras-Chave: Resíduos Sólidos; Transporte de Contaminantes; Modelagem Matemática; Difusão Química; Sorção.

## ABSTRACT

FONSECA, Marcelle Carneiro. *Application and comparison of semi-analytical solutions for modeling of sorption and diffusion tests*. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The implementation of the National Solid Waste Policy (Law No. 12.305, of August 2, 2010) was a milestone for the disposal and treatment of solid waste in the country. The contamination due to the misuse of the areas and neglect of the disposal of urban solid waste reaches vital natural resources and systems for human existence, such as soil, groundwater, and air. It is therefore essential to understand the mechanisms involved in the transport of contaminants and thus to apply the best geotechnical devices to mitigate and/or remediate impacts. This paper presents the analysis and comparison of mathematical models applied to the results of the experiments carried out by Ritter, in 1998, in her PhD thesis, to determine the transport of the main inorganic cations found in the leachate of the Gramacho landfill ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  and  $NH_4^+$ ), by the chemical diffusion and sorption mechanisms. In order to understand these mechanisms, two semi-analytical solutions were used to trace the behavior of these contaminants along the soil sample used by Ritter, in 1998. The results show that the effective diffusion coefficients and adjustments determined by the CCE solution are within the ranges indicated in the literature. In addition, the comparison between the two modeling solutions revealed adjustments pertinent to the results found in the laboratory.

Keywords: Urban Solid Waste; Transport of Pollutants; Mathematical Modeling; Chemical Diffusion; Sorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Figura 1.1 –  | Detalhamento dos processos de transporte de contaminantes no solo.....   | 23 |
| Figura 1.2 –  | Fatores que influenciam a dispersão mecânica na escala microscópica.....   | 26 |
| Figura 1.3 –  | Esquema geral do ensaio de equilíbrio em lote.....   | 35 |
| Figura 1.4 –  | Célula de difusão.....   | 38 |
| Figura 1.5 –  | Modelo ilustrativo da solução CCE.....   | 42 |
| Figura 1.6 –  | Esquema da variação da concentração de contaminantes no instante inicial na solução CCE.....                               | 42 |
| Figura 2.1 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $K^+$ .....  | 47 |
| Figura 2.2 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $Na^+$ .....   | 48 |
| Figura 2.3 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $NH_4$ .....   | 49 |
| Figura 2.4 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $K^+$ na mistura.....  | 50 |
| Figura 2.5 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $NH_4^+$ na mistura.....   | 51 |
| Figura 2.6 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado $K^+$ .....  | 52 |
| Figura 2.7 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado $NH_4^+$ .....   | 53 |
| Figura 2.8 –  | Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – KCL.....   | 55 |
| Figura 2.9 –  | Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – NaCl.....  | 57 |
| Figura 2.10 – | Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – $NH_4Cl$ .....                                   | 58 |
| Figura 2.11 – | Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – Mistura.....                                     | 60 |
| Figura 2.12 – | Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – Lixiviado.....                                   | 62 |
| Figura 2.13 – | Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de $Cl^-$ na mistura ao longo do tempo e da profundidade..... | 64 |
| Figura 2.14 – | Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de $K^+$ na mistura ao longo do tempo e da profundidade.....  | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.15 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de Na <sup>+</sup> na mistura ao longo do tempo e da profundidade.....              | 66 |
| Figura 2.16 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> na mistura ao longo do tempo e da profundidade..... | 67 |
| Figura 3.1 – Isoterma de Freundlich para o K <sup>+</sup> .....  | 70 |
| Figura 3.2 – Isoterma de Freundlich para o NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....  | 71 |
| Figura 3.3 – Isoterma de Freundlich para a mistura: K <sup>+</sup> .....   | 72 |
| Figura 3.4 – Isoterma de Freundlich para a mistura: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....   | 73 |
| Figura 3.5 – Isoterma de Freundlich para o lixiviado: K <sup>+</sup> .....   | 74 |
| Figura 3.6 – Isoterma de Freundlich para o lixiviado: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....   | 74 |
| Figura 3.7 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de KCl ao longo do tempo.....   | 76 |
| Figura 3.8 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de KCl ao longo do solo, medidos ao final do ensaio.....                                | 77 |
| Figura 3.9 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NaCl ao longo do tempo.....  | 79 |
| Figura 3.10 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NaCl ao longo do solo, medidos ao final do ensaio.....                              | 79 |
| Figura 3.11 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NH <sub>4</sub> Cl ao longo do tempo.....   | 81 |
| Figura 3.12 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NH <sub>4</sub> Cl ao longo do solo, medidos ao final do ensaio.....                | 81 |
| Figura 3.13 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) da mistura ao longo do tempo.....  | 83 |
| Figura 3.14 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) da mistura ao longo do solo, medidos ao final do ensaio.....                           | 84 |
| Figura 3.15 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do tempo.....  | 86 |
| Figura 3.16 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do solo, medidos ao final do ensaio.....                         | 86 |
| Figura 4.1 – Ajuste da isoterma de Langmuir para o KCL (modificado de Ritter, 1988).....   | 89 |
| Figura 4.2 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o K <sup>+</sup> .....  | 90 |

|               |   |     |
|---------------|---|-----|
| Figura 4.3 –  | Ajuste da isoterma de Langmuir para o $\text{NH}_4\text{Cl}$ (modificado de Ritter, 1988).....  | 91  |
| Figura 4.4 –  | Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o $\text{NH}_4^+$ .....   | 91  |
| Figura 4.5 –  | Ajuste da isoterma de Freundlich para o $\text{K}^+$ na mistura (modificado de Ritter, 1988).....   | 92  |
| Figura 4.6 –  | Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o $\text{K}^+$ na mistura.....  | 93  |
| Figura 4.7 –  | Ajuste da isoterma de Langmuir para o $\text{NH}_4^+$ na mistura (modificado de Ritter, 1988).....  | 93  |
| Figura 4.8 –  | Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o $\text{NH}_4^+$ na mistura.....   | 94  |
| Figura 4.9 –  | Ajuste da isoterma de Langmuir para o $\text{K}^+$ do lixiviado (modificado de Ritter, 1988).....   | 95  |
| Figura 4.10 – | Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o $\text{K}^+$ no lixiviado.....  | 95  |
| Figura 4.11 – | Ajuste no Pollute da isoterma de Langmuir para o $\text{NH}_4^+$ do lixiviado (modificado de Ritter, 1988).....   | 96  |
| Figura 4.12 – | Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o $\text{NH}_4^+$ no lixiviado.....   | 97  |
| Figura 4.13 – | Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a) $\text{K}^+$ , (b) $\text{Cl}^-$ .....  | 98  |
| Figura 4.14 – | Ajuste da solução CCE aos resultados de Ritter (1998) – $\text{KCl}$ .....  | 99  |
| Figura 4.15 – | Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a) $\text{Na}^+$ , (b) $\text{Cl}^-$ .....   | 100 |
| Figura 4.16 – | Ajuste da solução CEE aos resultados de Ritter (1998) – $\text{NaCl}$ .....   | 101 |
| Figura 4.17 – | Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a) $\text{NH}_4^+$ , (b) $\text{Cl}^-$ .....   | 102 |
| Figura 4.18 – | Ajuste da solução CEE aos resultados de Ritter (1998) – $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....  | 102 |
| Figura 4.19 – | Ajuste da solução do Pollute aos resultados da mistura de Ritter (1998): (a) $\text{NH}_4^+$ , (b) $\text{K}^+$ , (c) $\text{Na}^+$ , (d) $\text{Cl}^-$ .....   | 104 |
| Figura 4.20 – | Ajuste da solução CCE aos resultados de Ritter (1998) – Mistura.....  | 105 |
| Figura 4.21 – | Ajuste da solução do Pollute aos resultados do lixiviado de Ritter (1998): (a) $\text{NH}_4^+$ , (b) $\text{K}^+$ , (c) $\text{Na}^+$ , (d) $\text{Cl}^-$ ..... | 106 |



## LISTA DE TABELAS

|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Tabela 1.1 –  | Coeficientes de difusão molecular em solução aquosa.....   | 30 |
| Tabela 2.1 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $K^+$ .....  | 46 |
| Tabela 2.2 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $Na^+$ .....   | 48 |
| Tabela 2.3 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: $NH_4$ .....   | 49 |
| Tabela 2.4 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: mistura.....   | 50 |
| Tabela 2.5 –  | Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado.....   | 52 |
| Tabela 2.6 –  | Parâmetros de sorção utilizados por Ritter (1998).....   | 54 |
| Tabela 2.7 –  | Dados iniciais do ensaio de difusão do KCl.....  | 54 |
| Tabela 2.8 –  | Análises químicas do ensaio de difusão do KCl.....   | 55 |
| Tabela 2.9 –  | Dados iniciais do ensaio de difusão do NaCl.....   | 56 |
| Tabela 2.10 – | Análises químicas do ensaio de difusão do NaCl.....  | 56 |
| Tabela 2.11 – | Dados iniciais do ensaio de difusão do $NH_4Cl$ .....  | 57 |
| Tabela 2.12 – | Análises químicas do ensaio de difusão do $NH_4Cl$ .....   | 58 |
| Tabela 2.13 – | Dados iniciais do ensaio de difusão da mistura.....  | 59 |
| Tabela 2.14 – | Análises químicas do ensaio de difusão da mistura.....   | 59 |
| Tabela 2.15 – | Dados iniciais do ensaio de difusão do lixiviado.....  | 60 |
| Tabela 2.16 – | Análises químicas do ensaio de difusão do lixiviado.....   | 61 |
| Tabela 3.1 –  | Parâmetros adotados para os ajustes dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote de Ritter (1998)..... | 69 |
| Tabela 3.2 –  | Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de K de Ritter (1998).....                                   | 78 |
| Tabela 3.3 –  | Determinação dos coeficientes de difusão efetivo de KCl no solo ensaiado por Ritter (1998).....            | 78 |
| Tabela 3.4 –  | Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de NaCl de Ritter (1998).....                                | 80 |
| Tabela 3.5 –  | Determinação dos coeficientes de difusão efetiva de NaCl no solo ensaiado por Ritter (1998).....           | 80 |
| Tabela 3.6 –  | Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de $NH_4Cl$ de Ritter (1998).....                            | 82 |

|               |   |     |
|---------------|---|-----|
| Tabela 3.7 –  | Determinação dos coeficientes de difusão efetiva de $\text{NH}_4\text{Cl}$ no solo ensaiado por Ritter (1998).....                            | 82  |
| Tabela 3.8 –  | Ajuste da solução CCE aos dados experimentais da mistura de Ritter (1998).....  | 84  |
| Tabela 3.9 –  | Determinação dos coeficientes de difusão efetiva da mistura no solo ensaiado por Ritter (1998).....   | 85  |
| Tabela 3.10 – | Ajuste da solução CCE aos dados experimentais do lixiviado de Ritter (1998).....  | 87  |
| Tabela 3.11 – | Determinação dos coeficientes de difusão efetiva do lixiviado no solo ensaiado por Ritter (1998).....   | 87  |
| Tabela 4.1 –  | Valores dos ajustes das isotermas não lineares.....   | 88  |
| Tabela 4.2 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{KCl}$ de Ritter (1998).....           | 99  |
| Tabela 4.3 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{KCl}$ de Ritter (1998).....           | 99  |
| Tabela 4.4 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{NaCl}$ de Ritter (1998).....          | 101 |
| Tabela 4.5 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{NaCl}$ de Ritter (1998).....          | 101 |
| Tabela 4.6 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{NH}_4\text{Cl}$ de Ritter (1998)..... | 103 |
| Tabela 4.7 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de $\text{NH}_4\text{Cl}$ de Ritter (1998)..... | 103 |
| Tabela 4.8 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios da mistura de Ritter (1998).....                | 105 |
| Tabela 4.9 –  | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios da mistura de Ritter (1998).....                | 105 |
| Tabela 4.10 – | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios do lixiviado de Ritter (1998).....              | 108 |
| Tabela 4.11 – | Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios do lixiviado de Ritter (1998).....              | 108 |
| Tabela 4.12 – | Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo – Ritter (1998).....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 4.13 – Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo – CCE..... | 109 |
| Tabela 4.14 – Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo médio..... | 109 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

|          |   |
|----------|---|
| A        | Percentual adsorvido  |
| $b$      | Espessura de solo equivalente à solução contaminante                      |
| $b'$     | Constante de adsorção relacionada à energia de ligação de Langmuir        |
| $c_0$    | Concentração inicial do soluto  |
| CCE      | Camada Contaminada Equivalente  |
| $Cl^-$   | Íon de Cloreto  |
| CONAMA   | Conselho Nacional de Meio Ambiente  |
| $c_s$    | Massa de contaminante sorvido por unidade de massa do solo                |
| CSI      | Constant soil:solution Ratio Isotherm                                     |
| $c_w$    | Concentração da espécie química por unidade de volume de fluido percolado |
| $c_w$    | Concentração do soluto após agitação com o adsorvente                     |
| $c_{w1}$ | Concentração de soluto no tempo $t_1$                                     |
| $c_{w2}$ | Concentração de soluto no tempo $t_2$                                     |
| $D_0$    | Coefficiente de difusão na solução livre                                  |
| $D_e$    | Coefficiente de difusão molecular efetiva                                 |
| $D_h$    | Coefficiente de dispersão hidrodinâmica                                   |
| $D_m$    | Coefficiente de dispersão mecânica  |
| $D_p^*$  | Coefficiente de difusão em meios porosos da pluma de contaminação         |
| ECI      | Environmentally Conservative Isotherm                                     |
| EDP      | Equitação Diferencial Parcial   |
| EPA      | United States Environmental Protection Agency                             |
| F        | Fluxo da espécie química  |
| h        | Altura da amostra   |
| $H_f$    | Altura equivalente  |
| $J_D$    | Fluxo de massa por difusão  |
| $K^+$    | Íon de Potássio   |
| KCl      | Cloreto de Potássio $NH_4Cl$ – Cloreto de Amônio                          |
| $K_d$    | Coefficiente de partição ou distribuição                                  |
| $K_f$    | Coefficiente de partição de Freundlich                                    |
| L        | Comprimento da amostra de solo  |

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| $L'$                          | Distância macroscópica   |
| $L_e$                         | Comprimento efetivo,   |
| $m$                           | Coefficiente exponencial de Freundlich   |
| $M$                           | Massa de adsorvente em gramas na mistura (massa equivalente de solo seco)  |
| $m/s^2$                       | Metros por segundo ao quadrado   |
| $mg/g$                        | Miligrama por grama  |
| $mg/l$                        | Miligrama por litro  |
| $n$                           | Porosidade   |
| $Na^+$                        | Íon de Sódio   |
| $NaCl$                        | Cloreto de sódio   |
| $NH_4^+$                      | Íon de Amônio  |
| $PNRS$                        | Política Nacional de Resíduos Sólidos  |
| $R$                           | Coefficiente de retardo  |
| $R^2$                         | Coefficiente de determinação   |
| $S_m$                         | Quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo de Langmuir  |
| $V$                           | Volume de solução em contato com o adsorvente  |
| $v_p$                         | Velocidade linear da advecção  |
| $w$                           | Umidade  |
| $\alpha$                      | Coefficiente de dispersividade longitudinal  |
| $\Delta c_w$                  | Variação da concentração em porcentagem  |
| $\rho_d$                      | Massa específica   |
| $\lambda$                     | Constante de decaimento radioativo ou biológico  |
| $\rho_d$                      | Massa específica seca do material  |
| $\tau$                        | Fator de tortuosidade  |
| $\tau_a$                      | Fator de tortuosidade aparente   |
| $\tau_r$                      | Fator de tortuosidade restritivo   |
| $\partial c_s / \partial c_w$ | Relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pelo solo e a concentração dessa mesma espécie em um líquido depois de certo período |
| $\partial c_w / \partial x$   | Gradiente de concentração  |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>Motivação.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>Objetivos.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>21</b> |
| <b>1.1. Mecanismos de transporte de contaminantes.....</b>                       | <b>21</b> |
| <b>1.2. Processos físicos.....</b>   | <b>24</b> |
| 1.2.1. <u>Advecção.....</u>  | 24        |
| 1.2.2. <u>Dispersão hidrodinâmica.....</u>                                       | 25        |
| 1.2.2.1 Dispersão mecânica.....  | 25        |
| 1.2.2.2 Difusão molecular.....   | 27        |
| <b>1.3. Processos bio-físico-químico.....</b>                                    | <b>30</b> |
| <b>1.4. Ensaio de sorção e difusão.....</b>                                      | <b>34</b> |
| 1.4.1. <u>Ensaio de equilíbrio em lote (<i>Batch Test</i>).....</u>              | 34        |
| 1.4.1.1. Razão Solo:Solução (RSS).....   | 36        |
| 1.4.1.2. Determinação do tempo de equilíbrio.....                                | 36        |
| 1.4.1.3. Determinação da quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente... | 37        |
| 1.4.2. <u>Ensaio de difusão.....</u>   | 38        |
| 1.4.3. <u>Soluções existentes.....</u>   | 39        |
| 1.4.3.1. Solução do programa POLLUTE.....  | 39        |
| 1.4.3.2. Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE).....                    | 41        |
| <b>2. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                  | <b>44</b> |
| <b>2.1. Materiais.....</b>   | <b>44</b> |
| 2.1.1. <u>Ensaio de Ritter (1998).....</u>                                       | 45        |
| 2.1.1.1. Ensaio de sorção.....   | 45        |
| 2.1.1.2. Ensaio de difusão.....  | 54        |
| <b>2.2. Métodos.....</b>   | <b>62</b> |
| 2.2.1. <u>Implementação da solução da camada contaminante equivalente.....</u>   | 62        |
| 2.2.1.1. Obtenção dos parâmetros da CCE.....                                     | 63        |
| 2.2.1.2. Implementação do calibrador tridimensional no Mathematica.....          | 63        |
| 2.2.1.3. Comparação CCE e POLLUTE.....   | 63        |

|             |   |            |
|-------------|---|------------|
| <b>3.</b>   | <b>RESULTADOS.....</b>                                | <b>68</b>  |
| <b>3.1.</b> | <b>Isotermas.....</b>                                 | <b>68</b>  |
| <b>3.2.</b> | <b>Ensaio de difusão.....</b>                         | <b>75</b>  |
| <b>4.</b>   | <b>ANÁLISE DE RESULTADOS.....</b>                     | <b>88</b>  |
| <b>4.1.</b> | <b>Ajustes das isotermas.....</b>                     | <b>88</b>  |
| <b>4.2.</b> | <b>Ajustes ensaios de difusão: Pollute e CCE.....</b> | <b>97</b>  |
|             | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                 | <b>110</b> |
|             | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                               | <b>112</b> |

## INTRODUÇÃO

### Motivação

O crescimento populacional verificado nos últimos 30 anos impulsionou o aumento da demanda de bens de consumo e serviços (DEMUELENAERE, 2010). Associado ao aumento do consumo, ocorre também o maior descarte de produtos/materiais que podem gerar ou potencializar um processo de contaminação do meio ambiente (AGUIAR, 2011).

De acordo com as projeções das Nações Unidas, em 2050 o planeta terá aproximadamente 9,2 bilhões de habitantes. No Brasil, a geração de resíduos é superior ao crescimento populacional, onde de 42% dos resíduos sólidos gerados tem como destino final os vazadouros a céu aberto, denominados popularmente de lixões (ABRELPE, 2013).

A crescente preocupação e a difusão da crise ambiental, após Conferência de Estocolmo (1972), fomentou a necessidade por leis, normas e políticas, a fim de gerenciar e proteger os recursos naturais. No Brasil foi instituída em 1981, a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6938/81), que delineou de forma abrangente o desenvolvimento da legislação ambiental no país. Mas foi a partir da promulgação da Constituição Federal de 1988, que a questão ambiental obteve um novo patamar, com especial destaque para o artigo 225 que resumiu a importância do tema para a sociedade. Ainda se destaca a resolução CONAMA nº 420 de 2009 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de quantidade de dolo e define limites máximos para concentração de substâncias no meio ambiente, visando garantir a saúde da população e a qualidade do solo e água subterrânea.

De fato, nenhuma das legislações nacionais supracitadas tratavam especificamente dos resíduos sólidos. Foi somente em 2010, com a Política Nacional de Recursos Sólidos (Lei nº 12.305/10), que o tema foi abordado de forma densa em todo território nacional.

A instituição da Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei nº 12.305/2010) preconiza a prevenção e a redução de geração de resíduos, a prática de hábitos de consumo sustentável, e a destinação ambientalmente adequada dos resíduos que não serão reutilizados e/ou reciclados; além da necessidade de um correto gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos. Além disso, estabelece a disposição dos resíduos sólidos urbano, a partir de outubro de 2014, somente para aterros sanitários em todos os municípios brasileiros.

Ainda que a PNRS estimule a gestão integrada dos resíduos sólidos com a redução na fonte geradora, a reutilização dos materiais e a reciclagem de resíduos, é importante destacar que todos esses processos não eliminam totalmente os resíduos, não raras vezes produto do próprio processo tecnológico das fases de reciclagem e reuso. Dessa forma, os aterros sanitários são componentes sempre necessários no gerenciamento de resíduos; assim como as fases de reuso e reciclagem (MOTA, 2005).

Diferentemente dos lixões, os aterros sanitários são constituídos de estruturas específicas para proteger o substrato do *site* e da vizinhança, evitando contaminação dos solos e dos recursos hídricos, e que garantam um acondicionamento adequado. A norma brasileira NBR 8419/84 da ABNT classifica aterro sanitário de resíduos sólidos como: “técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos [...].”

A Política Nacional de Resíduos Sólidos instituiu a obrigatoriedade da substituição dos depósitos a céu aberto (“lixões”) por aterros sanitários. A criação dessa política teve como uns dos objetivos a adequabilidade das áreas onde são depositados os resíduos e proteção do solo e água subterrânea durante a vida útil do aterro sanitário. Torna-se, portanto, cada vez mais fundamental compreender os mecanismos de transporte de contaminantes e as estruturas geotécnicas que podem ser utilizadas para evitar e/ou mitigar possíveis contaminações.

Considerando a importância do mecanismo de transporte por difusão físico-química, é necessário que estudos sejam cada vez mais desenvolvidos afim de produzir conhecimento teórico e experimental acerca dos processos que envolvem esse transporte. Os ensaios realizados em laboratório ou em campo, permitem uma compreensão física do transporte de contaminantes. Além desses experimentos, modelagens matemáticas podem ser combinadas ao processo para confirmar resultados e indicar tendências ao longo do tempo e espaço.

Para que as soluções matemáticas descrevam da forma mais aproximada possível o ocorrido nos solos, é necessário o entendimento dos parâmetros de entradas utilizados nesses modelos e a confirmação que as condições de contorno descrevam de forma adequada os procedimentos dos ensaios realizados em laboratório. Dessa forma, a produção científica estaria sendo realizada de forma colaborativa entre dois processos que podem auxiliar na compreensão de mecanismos que ocorrem ao longo da vida útil dos aterros sanitários.

## **Objetivos**

### Objetivo geral

A presente pesquisa tem como objetivo principal a modelagem da solução semi-analítica da Camada Contaminante Equivalente (CCE), a partir de dados experimentais obtidos por Ritter (1998) em ensaios de difusão pura com reservatório único.

### Objetivos específicos

Esta dissertação tem como objetivos específicos:

- Aplicar o modelo da solução da CCE aos dados de Ritter (1998), utilizando o software Wolfram Mathematica ®;
- Verificar a validade do modelo da solução da CCE para casos de ensaios de difusão pura com reservatório único;
- Analisar possíveis diferenças nos resultados obtidos com programa POLLUTE e pela solução da CCE.

## 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1. Mecanismos de transporte de contaminantes

A Geotecnia Ambiental tem contribuído de forma significativa no debate e desenvolvimento de conhecimento acerca dos mecanismos de transporte de contaminantes, aprimorando o uso dos melhores métodos e materiais utilizados em áreas de barragem de rejeitos, aterros sanitários, remediação ambiental, entre outros. Durante muito tempo os estudos de transporte de contaminantes basearam-se na hipótese de que a condutividade hidráulica era o principal meio de transferência de contaminantes no solo. Contudo, a partir de trabalhos como Goodall e Quigley (1977), Lerman (1979), Rowe (1987), Fetter (1993), Shakelford (1994), entre outros; evidenciaram a importância dos processos de dispersão mecânica e difusão molecular.

A Política Nacional de Meio Ambiente de 1981 (Lei nº 6.938) define no artigo 3º:

Poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- (a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- (b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- (c) afetem desfavoravelmente a biota;
- (d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- (e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Verifica-se que a definição de contaminação não foi especificada pela legislação brasileira e em muitos casos, os próprios textos científicos, trazem os termos “poluentes” e “contaminantes” como sinônimos.

A Resolução CONAMA nº 420 de dezembro de 2009 conceitua contaminação no capítulo I, artigo 6º:

V – Contaminação: presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

De acordo com Chapman (2007), contaminantes são substâncias presentes no meio ambiente em concentrações superiores a encontrada no background natural, sem que

necessariamente ocorram efeitos negativos. Isto é, em comparação com a Lei nº 6.938, pode-se afirmar que um ambiente pode estar contaminado, mas não obrigatoriamente estar poluído.

No presente trabalho serão utilizados os termos contaminantes e contaminação, uma vez que os métodos utilizados e os trabalhos científicos revisados apresentam metodologias para diferentes concentrações de substâncias contaminantes, mas não necessariamente abordam poluição.

Um contaminante ao entrar em contato com o meio pode ser transportado por diversas formas, a depender das características do contaminante e do próprio meio contaminado. O transporte de substâncias dissolvidas na água, denominadas de solutos, pode ser caracterizado, segundo Freeze & Cherry (1979), como um fluxo onde ocorre o processo de transferência destas substâncias dissolvidas segundo mecanismos físico-químico e biológico.

Em geral, a contaminação se inicia na zona não saturada ou zona vadosa, onde os vazios ainda não estão totalmente preenchidos por água. Na zona não saturada, a depender das condições do solo, o fluxo é predominantemente vertical devido à ação da gravidade (GURJÃO, 2005). Dessa forma, nos casos onde o volume do contaminante é pequeno, é possível que a contaminação se restrinja a essa região; uma vez que os poros serão preenchidos e o fluxo tenderá a ser cada vez mais lento. Por outro lado, quando a fonte de contaminação é grande e/ou contínua espera-se que está atinja o nível freático, ou seja, atinja a zona saturada do solo.

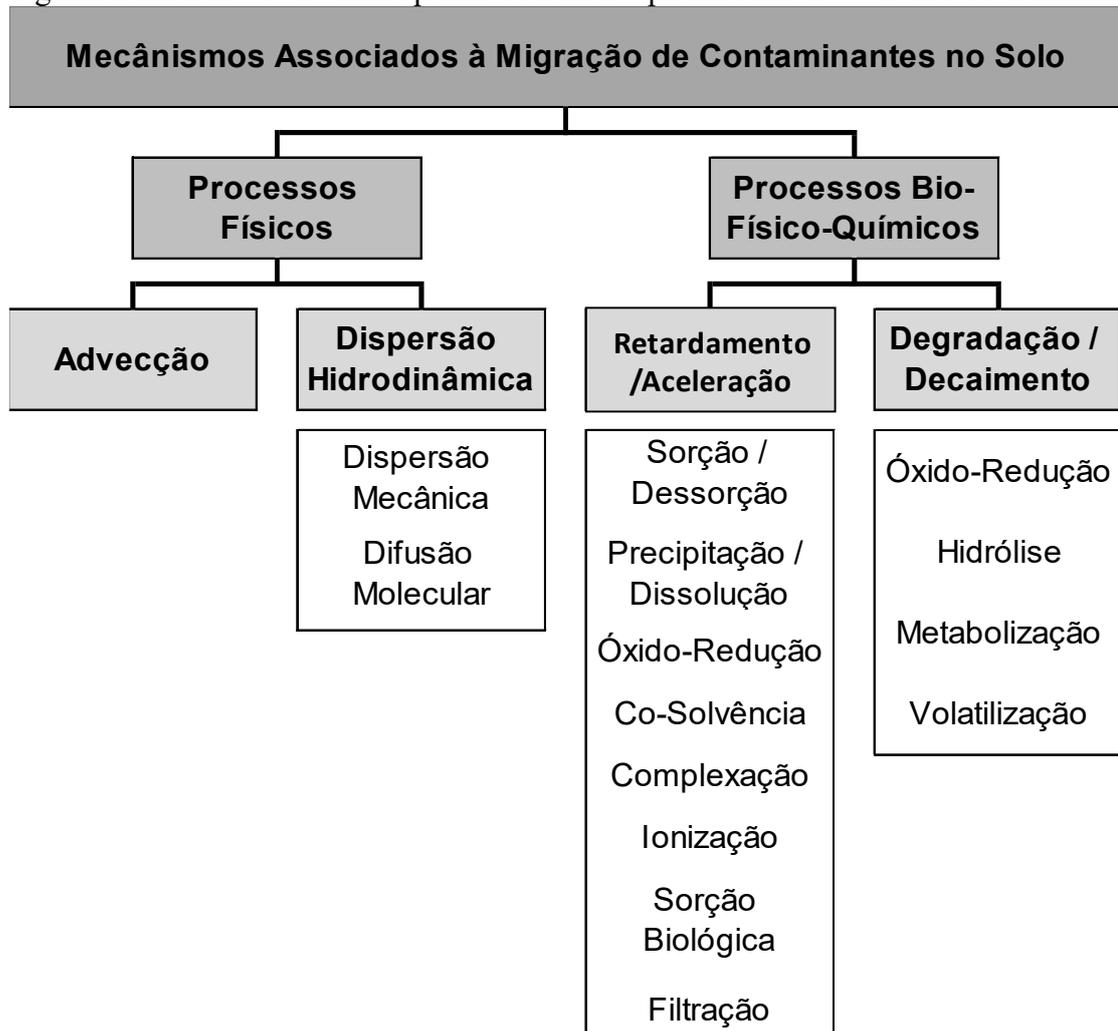
O fluxo na zona saturada vai depender da característica de miscibilidade do soluto na água do aquífero. Os solutos imiscíveis em água têm seu comportamento na fase saturada determinado, fundamentalmente, pela sua densidade em relação à densidade da água. Já os que são mais facilmente misturados em água, são transportados através do solo na forma dissolvida e o estudo desse transporte é feito com base na teoria de fluxo de massa (THOMÉ & KNOP, 2006).

De acordo com Freeze & Cherry (1979), para a compreensão do processo de transporte de contaminantes é importante considerar um volume representativo do solo e analisar o acúmulo da massa de soluto no referido volume em um curto intervalo de tempo. Considerando o princípio da conservação de massa, a indicação da migração do contaminante será igual ao fluxo de soluto que entra no sistema menos o fluxo de soluto que sai do sistema, levando em consideração a perda ou ganho de soluto devido a reações que podem ocorrer em seu interior. Os principais mecanismos relacionados ao fluxo de contaminantes em meios porosos são: advecção e dispersão hidrodinâmica. Esse último envolve a dispersão mecânica e a difusão molecular (LERMAN, 1979). Esses mecanismos, caracterizados como processos físicos,

influenciam diretamente os fluxos de entrada e saída do soluto no sistema. Já os processos bio-físico-químicos, tais como: reações químicas, biológicas, interações físicas ou mesmo o decaimento radioativo, são os responsáveis pela perda ou ganho de massa de soluto no sistema (FREEZE & CHERRY, 1979).

Na Figura 1.1 apresenta-se a síntese dos principais mecanismos associados ao transporte de contaminantes em meios porosos.

Figura 1.1 – Detalhamento dos processos de transporte de contaminantes no solo



Fonte: (Modificado - THOMÉ & KNOP, 2006).

## 1.2. Processos físicos

### 1.2.1. Advecção

Segundo Lerman (1979), “advecção, genericamente, é o deslocamento de uma certa quantidade de material (água, vento, terra) em relação ao observador, sob ação de forças da natureza (por exemplo gravidade e pressão)”.

No transporte por advecção, o fluxo de um material está diretamente relacionado com a velocidade do próprio material ou meio no qual está sendo transportado, ou seja, a diretriz na advecção é a velocidade. O fluxo por advecção de um soluto em determinada concentração na fase líquida através dos poros do solo, pode ser expressa por:

$$F = v_p \cdot n \cdot c_w \quad (1.1)$$

onde,

$F$  = fluxo advectivo da espécie química [ $ML^2T^{-1}$ ];

$n$  = Porosidade [adimensional];

$v_p$  = velocidade de percolação ou velocidade real do fluxo [ $LT^{-1}$ ];

$c_w$  = concentração da espécie química por unidade de volume de fluido percolado [ $ML^{-3}$ ].

Pode-se afirmar que advecção é o processo que envolve unicamente o transporte no espaço sem que as concentrações sejam alteradas (BOSCOV, 1997).

O fluxo advectivo está diretamente relacionado a condutividade hidráulica ( $k$ ) que é a propriedade que o solo tem de permitir uma maior ou menor infiltração/percolação de acordo com as especificidades da mecânica dos solos. Mendonça (2000) indica que alguns fatores estão associados a condutividade hidráulica e, que por sua vez, interferem no fluxo advectivo, à saber:

- Líquido que permeia (viscosidade, densidade, pH);
- Propriedades físicas do solo (índice de vazios, grau de saturação, teor de unidade volumétrica, geometria dos canais de fluxo); e
- Interações físico-químicas que ocorrem durante a percolação.

### 1.2.2. Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica se caracteriza pelo espalhamento ou espraçamento dos íons/moléculas através do meio, muitas vezes em direção e velocidade diferentes do sentido geral do movimento do fluido (RITTER, 1995; MENDONÇA, 2000).

Os mecanismos que conduzem o transporte de contaminantes por dispersão hidrodinâmica ( $D_h$ ) são: a dispersão mecânica ( $D_m$ ) e a difusão molecular ( $D_e$ ). A dispersão mecânica é a tendência do soluto de se dispersar devido as diferenças de velocidade e tortuosidade do meio. Já a difusão molecular é a dispersão desse soluto no meio devido ao gradiente de concentração. “A difusão molecular dos solutos ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, gradiente este que será a sua força diretriz, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (FETTER, 1993 in RITTER, 1998).

Dessa forma, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ser descrito como:

$$D_h = D_m + D_e \quad (1.2)$$

onde,

$D_h$  = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2T^{-1}$ ];

$D_m$  = coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ];

$D_e$  = coeficiente de difusão molecular efetiva [ $L^2T^{-1}$ ].

Os mecanismos de dispersão mecânica e difusão molecular podem ocorrer simultaneamente. No entanto, para solos com velocidade de fluxo baixas (argilas compactadas), a dispersão mecânica é desprezível em relação a difusão molecular. Por outro lado, em solos com velocidade de fluxo altas (solos granulares), a dispersão mecânica é predominante em relação a difusão molecular (FETTER, 1993).

A seguir os mecanismos de dispersão mecânica e difusão molecular serão melhor detalhados.

#### 1.2.2.1. Dispersão mecânica

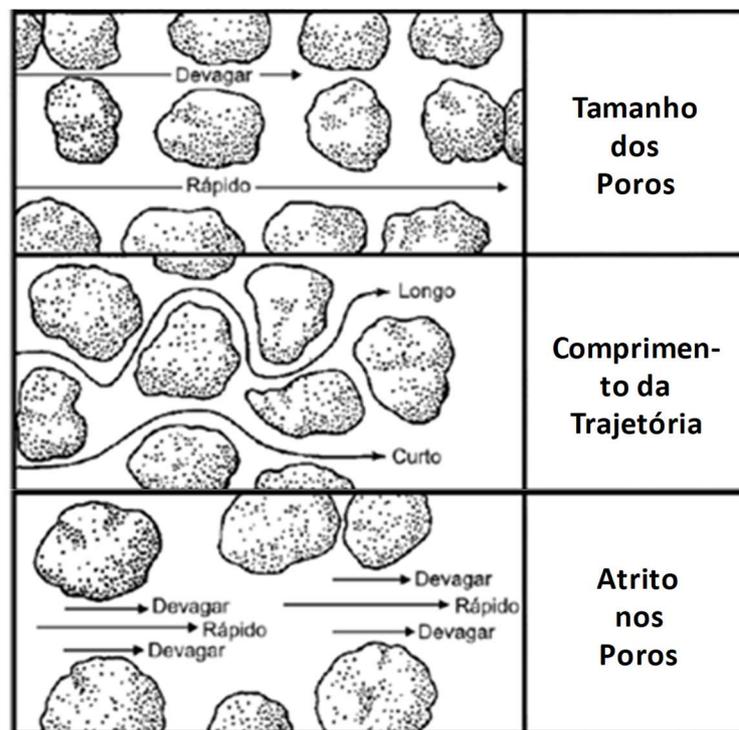
A dispersão mecânica se caracteriza pelas flutuações e turbulências macroscópicas de velocidade dentro do meio, causadas pela dissipação de energia cinética (FETTER, 1993). O solvente se movimenta no solo em velocidade um pouco maior ou menor do que a velocidade

de advecção, variando ponto a ponto. Três fatores são indicados como causas dessas flutuações, à saber:

- Tamanho dos poros: alguns poros são mais largos do que outros; o que permite que o fluido se mova mais rapidamente nos poros estreitos;
- Comprimento da trajetória: algumas partículas do fluido irão percorrer caminhos mais longos devido à tortuosidade dos poros; e
- Atrito nos poros: o movimento do fluido acontece mais rápido no centro do que nas bordas dos poros.

Esses fatores encontram-se esquematizados na Figura 11.2.

Figura 1.2 – Fatores que influenciam a dispersão mecânica na escala microscópica



Fonte: (modificado de FETTER, 1993).

O espalhamento produzido pela dispersão mecânica ( $D_m$ ), função dos gradientes de velocidade, resulta no movimento disperso da espécie química dissolvida, diminuindo, assim, o gradiente de concentração (RITTER, 1995). O coeficiente de dispersão mecânica pode ser expresso por:

$$D_m = \alpha v_p \quad (1.3)$$

onde,

$\alpha$  = coeficiente de dispersividade longitudinal [L];

$v_p$  = velocidade média de advecção [ $LT^{-1}$ ].

#### 1.2.2.2. Difusão molecular

O processo de transporte de contaminantes por difusão molecular é caracterizado pela agitação aleatória e difusão de íons, átomos ou moléculas por forças intermoleculares (FETTER, 1993). A difusão ocorre devido ao gradiente de concentração (energia termocinética das moléculas/íons) da espécie química ao longo do meio, fazendo com que aconteça os deslocamentos das moléculas/íons de zonas de maior concentração para as de menor concentração. Pode-se afirmar que esse gradiente é a força diretriz da difusão molecular, independente da velocidade do fluido (FETTER, 1993).

O fluxo por difusão molecular em soluções livres é representado pela Primeira Lei de Fick:

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (1.4)$$

onde,

$J_D$  = fluxo de massa por difusão molecular [ $ML^{-2}T^{-1}$ ];

$D_0$  = coeficiente de difusão em solução livre [ $L^2T^{-1}$ ];

$\partial c_w / \partial x$  = gradiente de concentração [ $ML^{-4}$ ].

O sinal negativo adotado indica que o fluxo ocorre do ponto de maior concentração para o de menor.

A equação supracitada faz referência ao coeficiente de difusão química em solução livre, é aquela solução que está suficientemente diluída de modo que os solutos não interagem uns com os outros. O coeficiente de difusão em solução livre é uma função complexa estando dependente de algumas variáveis como: massa e raio molecular da espécie, valência e raio iônico, composição química, viscosidade, constante dielétrica da solução, concentração da espécie na solução, ainda que não seja o fator de grande relevância; e das condições ambientais de temperatura e pressão (LERMAN, 1979). A temperatura é indicada como um dos fatores de maior relevância para a determinação do coeficiente. A tabela 1.1 apresenta os coeficientes de difusão molecular em solução livre ( $D_0$ ) propostos por Lerman (1979).

Ao se analisar o coeficiente de difusão molecular em meios porosos pode-se notar que este é menor do que os encontrados para soluções livres. Segundo Shackelford & Daniel (1991), a tortuosidade dos caminhos de migração faz com que a concentração precise ser calculada considerando somente o volume da fase líquida presente dos poros do solo.

A tortuosidade da trajetória, que caracteriza em grande parte a relação entre  $D_e$  e  $D_0$  pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{L'}{L_e} \quad (1.5)$$

onde,

$\tau$  = fator de tortuosidade [adimensional];

$L'$  = distância macroscópica definida pela trajetória reta entre dois pontos de uma linha de fluxo [L];

$L_e$  = comprimento efetivo, ou distância real, entre os mesmos pontos em escala microscópica [L].

Além da tortuosidade do solo, Shackelford e Daniel (1991) indicam outros efeitos que influenciam a difusão molecular no solo, a saber:

- Fluidiez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água da superfície das partículas;
- Exclusão Iônica, efeito observado em argilas quando a proximidade das partículas associadas a íons presentes no solo torna indisponíveis à difusão parte dos vazios o solo.

Todos esses fatores são globalmente representados pelo fator de tortuosidade aparente ( $\tau_a$ ) descrito por:

$$\tau_a = \tau \cdot \tau_r \quad (1.6)$$

onde,

$\tau_a$  = fator de tortuosidade aparente ( $0 < \tau_a \leq 1$ );

$\tau_r$  = fator de tortuosidade restritivo, considera efeitos de viscosidade do fluido e exclusão aniônica.

O fator de tortuosidade aparente é um parâmetro adimensional que pode variar de  $0 < \tau_a \leq 1$ , sendo o limite superior o caso em que o coeficiente em meios porosos iguala-se ao de solução livre. A partir da tortuosidade aparente é possível correlacionar o coeficiente de difusão de contaminantes em água com o coeficiente de difusão efetivo em meio poroso. Essa nova correlação permite estimativas mais precisas de coeficientes de difusão efetivo em solo a partir de  $D_0$ , como apresentado a seguir:

$$D_e = \tau_a D_0 \quad (1.7)$$

No geral, os valores de  $D_e$  variam de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, e ao compará-los com a Tabela 1.1, verifica-se que  $D_0 > D_e$ .

A Segunda Lei de Fick, uma equação diferencial parcial (EDP) que relaciona no tempo e no espaço, a concentração de um contaminante não reativo transportado por difusão molecular é descrita por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

Os principais métodos para se determinar o coeficiente de difusão molecular efetivo das espécies químicas (soluto) são:

- Método de coluna: esse pode ser usado com concentração de solvente de fonte constante ou variável; e
- Método do reservatório (duplo e simples).

Os métodos de reservatório, duplo e simples, são bastante similares ao ensaio em coluna, mas neles não são permitidos os fluxos advectivos, ocorrendo apenas o transporte difusivo (RITTER, 1995). A grande vantagem desse ensaio é o tempo de duração, que normalmente é inferior aos dos ensaios em coluna. Ambos os métodos de determinação do coeficiente de difusão relacionam a concentração versus o tempo e/ou o espaço.

Tabela 1.1 – Coeficientes de difusão molecular em solução aquosa

| $D_0$                         |       |       |       |  |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|
| $(10^{-10} \text{ m/s})$      |       |       |       |  |       |       |       |
| Cátion                        | 0 °C  | 18 °C | 25 °C | Ânion  | 0 °C  | 18 °C | 25 °C |
| H <sup>+</sup>                | 56.7  | 81.70 | 93.10 | OH <sup>-</sup>                              | 25.60 | 44.9  | 52.70 |
| Li <sup>+</sup>               | 4.72  | 8.69  | 10.30 | F <sup>-</sup>                               |       | 12.10 | 14.60 |
| Na <sup>+</sup>               | 6.27  | 11.30 | 13.30 | Cl <sup>-</sup>                              | 10.60 | 17.10 | 20.30 |
| K <sup>+</sup>                | 9.86  | 16.70 | 19.60 | Br <sup>-</sup>                              | 10.50 | 17.60 | 20.10 |
| Rb <sup>+</sup>               | 10.60 | 17.60 | 20.60 | I <sup>-</sup>                               | 10.30 | 17.20 | 20.00 |
| Cs <sup>+</sup>               | 10.60 | 17.70 | 20.70 | IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 5.05  | 8.79  | 10.60 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 9.80  | 16.80 | 19.80 | HS <sup>-</sup>                              | 9.78  | 14.80 | 17.30 |
| Ag <sup>+</sup>               | 8.50  | 14.00 | 16.60 | S <sup>-2</sup>                              |       | 6.95  |       |
| Ti <sup>+</sup>               | 10.60 | 17.00 | 20.10 | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                |       |       | 13.30 |
| Cu (OH) <sup>+</sup>          |       |       | 8.30  | SO <sub>2</sub> <sup>-2</sup>                | 5.00  | 8.90  | 10.70 |
| Zn (OH) <sup>+</sup>          |       |       | 8.54  | SeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>               | 4.14  | 8.45  | 9.46  |
| Be <sup>2+</sup>              |       | 3.64  | 5.85  | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                 |       | 15.30 | 19.10 |
| Mg <sup>2+</sup>              | 3.56  | 5.94  | 7.05  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 9.78  | 16.10 | 19.0  |
| Ca <sup>2+</sup>              | 3.73  | 6.73  | 7.93  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 4.39  |       | 11.80 |
| Sr <sup>2+</sup>              | 3.72  | 6.70  | 7.94  | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                |       | 7.80  | 9.55  |
| Ba <sup>2+</sup>              | 4.04  | 7.13  | 8.48  | H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> |       | 7.15  | 8.46  |
| Ra <sup>2+</sup>              | 4.02  | 7.45  | 8.89  | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> |       |       | 7.34  |
| Mn <sup>2+</sup>              | 3.05  | 5.75  | 6.88  | PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>                |       |       | 6.12  |
| Fe <sup>2+</sup>              | 3.41  | 5.82  | 7.19  | H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |       |       | 9.05  |
| Co <sup>2+</sup>              | 3.41  | 5.72  | 6.99  | H <sub>2</sub> SbO <sub>4</sub> <sup>-</sup> |       |       | 8.25  |
| Ni <sup>2+</sup>              | 3.11  | 5.81  | 6.79  | CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>               | 5.12  | 9.36  | 11.20 |
| Cu <sup>2+</sup>              | 3.41  | 5.88  | 7.33  | MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>               |       |       | 9.91  |
| Zn <sup>2+</sup>              | 3.35  | 6.13  | 7.15  | WO <sub>4</sub>                              | 4.27  | 7.67  | 9.23  |
| Cd <sup>2+</sup>              | 3.41  | 6.03  | 7.17  |  |       |       |       |
| Pb <sup>2+</sup>              | 4.56  | 7.95  | 9.45  |  |       |       |       |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> |       |       | 4.26  |  |       |       |       |
| Sc <sup>3+</sup>              |       |       | 5.74  |  |       |       |       |
| Y <sup>3+</sup>               | 2.60  |       | 5.50  |  |       |       |       |
| La <sup>3+</sup>              | 2.76  | 5.14  | 6.17  |  |       |       |       |
| Yb <sup>3+</sup>              |       |       | 5.82  |  |       |       |       |
| Cr <sup>3+</sup>              |       | 3.90  | 5.94  |  |       |       |       |
| Fe <sup>3+</sup>              |       | 5.28  | 6.07  |  |       |       |       |
| Al <sup>3+</sup>              | 2.36  | 3.46  | 5.69  |  |       |       |       |
| Th <sup>3+</sup>              |       | 1.53  |       |  |       |       |       |

Fonte: (modificado de LERMAN, 1979).

### 1.3. Processos bio-físico-químico

Durante a percolação do solvente com o contaminante através do solo, alguns importantes processos de interação entre o soluto e as partículas do solo podem alterar a concentração do contaminante. Essas alterações podem ocorrer por reações que acontecem

unicamente na fase aquosa do sistema ou envolver a transferência de massa de soluto da fase líquida para as fases sólida e gasosa (YONG et al., 1992).

Esses processos de interação podem ser divididos em: reações de sorção (adsorção e dessorção), reações de dissolução-precipitação, reações ácido-base, pareamento de íons, oxirredução e biodegradação. Para contaminantes radioativos outro importante mecanismo deve ser considerado: o decaimento (RITTER, 1995).

Os processos de decaimento radioativo, biodegradação e precipitação estão associados a atenuação das espécies químicas contaminantes, uma vez que fazem com que a concentração dos solutos diminua na pluma. Já o processo de sorção é responsável pelo efeito de retardamento, uma vez que os solutos podem ser “capturados” pelo solo fazendo com que se movam mais lentamente que o solvente que os transporta (FETTER, 1993).

De acordo com Paz (2015), uma solução que considere todos esses processos pode ser bastante complexa e em alguns casos específica desnecessária, já que algumas dessas reações podem apresentar pouca influência no transporte total resultante. Dos processos bio-físico-químicos supracitados, as reações de sorção e decaimento radioativo ou biológico são os mais frequentemente modelados (RITTER, 1995).

Segundo Fetter (1993), sorção é a transferência de massa de determinada substância da fase líquida às partículas sólidas do solo. A sorção inclui os processos de adsorção física, quimiossorção, absorção e troca iônica. Na adsorção física, o soluto prende-se à superfície sólida através do estabelecimento de forças eletrostáticas enquanto na quimiossorção o soluto é incorporado à fase sólida a partir de uma reação química. A absorção ocorre quando as partículas sólidas do solo apresentam poros internos permitindo que ocorra a sorção nas superfícies dos microporos a partir da difusão da substância para o interior da partícula. Já na troca iônica, cátions são atraídos por argilominerais presentes no solo que apresentam carga negativa ou quando ânions sofrem atração de regiões do solo carregadas positivamente sob influência de óxidos de ferro ou alumínio.

A equação a seguir descreve o processo de advecção-dispersão de solutos reativos (FETTER, 1993):

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = \underbrace{D_h \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2}}_{\text{(Dispersão)}} - \underbrace{v_p \frac{\partial c_w}{\partial x}}_{\text{(Advecção)}} - \underbrace{\frac{\rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t}}_{\text{(Sorção)}} + \underbrace{\lambda c_w}_{\text{(Decaimento)}} \quad (1.9)$$

onde,

$\rho_d$  = massa específica seca do material [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$n$  = porosidade [adimensional];

$\lambda$  = constante de decaimento radioativo ou biológico [ $T^{-1}$ ].

O termo referente a sorção na Eq. (1.10) pode ser reescrito na forma:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (1.10)$$

O termo  $\partial c_s / \partial c_w$  representa a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pelo solo e a concentração dessa mesma espécie em um líquido depois de certo período, quando o equilíbrio é alcançado, isto é, quando não ocorre mais variação de concentração dos solutos (RITTER, 1998). Esse mecanismo de interação pode ser determinado através de ensaios denominados de Ensaio de Equilíbrio em Lote ou Batch Test, onde uma determinada quantidade de solo é colocada em contato com uma solução contaminada em um frasco inerte por período que pode variar de horas à dias, até atingir o estado de equilíbrio.

A partir do ensaio de equilíbrio em lote, realizado em temperatura constante, obtêm-se  $c_s$  (massa de soluto adsorvida pelo solo) e  $c_w$  (concentração do soluto na solução em equilíbrio) e os resultados são expressos em gráficos e ajustados pelas isotermas de sorção.

As isotermas que descrevem os ensaios realizados em laboratório são:

#### a) Isoterma linear

A isoterma linear ou de sorção constante é o modelo mais simples de isotermas. Apresenta bons ajustes para baixas concentrações de contaminantes, mas tem a desvantagem de assumir uma capacidade infinita de adsorção para solo (MENDONÇA, 2000). Uma isoterma é dita linear quando existir uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto adsorvida pelo solo ( $c_s$ ) e concentração do soluto na solução em equilíbrio ( $c_w$ ). A equação a seguir descreve a isoterma linear:

$$c_s = K_d c_w \quad (1.11)$$

onde,

$K_d$  é o coeficiente de partição ou distribuição [ $L^3M^{-1}$ ].

#### b) Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich também conhecido com Van Bemmelen, é utilizado para solutos de baixa a moderada concentração em relação ao grau de solubilidade (MENDONÇA,

2000). Assim como no modelo linear, esse modelo supõe sorção ilimitada, no qual o solo nunca é saturado.

A isoterma de Freundlich é um modelo não linear, definido pela equação a seguir:

$$c_s = K_f c_w^m \quad (1.12)$$

onde,

$K_f$  = coeficiente de partição de Freundlich que é constante e obtido empiricamente [ $L^3M^{-1}$ ];

$m$  = coeficiente exponencial de Freundlich que é constante e obtido empiricamente [adimensional].

### c) Isoterma de Langmuir

Esse modelo foi desenvolvido com a concepção de sorção finita, admitindo que existe um limite máximo na capacidade de adsorção do solo com o aumento da concentração de soluto.

A equação do modelo de Langmuir é descrita como:

$$c_s = \frac{S_m b c_w}{1 + b c_w} \quad (1.13)$$

onde,

$b$  = constante de adsorção relacionada à energia de ligação [ $ML^{-1}$ ];

$S_m$  = quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [ $MM^{-1}$ ].

Conforme mencionado anteriormente, os processos de sorção são responsáveis pelo retardamento da trajetória dos contaminantes. Fazendo com que esses se movam mais lentamente do que o esperado caso houvesse apenas a dispersão e a advecção. Diz-se, portanto, que eles promovem o retardamento da pluma de contaminação.

Se o processo de sorção é linear, o coeficiente de retardamento,  $R$ , é dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad (1.14)$$

Para os processos não lineares, o coeficiente de retardamento,  $R$  será:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \quad (1.15)$$

## 1.4. Ensaios de sorção e difusão

Neste item apresentam-se os equipamentos e o procedimento metodológico para realização dos ensaios de sorção (Equilíbrio em Lote) e de difusão.

### 1.4.1. Ensaio de equilíbrio em lote (*Batch Test*)

O ensaio de equilíbrio em lote ou *batch test* tem como objetivo determinar parâmetros de interação entre o solo e os solutos presentes na solução em análise. A partir desse ensaio é possível ajustar as curvas de isothermas de adsorção. Trata-se de um ensaio clássico na ciência do Solo, tendo sua primeira referência em 1984 (Thompson), onde pela primeira vez foi observado a sorção de íons por um solo (RITTER, 1998).

De modo geral, o ensaio proporciona um intenso contato físico entre o solo e a solução contendo os solutos investigados, com agitação constante, durante um período de tempo pré-definido no qual uma situação de equilíbrio entre adsorção e dessorção é alcançada à temperatura constante (isothermas).

Uma amostra de solo seca ao ar livre é colocada em contato com diferentes diluições de uma solução conhecida, em frascos constituídos de material quimicamente resistente. Os frascos são fixados em uma mesa agitadora “*shaker*” e permanecem em agitação pelo intervalo de tempo definido para que se estabeleça o equilíbrio entre sorção e dessorção, ou seja, a velocidade de sorção dos solutos da solução pelo adsorvente seja igual à velocidade de dessorção dos solutos do adsorvente para a solução.

Finalizado o intervalo de tempo de equilíbrio, cessa-se a agitação e registra-se a temperatura ambiente, a isoterma, o pH e a condutividade elétrica das soluções. As misturas são então filtradas, o resíduo (solo) descartado e a solução é encaminhada para a análise dos elementos de interesse.

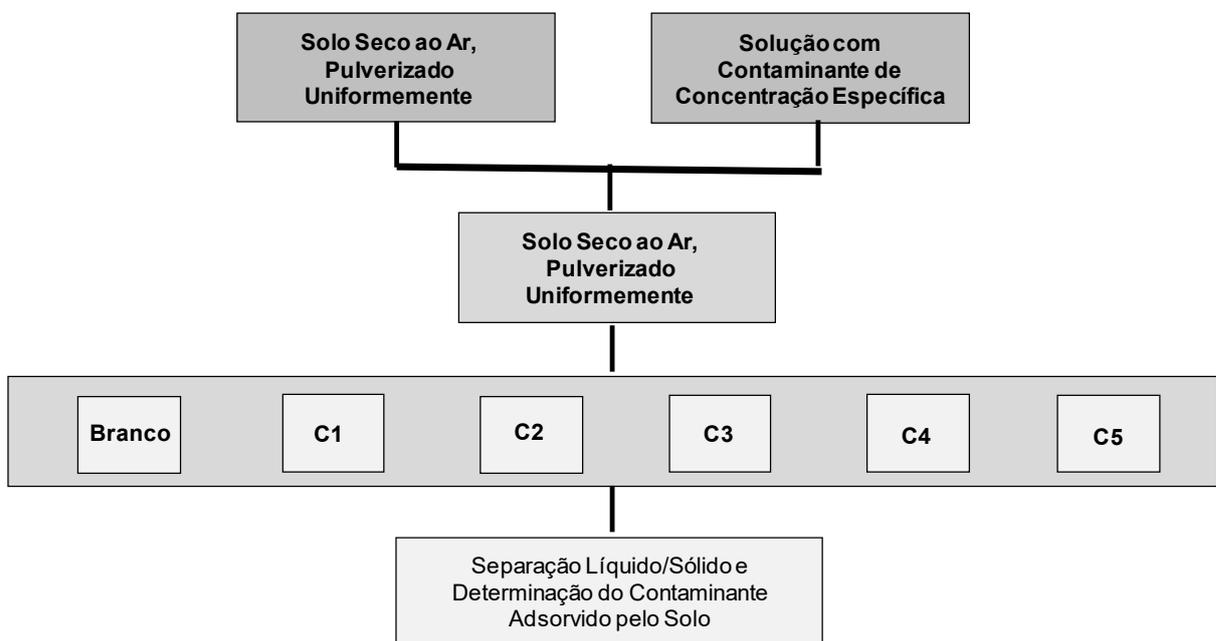
Duas técnicas podem ser usadas para obtenção das isothermas de sorção (Norma EPA):

- Constant Soil:Solution Ratio Isotherm (CSI) – a partir de uma solução matriz ou efluente que contenha o(s) soluto(s) investigado(s) preparam-se várias diluições da mesma, obtendo-se assim, uma variedade de soluções com concentrações de solutos diferentes; volumes iguais dessas soluções são colocados em recipientes com a massa de adsorvente (solo) fixa sob

agitação durante um período de tempo estabelecido; logo após essas misturas são filtradas e procede-se a análise dos solutos nas soluções filtradas.

- Environmentally Conservative Isotherm (ECI) - Principia-se com uma solução matriz ou efluente, onde volumes iguais dessa solução inicial, portanto de concentrações idênticas de solutos, são colocados em contato com diferentes quantidades de massa de adsorvente num recipiente sob agitação por um tempo definido; em seguida a mistura é filtrada e procede-se a determinação da concentração dos solutos nas diversas soluções filtradas.

Figura 1.3 – Esquema geral do ensaio de equilíbrio em lote



Fonte: (LEITE, 2001 apud YONG et. al, 1992).

A temperatura pode influenciar na quantidade de massa de um soluto adsorvida por um solo, isto é, para uma mesma concentração de equilíbrio a massa de soluto adsorvida por um solo pode variar em função da temperatura. A solubilidade é fortemente influenciada pela temperatura, em geral uma redução na temperatura causa diminuição do grau de solubilidade, podendo causar a precipitação de um soluto de uma solução. A eliminação total do efeito da temperatura no ensaio é alcançada realizando o ensaio a temperatura constante.

Como a sorção relaciona-se diretamente com a existência de cargas na superfície dos constituintes do solo, principalmente dos argilominerais de carga variável, as condições do pH interferem diretamente na capacidade de sorção dos materiais (ROY, 1992). Em geral, a adsorção de cátions inorgânicos aumenta com pH ácidos, e os metais tendem a precipitar como

hidróxidos em pH básico. O pH do sistema solo-água também influencia a adsorção de solutos aniônicos. Ressalta-se a importância dos registros das condições

Outro fator que influencia direta e indiretamente a interação solo-soluto é a força iônica. A extensão dos efeitos depende da grandeza da força iônica, da concentração, da composição e das trocas iônicas dos constituintes. De acordo com Roy et. al. (1992), a força iônica da solução pode afetar a sorção de duas maneiras: (1) através da mudança da atividade química do soluto; (2) através das mudanças na espessura da dupla camada iônica dos coloides.

Para que os resultados apresentados sejam consistentes a razão solo:solução e o tempo de equilíbrio devem ser determinados.

#### 1.4.1.1. Razão Solo:Solução (RSS)

A razão solo:solução (RSS) é definida como a massa equivalente a solo seco em gramas (adsorvente) por volume em mililitros da solução contendo o soluto investigado (adsorbato) usados nos ensaios. A razão solo:solução recomendada é a que proporcione um percentual de adsorção entre 10% e 30% da concentração de soluto mais alta. Calcula-se o percentual adsorvido (A%) usando a concentração de soluto na solução inicial e a concentração do soluto na solução filtrada da mistura solo:solução submetida à agitação durante um intervalo de tempo específico.

$$A = \frac{c_0 - c_w}{c_0} \cdot 100 \quad (1.16)$$

onde,

A = percentual adsorvido [%];

$c_0$  = concentração inicial do soluto [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$c_w$  = concentração do soluto após agitação com o adsorvente e filtração [ $\text{ML}^{-3}$ ].

#### 1.4.1.2. Determinação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio é definido como o intervalo de tempo mínimo em que as amostras são agitadas durante o ensaio para se estabelecer uma variação na concentração do soluto na solução inferior a 5%.

Antes da determinação do tempo de equilíbrio, determina-se a razão solo:solução a ser utilizada no ensaio. O tempo de equilíbrio é determinado usando-se no mínimo quatro intervalos

de tempo de agitação a que a mistura solo:solução é submetida: 1, 24, 48 e 72 horas. Estes intervalos de tempo representam o tempo de agitação em que a interação entre a superfície sólida do adsorvente e a fase líquida é intensificada possibilitando uma maior interação entre as fases sólida e líquida. O procedimento de ensaio é similar ao ensaio de adsorção, diferenciando-se apenas o intervalo de tempo de agitação a que o adsorvente e a solução são submetidos.

A variação na concentração dos solutos na solução pode ser determinada por ( $\Delta c_w\%$ ):

$$\Delta c_w = \frac{c_{w1} - c_{w2}}{c_{w1}} \cdot 100 \quad (1.17)$$

onde,

$\Delta c_w$  = variação da concentração em porcentagem [%];

$c_{w1}$  = concentração de soluto no tempo  $t_1$  [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$c_{w2}$  = concentração de soluto no tempo  $t_2$  (1, 24, 48 e 72horas) [ $\text{ML}^{-3}$ ].

O cálculo deve ser efetuado utilizando-se os intervalos de tempo de agitação de 1, 24, 48 e 72 horas.

A determinação do tempo de equilíbrio deve feita para cada espécie de soluto investigada. Ao se realizar um ensaio em que vários solutos sejam investigados, o tempo de equilíbrio é o correspondente ao maior intervalo encontrado entre os solutos investigados.

#### 1.4.1.3. Determinação da quantidade de soluto sorvido por massa de adsorvente

A massa de soluto adsorvida da solução por unidade de massa de adsorvente pode ser determinada pela expressão:

$$c_s = (c_0 - c_w) \frac{V}{M} \quad (1.18)$$

onde,

$c_s$  = quantidade de soluto adsorvida por quantidade de massa de adsorvente [ $\text{MM}^{-1}$ ];

$M$  = massa de adsorvente em gramas na mistura (massa equivalente de solo seco) [M];

$c_0$  = concentração inicial do soluto na solução (antes do contato com o adsorvente) [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$c_w$  = concentração de equilíbrio do soluto na solução (após contato com o adsorvente) [ $\text{ML}^{-3}$ ];

$V$  = volume de solução em contato com o adsorvente [ $\text{L}^3$ ].

Com os resultados obtidos traça-se o modelo de isoterma que melhor reflete a realidade dos ensaios e a partir da comparação dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), verifica-se o melhor ajuste ao comportamento apresentado pelo contaminante.

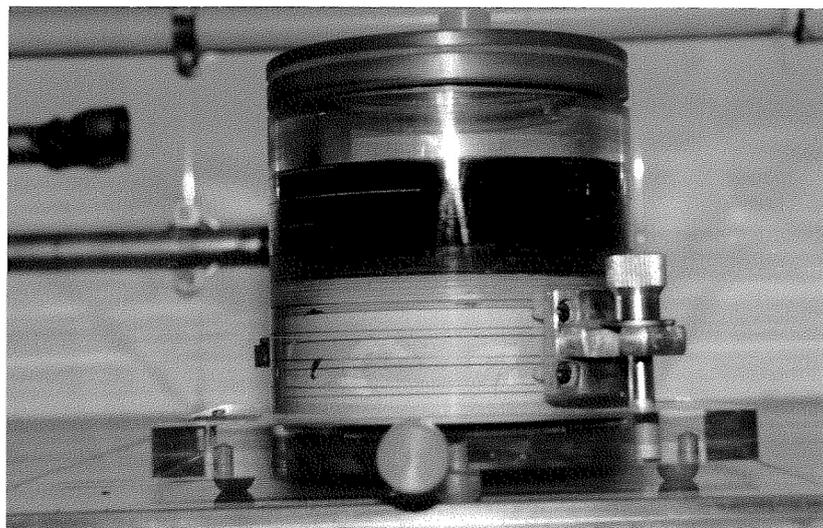
#### 1.4.2. Ensaio de difusão

O ensaio de difusão simula a migração de soluções por meios porosos, avaliando o comportamento das espécies químicas durante o processo e determinando parâmetros físicos.

De forma geral, os procedimentos para esse ensaio consistem na compactação ou moldagem do corpo de prova, saturação da amostra (quando necessário), contato solo-solução, determinação de umidade da amostra de solo, lixiviação da amostra ou extração do líquido intersticial e análise das amostras. O equipamento utilizado é denominado célula de difusão.

Ritter (1998) utilizou uma célula do modelo Barone et al. (1989), com um diâmetro de 10 cm e uma altura de 12 cm. A amostra de solo fora armazenada em câmara úmida até o momento do ensaio, e posteriormente moldada no interior da célula com uma espátula de modo a se evitar a formação de espaços vazios. Em seguida o lixiviado é introduzido na célula, acima da camada do solo. A célula é vedada com uma tampa, que possui um orifício que permite a retirada de amostras da solução do reservatório ( Figura 1.4).

Figura 1.4 – Célula de difusão



Fonte: (RITTER, 1998).

O ensaio de Ritter teve duração de 3 dias. Para análise química foram retiradas uma dada quantidade de solução para todos os dias de ensaio.

Ao final do ensaio, a célula foi desmontada, a solução descartada e a amostra de solo seccionado em fatias. Esse seccionamento é realizado para retirada do líquido intersticial para determinação do perfil de concentração. A extração do líquido intersticial é feito através de um equipamento de extração e as análises químicas são realizadas.

### 1.4.3. Soluções existentes

A partir dos resultados obtidos nos ensaios em laboratório e ajustes aos modelos matemáticos, é possível obter o coeficiente de difusão efetivo ( $D_e$ ) e a quantidade de material sorvido ao solo.

A seguir serão apresentadas a solução do Programa POLLUTE (ROWE, 1988), uma das mais antigas e utilizadas, e a solução da Camada de Contaminação Equivalente (CCE), desenvolvida recentemente (PAZ, 2015).

#### 1.4.3.1. Solução do programa POLLUTE

Rowe et al. (1988), Barone et al. (1989), Shackelford et al. (1989), Barone et al. (1992), Shackelford & Daniel (1991b), Boscov (1997), Ritter (1998) e Gurjão (2005) realizaram o ajuste dos dados obtidos em seus ensaios de difusão pura utilizando a solução implementada no programa POLLUTE. Esse programa implementa uma solução semi-analítica da equação de advecção-dispersão unidimensional e permite calcular as concentrações do contaminante em diferentes profundidades e tempos determinados pelo usuário (ROWE & BOOKER, 2004).

A solução do programa POLLUTE encontra-se brevemente descrita em Rowe & Booker (1985) e Rowe & Booker (1988). Considerando-se a origem do ensaio de difusão posicionada na interface entre solo e solução com sentido positivo para baixo, adota-se as seguintes condições iniciais:

$$c_w(x \leq 0, t = 0) = c_0 \quad (1.19)$$

$$c_w(x > 0, t = 0) = 0 \quad (1.20)$$

As condições iniciais apresentadas descrevem que a solução contaminante é homogênea, com determinada concentração inicial no reservatório ( $c_0$ ) e que o solo encontra-se na condição natural, podendo ter concentrações de alguns elementos químicos, sem ter ocorrido processo de contaminação.

Considerando também que a variação de concentração no reservatório dá-se unicamente devido ao fluxo difusivo na amostra e que há ausência de fluxo na base da amostra, têm-se as seguintes condições de contorno:

$$c_w(x=0, t > 0) = c_0 - \frac{1}{H_f} \int_0^t J_D dt \quad (1.21)$$

$$J_D(x=L, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x=L, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (1.22)$$

onde,

$L$  = comprimento da amostra de solo [M];

$H_f$  = altura equivalente [M], definida como o volume da solução contaminante dividido pela área da seção da amostra perpendicular ao fluxo.

A equação que representa a condição de contorno expressa na Eq. (1.23) foi obtida por Rowe & Booker (1985) a partir do princípio da conservação de contaminantes no sistema. Na Eq. (1.23), o fluxo de massa por difusão ( $J_D$ ) é determinado na interface entre a solução e o solo pela aplicação da Primeira Lei de Fick aplicada a meios porosos.

Além de dados relativos às características geométricas do *liner*, como a espessura e número de camadas, e de parâmetros do solo como porosidade ( $n$ ) e massa específica aparente seca ( $\rho_d$ ), para que o programa POLLUTE forneça a variação da concentração com o tempo e com a profundidade quando existe apenas o fluxo difusivo, é necessário que sejam inseridos valores estimados do coeficiente de difusão ( $D_e$ ) e do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) (GURJÃO, 2005). A interpretação dos resultados obtidos a partir do ensaio de difusão pura requer, portanto, que seja realizada retroanálise na qual os valores dos coeficientes de distribuição e coeficiente de difusão são alterados até que os perfis fornecidos pelo programa se ajustem visualmente aos resultados do ensaio.

A solução analítica apresentada por Rowe et. al. (2004) considera a modelagem com massa finita de contaminantes no reservatório, mas foi desenvolvida assumindo um depósito de espessura infinita e, portanto, alterando as condições de contorno anteriormente apresentada. por:

$$c_w(x=\infty, t > 0) = 0 \quad (1.23)$$

Considerando a advecção e a dispersão mecânica iguais a zero e adotando-se as condições iniciais e de contorno supracitadas, Rowe et al. (2004) apresentam a solução que

permite determinar a concentração de contaminantes em qualquer tempo ou profundidade do solo:

$$\frac{c_w(x,t)}{c_0} = \exp\left(\frac{x(n.R)}{H_f} + \frac{D_p^* t(n.R)^2}{H_f^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}{2\sqrt{t}} + \frac{(n.R)\sqrt{t}}{H_f\sqrt{\frac{1}{D_p^*}}}\right) \quad (1.24)$$

onde,

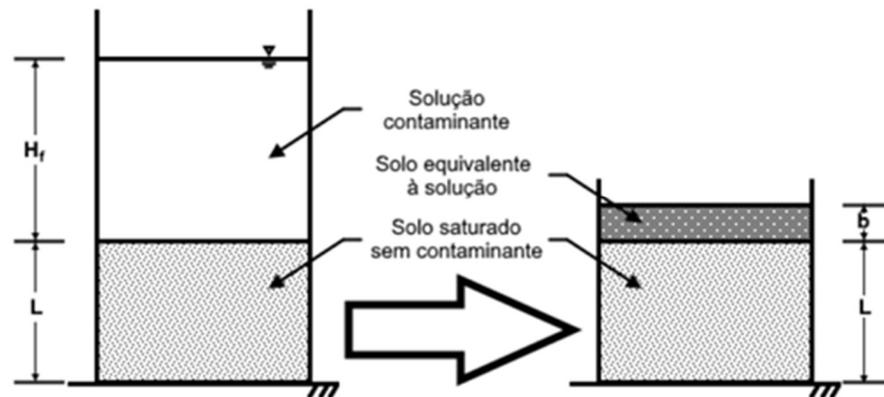
R é o fator de retardamento considerando a sorção linear.

Os autores indicam que essa solução pode ser utilizada para realização de análises rápidas de sensibilidade, cálculos preliminares ao projeto de *liners* ou ainda para verificação de resultados obtidos com análises mais complexas.

#### 1.4.3.2. Solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE)

De acordo com Paz (2015), uma modelagem precisa além de resolver a equação diferencial parcial (EDP), definir adequadamente as condições do ensaio e o domínio de cada amostra. Uma modelagem que considere apenas o solo saturado não representa o fenômeno modelado uma vez que o valor de concentração aferido no reservatório não poderá ser diretamente relacionado à concentração no solo uma vez que a solução não se encontra no domínio considerado. Um modelo que inclua a solução no domínio, por outro lado, teria que considerar a variação do coeficiente de difusão com a posição uma vez que, conforme visto na revisão bibliográfica, o coeficiente de difusão em soluções aquosas livres tem valor superior ao coeficiente em meios porosos. É útil, portanto, considerar a equivalência de sistemas apresentada na Figura 1.5.

Figura 1.5 – Modelo ilustrativo da solução CCE

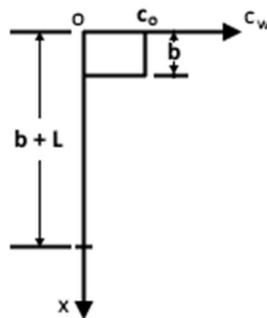


Fonte: (PAZ, 2015).

No sistema equivalente apresentado na Figura 1.5, o reservatório é representado pelo solo contaminado de espessura “ $b$ ” e, por isso, seu volume deve apresentar a mesma resistência à difusão que a solução de altura  $H_f$  no reservatório.

No instante inicial, a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente é igual à concentração inicial na solução contaminantes ( $c_0$ ), e é nula na amostra de solo ensaiada. Portanto, a variação da concentração de contaminantes com a profundidade pode ser representada como na Figura 1.6.

Figura 1.6 – Esquema da variação da concentração de contaminantes no instante inicial na solução CCE



Fonte: (PAZ, 2015).

Logo, as condições iniciais do ensaio são as seguintes:

$$c_w(0 \leq x \leq b, t = 0) = c_0 \quad (1.25)$$

$$c_w(x > b, t = 0) = 0 \quad (1.26)$$

No domínio no qual a posição “ $x$ ” no espaço varia de 0 a  $b + L$  e o tempo “ $t$ ” vai de 0 a infinito, a variação da concentração deve considerar que não há fluxo através da base da amostra e, ainda, que o fluxo difusivo acontece do solo contaminado equivalente apenas para a amostra de solo não contaminada, sem qualquer inserção de contaminante adicional ou mesmo difusão em outra direção. Tem-se, portanto, as condições de contorno da CCE:

$$J_D(x=L+b, t>0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x=L+b, t>0)}{\partial x} = 0 \quad (1.27)$$

$$J_D(x=0, t>0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x=0, t>0)}{\partial x} = 0 \quad (1.28)$$

A partir das equações supracitadas, nota-se que a CCE tem como condição um domínio finito. A condição inicial pode ser descrita como:

$$c_w(x, t=0) = c_o \cdot u(b-x) \cdot u(x) \quad (1.29)$$

onde,

$$u(a) = \begin{cases} 0, & \text{se } a < 0 \\ 1, & \text{se } a \geq 0 \end{cases} \quad (1.30)$$

A solução da camada contaminada equivalente foi deduzida por Paz (2015), considerando o sistema equivalente apresentado na Figura 1.5, a partir da condição inicial da Equação (1.31) e das condições de contorno apresentadas na Equação (1.29) e na Equação (1.30). Para isto, fez uso da transformada de Laplace e da transformada finita do cosseno de Fourier. A solução encontrada é dada por:

$$\frac{c_w(x,t)}{c_o} = \frac{b}{L+b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin\left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b}\right) \cos\left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L+b}\right) \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b}\right)^2 \cdot t\right) \quad (1.31)$$

Segundo Paz (2015), buscou-se encontrar uma solução a mais representativa possível do ensaio considerando que, atualmente, os recursos computacionais existentes permitem a resolução de séries com um grande número de termos em um tempo reduzido permitindo, assim, a obtenção de boas aproximações. Considerou-se, ainda, a necessidade de simplicidade da solução principalmente no que concerne à compreensão do significado físico de cada um dos parâmetros utilizados que refletirá na facilidade de interpretação dos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

## 2. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS

O Capítulo 2 descreve os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta dissertação para se alcançar os objetivos traçados. Serão apresentadas informações sobre os ensaios e resultados obtidos em laboratório que foram utilizados para comparar os ajustes fornecidos pelas soluções analíticas do POLLUTE e da CCE (Camada Contaminada Equivalente).

### 2.1. Materiais

A partir de um convênio entre a COPPE/UFRJ e COMLURB, que tinha como objetivo estudar o aterro e o lixiviado, e elaborar um projeto de recuperação para do Aterro de Resíduos Sanitário de Jardim Gramacho, foram realizados os primeiros ensaios de difusão com o solo e o lixiviado de Gramacho (Barbosa, 1994). Em função da localização do Aterro junto a Baía de Guanabara, os resultados de Barbosa indicaram que a salinidade deste solo interferia no processo do transporte dos contaminantes (Barbosa et al., 1996a).

O Aterro de Resíduos Urbano de Jardim Gramacho, localizava-se em Duque de Caxias no estado do Rio de Janeiro, e operou por mais de 30 anos, de 1978 a 2012. Pelas estimativas da época (Barbosa, 1994), o aterro recebia cerca de 7000 toneladas diárias de lixo, sendo aproximadamente 80% contribuição da cidade do rio de Janeiro e o restante dividido entre os municípios de Duque de Caxias, São João de Meriti, Nilópolis e Nova Iguaçu.

O aterro ocupa uma área de mangue de cerca de 1,2 km<sup>2</sup>, nas margens da Baía de Guanabara. A fundação de Gramacho, é composta por uma argila organo-salina, cuja espessura variava entre 5 e 8 m (Barbosa et al., 1996a). Este solo foi formado a partir de sedimentos finos, flúvio-marinhos do estuário do Rio Iguaçu, que estão sobrepostos a sedimentos fluviais e marinhos, arenosos e areno-argilosos, caracterizando assim, os depósitos de argila mole da Baixada Fluminense.

Pela fragilidade ambiental e geotécnica, uma ampla investigação de campo foi realizada (Barbosa, 1994). A partir dessas várias sondagens constatou-se a baixa consistência da argila orgânica e média da argila inorgânica, solos bastantes compressíveis, baixa resistência ao

cisalhamento e recalque considerável. Além disso, até o ano de 1992 não havia disponível nenhum sistema de coleta de lixiviado produzido pelo aterro. Foi caracterizado também a alta permeabilidade do aterro, cerca de  $10^{-3}$  cm/s, e a baixa permeabilidade da argila  $10^{-8}$  cm/s. Desta forma, o lixiviado migra pelo maciço de resíduo, e quando encontra a argila de baixa permeabilidade na base do aterro, segue o caminho preferencial de fluxo no sentido horizontal para a Baía e seus rios contribuintes.

Com os objetivos de estudar o efeito da salinidade nos mecanismos de transporte de contaminantes de difusão, interação solo-contaminante, sorção e verificar o comportamento dos solos quanto a migração de íons comuns nos lixiviados de aterros sanitários; Ritter (1998) realizou ensaios de difusão e ensaios de equilíbrio em lote (*Batch Test*).

A pesquisa foi conduzida utilizando monossoluções de NaCl, KCl e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nas concentrações medidas no lixiviado de Gramacho e uma solução/mistura contendo esses três elementos. Por último, foram realizados ensaios utilizando o próprio lixiviado do aterro.

Para melhor controle e facilidade de repetibilidade dos ensaios, Ritter (1998) optou por não utilizar o solo de Gramacho, mas sim um solo fabricado com características semelhantes ao do aterro. A autora reproduziu em laboratório solos salinos e não salinos.

Para o presente trabalho serão analisados somente os ensaios e resultados do solo não salino. Este solo foi produzido a partir de uma mistura de caulim com 20% de bentonita, tendo sido utilizado um caulim de marca comercial, e a bentonita sódica, da marca Bentogel. Foi definida a quantidade de água necessária para se atingir a umidade ótima. Para se alcançar uma boa homogeneização, a mistura do solo era colocada aos poucos em um liquidificador industrial, com água. A mistura era guardada em sacos plásticos duplos e levada a câmara úmida por 48 horas, para homogeneização físico-química dos componentes. Esse período foi determinado e testado, e verificou-se que era suficiente para a estabilização dos valores de índices físicos e concentrações na solução intersticial.

### 2.1.1. Ensaio de Ritter (1998)

#### 2.1.1.1. Ensaio de sorção

Conforme mencionado, anteriormente, Ritter (1998) realizou ensaio de equilíbrio em lote para determinar os efeitos da sorção. Nas Figuras 2.1 a 2.6 e nas Tabelas 2.1 a 2.6 são apresentados os resultados desses ensaios.

Ritter (1998) relata que utilizou as isotermas de Langmuir e de Freundlich, uma vez que esses modelos forneceram os melhores ajustes.

- **KCl**

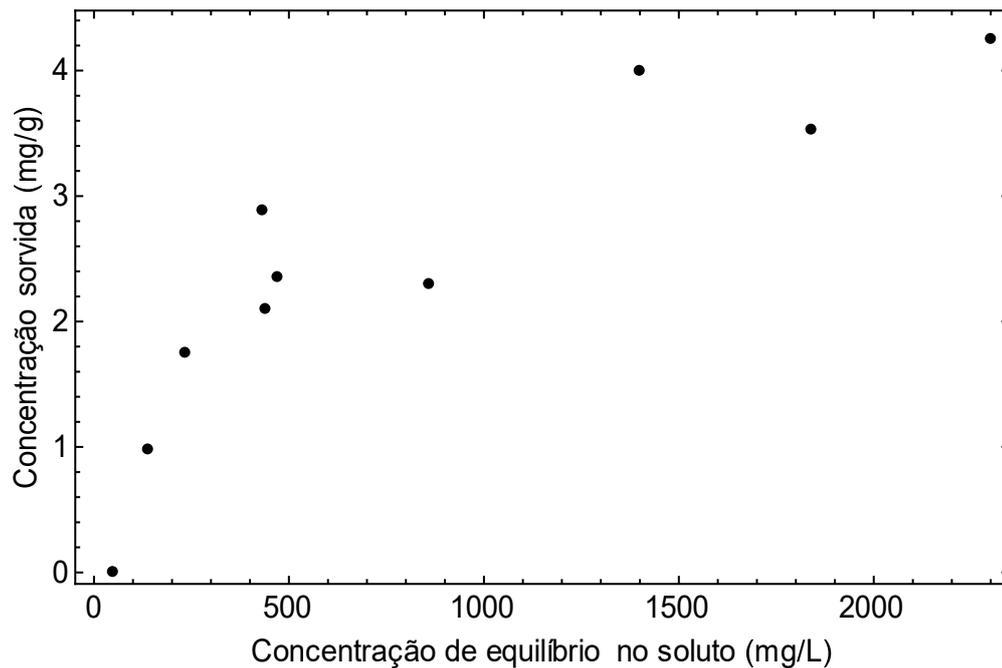
Os ensaios de sorção foram realizados inicialmente para as seguintes concentrações de KCl: 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 mg/l, pois a concentração de KCl utilizada no reservatório do ensaio de difusão era de 3300 mg/l. Entretanto, após a análise das concentrações do líquido intersticial dos perfis da amostra, nos ensaios de difusão com monossoluções, verificou-se que as concentrações variaram de 0 a 700 mg/l; desta forma, novos ensaios de sorção foram realizados utilizando concentrações mais baixas foram utilizadas (100, 300, 500, 1000, 1500 mg/l), conforme indicado na Tabela 2.1 e representado no gráfico da Figura 2.1.

A isoterma adotada por Ritter para o potássio foi o modelo de Langmuir, entretanto, a autora relata que os modelos de Freundlich e Linear também apresentaram bons ajustes.

Tabela 2.1 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: K<sup>+</sup>

| Solução KCl<br>(mg/l) | K <sup>+</sup>                    |        | Concentração Sorvida<br>(mg/g) |
|-----------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------------|
|                       | Concentração na Solução<br>(mg/l) |        |                                |
|                       | $c_0$                             | $c$    |                                |
| <b>100</b>            | 49.0                              | -      | -                              |
| <b>300</b>            | 137.5                             | 40.0   | 0.98                           |
| <b>500</b>            | 235.0                             | 60.0   | 1.75                           |
| <b>1000</b>           | 470.0                             | 235.0  | 2.35                           |
| <b>1000*</b>          | 440                               | 230.0  | 2.10                           |
| <b>1500</b>           | 720.0                             | 431.3  | 2.89                           |
| <b>2000</b>           | 860                               | 630    | 2.30                           |
| <b>3000</b>           | 1400                              | 1000   | 4.00                           |
| <b>4000</b>           | 1840                              | 1487.5 | 3.53                           |
| <b>5000</b>           | 2300                              | 1875.5 | 4.25                           |

Figura 2.1 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $K^+$



- **NaCl**

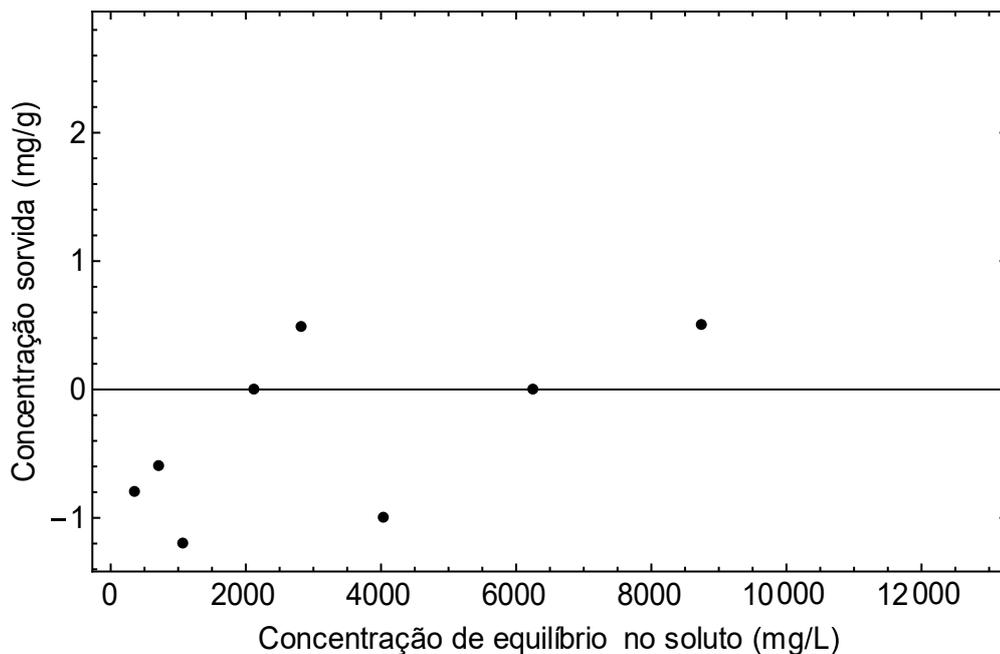
Os Ensaio de sorção foram realizados para as seguintes concentrações de NaCl: 1000, 2000, 3000, 5000, 7000, 10000, 20000 e 30000 mg/l. Essas altas concentrações, pouco usuais, foram utilizadas, segundo Ritter (1998), com o intuito de avaliar o comportamento do material até níveis correspondentes aos dos solos salinos, analisados pela autora, mas não abordados nesta dissertação.

Na Tabela 2.2 e no gráfico da Figura 2.2 são apresentados os resultados do ensaio de sorção para o sódio. A sorção do sódio foi praticamente nula, exceto para a concentração mais elevada, e na maioria das concentrações ocorreu a dessorção, representada pelo sinal negativo na Tabela 2.2. De acordo com Ritter (1998), essa dessorção está relacionada com a quantidade inicial de sódio presente na amostra produzida do solo, uma vez que, a mistura foi realizada com 80% de caulim e 20% de bentonita sódica.

Diante do supracitado, a autora considerou a sorção nula para o sódio e para modelagem adotou  $K_d = 0$  e  $R = 1$ .

Tabela 2.2 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $\text{Na}^+$ 

| Solução NaCl<br>(mg/l) | $\text{Na}^+$                     |       | Concentração Sorvida<br>(mg/g) |
|------------------------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|
|                        | Concentração na Solução<br>(mg/l) |       |                                |
|                        | $c_0$                             | $c$   |                                |
| 1000                   | 355                               | 435   | -0.80                          |
| 2000                   | 710                               | 770   | -0.60                          |
| 3000                   | 1080                              | 1200  | -1.20                          |
| 5000                   | 2125                              | 2125  | -                              |
| 7000                   | 2825                              | 2775  | 0.49                           |
| 10000                  | 4050                              | 4150  | -1.00                          |
| 15000                  | 6250                              | 6250  | -                              |
| 20000                  | 8700                              | 8700  | 0.50                           |
| 30000                  | 13000                             | 13000 | 6.25                           |

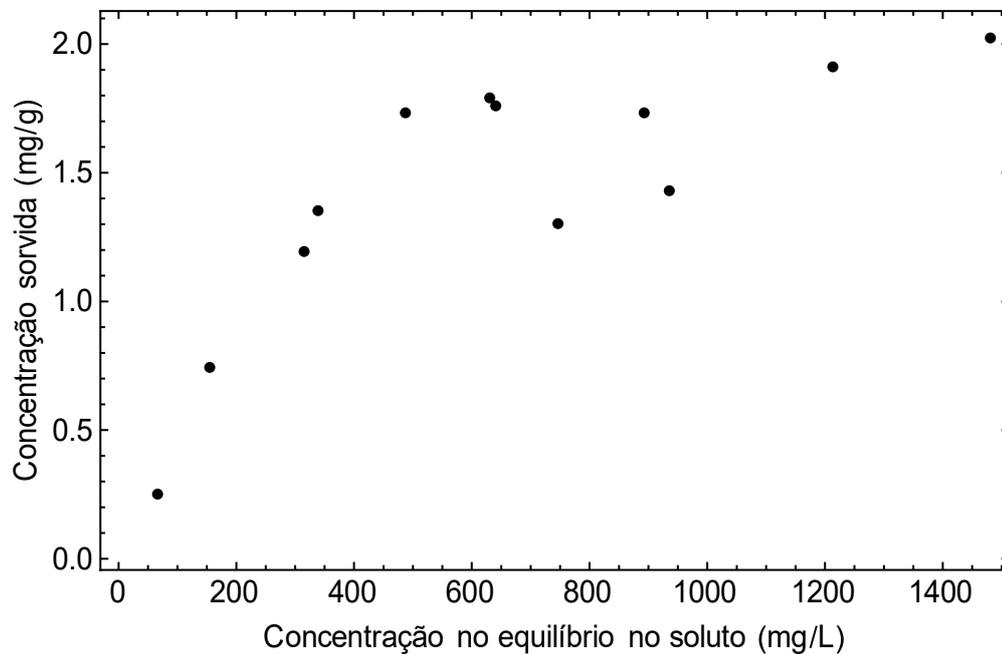
Figura 2.2 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $\text{Na}^+$ 

- $\text{NH}_4\text{Cl}$

Para os ensaios de sorção com a solução de cloreto de amônio foram utilizadas, a princípio, concentrações baixas de: 200, 500, 1000, 1500, 2000 mg/l; isso considerando a concentração de 500 mg/l dessa monossolução utilizada no reservatório do ensaio de difusão e aproveitando a experiência com o potássio. No entanto, a máxima concentração de equilíbrio atingida para o amônio nos ensaios de sorção, em torno de 450 mg/l, ficou bastante distante do perfil no ensaio de difusão. Dessa forma, a autora expandiu a isoterma para: 2500, 3000, 4000 e 5000 mg/l (Tabela 2.3 e Figura 2.2). O melhor ajuste foi a isoterma de Langmuir.

Tabela 2.3 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $\text{NH}_4$ 

| Solução $\text{NH}_4^+$<br>(mg/l) | $\text{NH}_4^+$                   |        | Concentração Sorvida<br>(mg/g) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|--------------------------------|
|                                   | Concentração na Solução<br>(mg/l) |        |                                |
|                                   | $c_0$                             | $c$    |                                |
| 200                               | 67.6                              | 43     | 0.25                           |
| 500                               | 155.6                             | 81.9   | 0.74                           |
| 1000                              | 339.3                             | 204.6  | 1.35                           |
| 1000*                             | 316.4                             | 197.1  | 1.19                           |
| 1500                              | 487.4                             | 314.3  | 1.73                           |
| 2000                              | 641.2                             | 465.3  | 1.76                           |
| 2000*                             | 632.0                             | 452.6  | 1.79                           |
| 2500                              | 746.7                             | 616.4  | 1.30                           |
| 3000                              | 936.6                             | 793.3  | 1.43                           |
| 3000*                             | 894.3                             | 721.7  | 1.73                           |
| 4000                              | 1214.1                            | 1023.0 | 1.91                           |
| 5000                              | 1482.4                            | 1280.0 | 2.02                           |

Figura 2.3 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $\text{NH}_4$ 

- **Mistura**

No ensaio de difusão a solução de mistura utilizada foi de 6800, 2800 e 5000 mg/l para o cloreto de sódio, potássio e amônio respectivamente. Como o sódio ( $\text{Na}^+$ ) é o elemento de

maior concentração nessa mistura, ele foi o regulador da diluição. As concentrações utilizadas foram: 1000, 2000, 3000, 5000 e 6870 mg/l de NaCl.

A Tabela 2.4 apresenta o resumo do ensaio de sorção para mistura, excluindo o cloreto. Os gráficos das Figuras 2.3 e 2.4 ilustram os resultados do potássio e do amônio.

Tabela 2.4 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: mistura

| Na <sup>+</sup>      |        | Conc. Sorvida (mg/g) | K <sup>+</sup> |                      | Conc. Sorvida (mg/g) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |        | Conc. Sorvida (mg/g) |
|----------------------|--------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--------|----------------------|
| Conc. Solução (mg/l) | $c_0$  |                      | $c$            | Conc. Solução (mg/l) |                      | $c_0$                        | $c$    |                      |
| 2925.0               | 3075.0 | -1.50                | 1425.0         | 1250.0               | 1.75                 | 1658.3                       | 1541.0 | 1.17                 |
| 2220.0               | 2420.0 | -2.00                | 1040.0         | 920.0                | 1.20                 | 1196.7                       | 1140.3 | 0.56                 |
| 1430.0               | 1620.0 | -1.90                | 710.0          | 600.0                | 1.10                 | 871.8                        | 757.1  | 1.15                 |
| 695.0                | 1030.0 | -3.35                | 335.0          | 260.0                | 0.75                 | 412.9                        | 362.7  | 0.50                 |
| 356.7                | 630.0  | -2.73                | 166.7          | 136.7                | 0.30                 | 207.0                        | 148.8  | 0.58                 |

Figura 2.4 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: K<sup>+</sup> na mistura

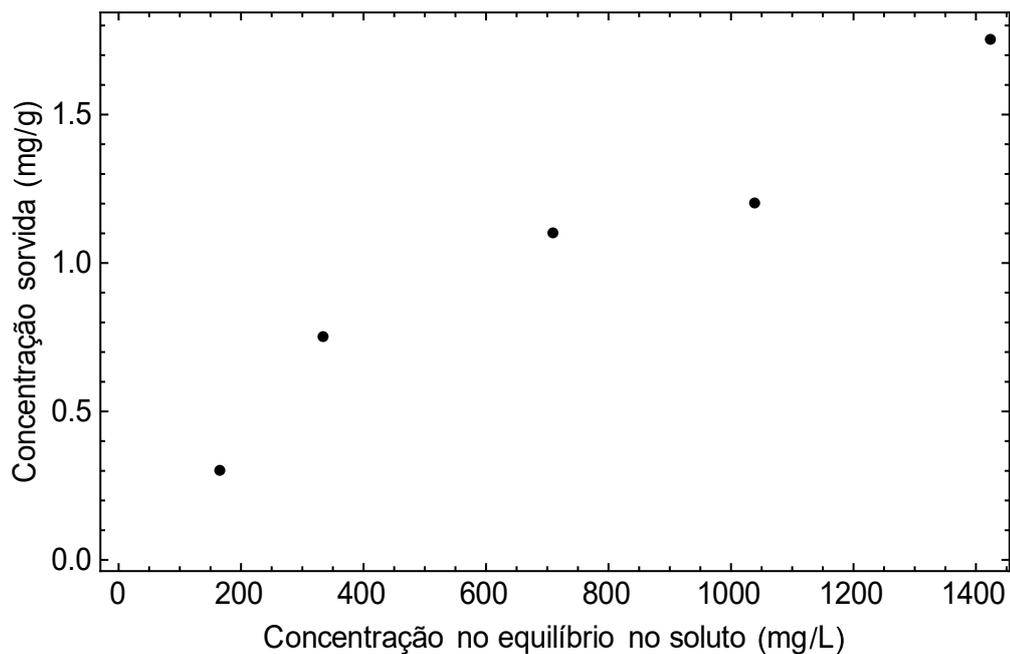
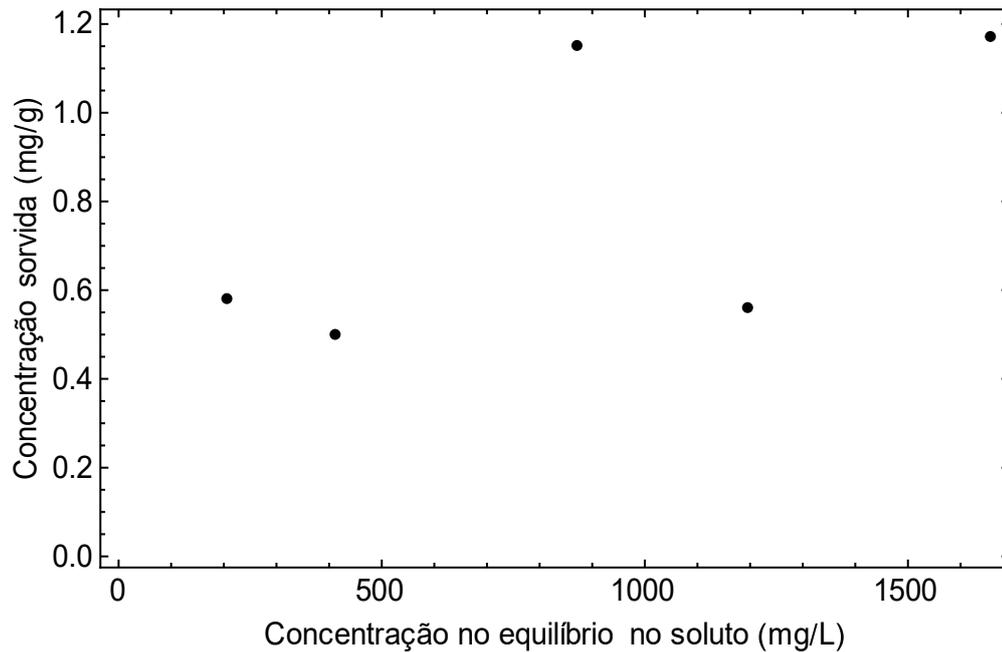


Figura 2.5 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote:  $\text{NH}_4^+$  na mistura



Assim como na monossolução, o sódio ( $\text{Na}^+$ ) apresentou dessorção e segundo a autora esse efeito está de acordo com o valor presente de sódio na condição inicial da amostra. Como na monossolução, esse íon foi desconsiderado.

Para o potássio, o nível de concentração dos perfis da difusão foi em torno de 600 mg/l, que de acordo com Ritter (1998) ficou bem inserido nos resultados medidos de concentração de equilíbrio desse íon no ensaio de sorção. Diferentemente da modelagem para solução KCl, o melhor ajuste para o potássio ( $\text{K}^+$ ) foi o modelo Freundlich, considerando a concentração de equilíbrio até 600 mg/L.

O amônio apresentou baixos valores de sorção estão de acordo, segundo Ritter (1998), com os perfis de concentração do ensaio de difusão, aproximadamente 600 mg/l. O amônio foi ajustado no modelo de Langmuir, o mesmo adotado para solução  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

- **Lixiviado**

De acordo com Ritter (1998) quando foi decidido realizar ensaio de equilíbrio em lote com o lixiviado, não havia mais amostra disponível do lixiviado nos ensaios de difusão. Uma nova amostra de lixiviado foi utilizada com pequenas diferenças da anterior, mas apontadas como não significativas para o ensaio.

As concentrações medidas foram 2525 e 1650 mg/l para o  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  respectivamente. Como o sódio havia sido indicado em outros resultados como pouco reativo, optou-se por diluir o lixiviado com base no potássio.

As concentrações utilizadas no ensaio para o lixiviado foram de: 500, 1000, 2000, 3000 e 4000 mg/l de KCl, uma vez que o sódio estava se apresentando pouco ativo.

A Tabela 2.5 apresenta o resumo do ensaio de sorção para lixiviado, sem o cloreto e o sódio. Os gráficos das Figura 2.5 e 2.6 ilustram esses resultados para o potássio e amônio.

Tabela 2.5 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado

| $\text{Na}^+$        |        | $\text{K}^+$         |                      |        | $\text{NH}_4^+$      |                      |        |      |
|----------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|------|
| Conc. Solução (mg/l) |        | Conc. Sorvida (mg/g) | Conc. Solução (mg/l) |        | Conc. Sorvida (mg/g) | Conc. Solução (mg/l) |        |      |
| $c_0$                | $c$    |                      | $c_0$                | $c$    |                      | $c_0$                | $c$    |      |
| 2775.0               | 3025.0 | -2.50                | 1600.0               | 1500.0 | -                    | 1632.2               | 1466.1 | 1.66 |
| 2275.0               | 2525.0 | -2.50                | 1350.0               | 1175.0 | 1.75                 | 1270.7               | 1177.2 | 0.94 |
| 1362.5               | 1612.5 | -2.50                | 825.0                | 687.5  | 1.38                 | 798.4                | 664.7  | 1.34 |
| 808.3                | 1058.3 | -2.50                | 483.3                | 383.3  | 1.00                 | 531.7                | 435.2  | 0.97 |
| 275.0                | 495.8  | -2.21                | 154.2                | 83.3   | 0.71                 | 168.0                | 91.2   | 0.77 |

Figura 2.6 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado  $\text{K}^+$

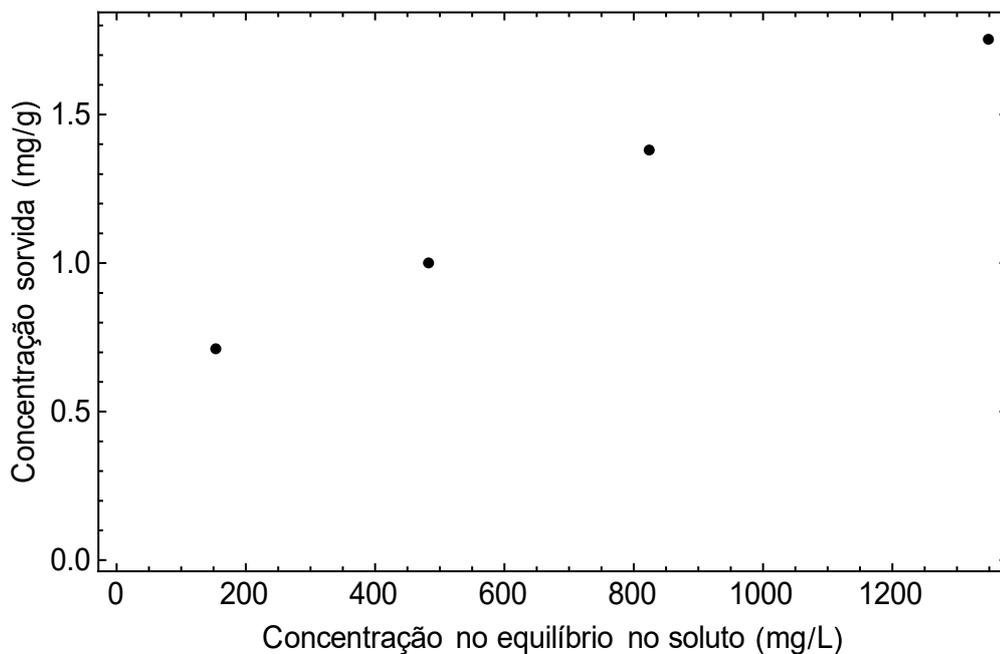
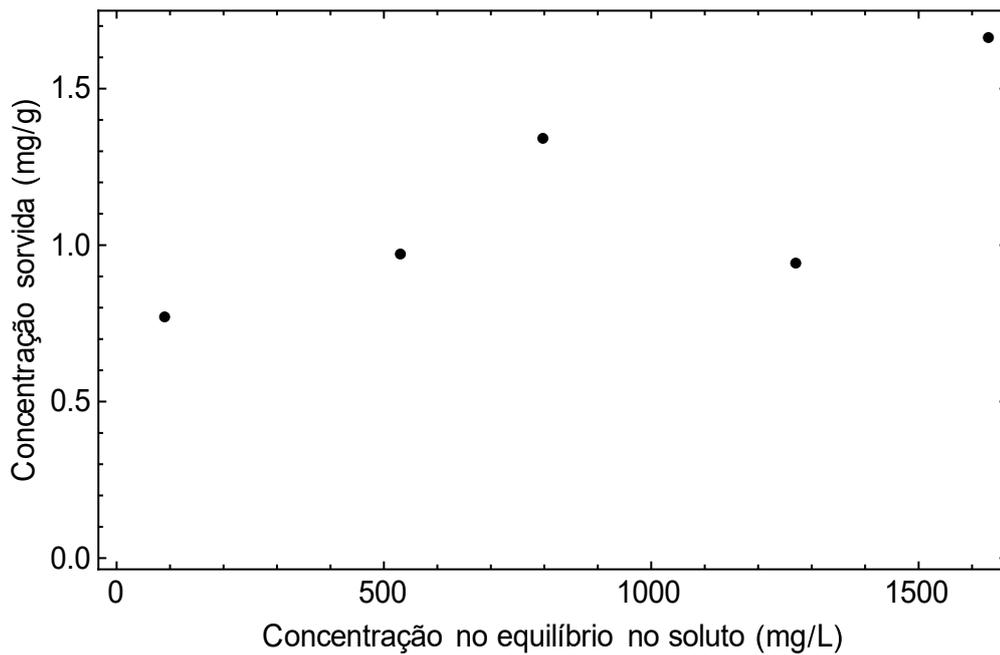


Figura 2.7 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: lixiviado  $\text{NH}_4^+$



Vale destacar que neste ensaio não foi determinada a concentração do cloreto. De toda forma, esse íon já havia sido indicado como não reativo, o que não afetou o ensaio.

O sódio apresentou mesma tendência de dessorção da mistura e monossolução.

Segundo Ritter (1998), os resultados de equilíbrio da isoterma ficaram bem ajustados aos perfis de concentração do ensaio de difusão, em torno de 700 mg/l. O potássio foi melhor ajustado no modelo de Freundlich, mas também foi possível determinar a isoterma linear.

O amônio foi ajustado no modelo de isoterma de Langmuir. O nível de concentração atingido nos perfis de difusão foi próximo a 400 mg/l, o que é compatível com os baixos resultados de sorção obtidos na isoterma.

A Tabela 2.6 resume os parâmetros de sorção utilizados para os ensaios realizados por Ritter (1998) para os íons de  $\text{K}^+$  (potássio) e  $\text{NH}_4^+$  (amônio), uma vez que o cloreto e a sódio não apresentaram comportamentos ativos.

Tabela 2.6 – Parâmetros de sorção utilizados por Ritter (1998)

| Ensaio          | Íon                          | Isotermas  |       |                 |                             |                               |                |
|-----------------|------------------------------|------------|-------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|
|                 |                              | Freundlich |       | Langmuir        |                             | Linear                        |                |
|                 |                              | $K_f$      | $m$   | $S_m$<br>(mg/g) | $b$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $K_d$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | R <sup>2</sup> |
| KCl             | K <sup>+</sup>               | 290.00     | 0.38  | 4.40*           | 4,5*                        | 8.4                           | 0.86           |
| NH <sub>4</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 51.3       | 0.55  | 2.18*           | 5.10*                       | 3.7                           | 0.93           |
| Mistura         | K <sup>+</sup>               | 11.8*      | 0.70  | -               | -                           | 1.3                           | 0.96           |
|                 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | -          | -     | 1.06*           | 3.69*                       | -                             | -              |
| Lixiviado       | K <sup>+</sup>               | 155.0*     | 0.33* | 2.10            | 3.60                        | 1.7                           | 0.91           |
|                 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 1.45*      | 6.20* | -               | -                           | -                             | -              |

\*Valores adotados no POLLUTE

### 2.1.1.2. Ensaio de difusão

Assim como para o ensaio de sorção, os ensaios de difusão utilizaram monossoluções de NaCl, KCl e NH<sub>4</sub>Cl, mistura contendo esses três elementos e lixiviado do aterro de Gramacho.

Através do POLLUTE foi realizada a análise do par mais adequado entre o valor de Coeficiente de Difusão ( $D_e$ ) e valor de sorção, para melhor aproximação do perfil medido no solo em profundidade nos experimentos realizados em laboratório.

De um modo geral, Ritter (1998) adotou parâmetros de sorção nulos ( $K_d = 0$ ) para o sódio (Na<sup>+</sup>), os parâmetros fornecidos pelo modelo de Langmuir para o potássio (K<sup>+</sup>) e amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e o modelo de Freundlich para os ensaios com a mistura e lixiviado.

A seguir são apresentadas as Tabelas 2.7 a 2.11 e os gráficos das Figuras 2.7 a 2.16, os quais sintetizam os dados iniciais e os resultados das análises químicas do ensaio de difusão de Ritter. Nos gráficos das Figuras 2.7 a 2.16, o eixo das abscissas representa a profundidade do ensaio, e o eixo das ordenadas a concentração do reservatório ao longo da duração do ensaio e a concentração da solução intersticial do solo medida ao final do ensaio.

- KCl

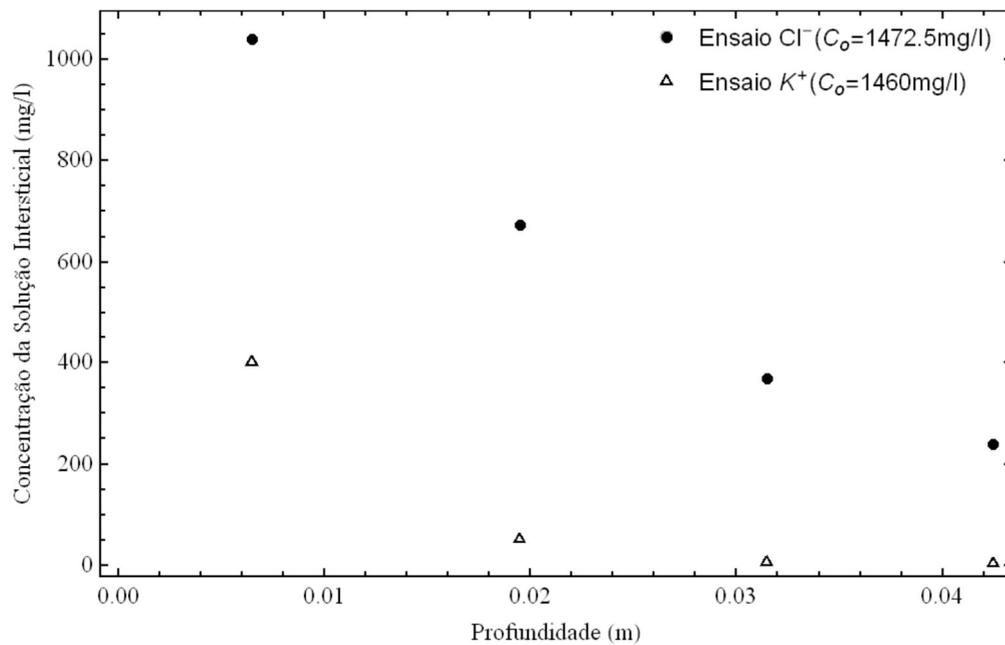
Tabela 2.7 – Dados iniciais do ensaio de difusão do KCl

| Índices Físicos |                                  |          |          |
|-----------------|----------------------------------|----------|----------|
| h<br>(m)        | $\rho_d$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | n<br>(%) | w<br>(%) |
| 0.048           | 0.79                             | 70       | 83.3     |

Tabela 2.8 – Análises químicas do ensaio de difusão do KCL

| CL <sup>-</sup> (c <sub>0</sub> = 1472,5 mg/l) |   |                                  |        |  |  |
|--|---|----------------------------------|--------|--|--|
| Ensaio   | t (dias)                                      | C <sub>reservatório</sub> (mg/l) | x (m)  | C <sub>solução intersticial</sub> (mg/l) |  |
| KCl (3 dias)                                   | 0   | 1472.5                           | 0.0065 | 1039.4                                   |  |
|  | 1.02  | 1385.9                           | 0.0195 | 671.3                                    |  |
|  | 2.01  | 1342.6                           | 0.0315 | 368.1                                    |  |
|  | 2.96  | 1299.3                           | 0.0425 | 238.2                                    |  |
|  | K <sup>+</sup> (c <sub>0</sub> = 1460,0 mg/l) |                                  |        |  |  |
|  | t (dias)                                      | C <sub>reservatório</sub> (mg/l) | x (cm) | C <sub>solução intersticial</sub> (mg/l) |  |
|  | 0   | 1460                             | 0.0065 | 400                                      |  |
|  | 1.02  | 1140                             | 0.0195 | 50                                       |  |
|  | 2.01  | 1020                             | 0.0315 | 5.3                                      |  |
|  | 2.96  | 940                              | 0.0425 | 2.5                                      |  |

Figura 2.8 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias  
– KCL



- NaCl

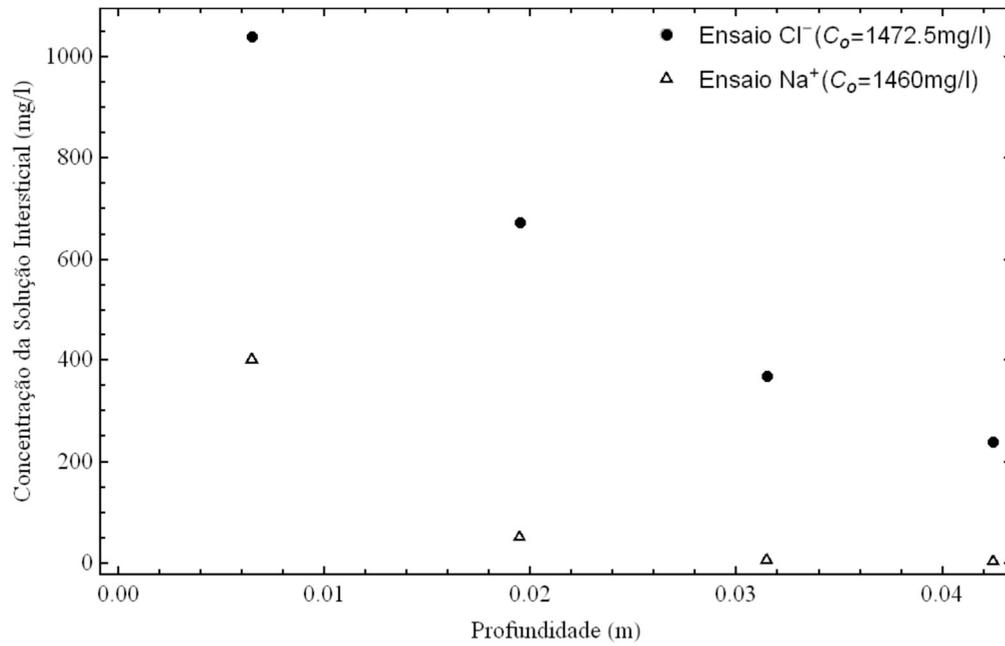
Tabela 2.9 – Dados iniciais do ensaio de difusão do NaCl

| Índices Físicos        |   |                        |                        |
|------------------------|---|------------------------|------------------------|
| <b>h</b><br><b>(m)</b> | <b><math>\rho_d</math></b><br><b>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>n</b><br><b>(%)</b> | <b>w</b><br><b>(%)</b> |
| 0.0497                 | 0.78  | 70                     | 87.57                  |

Tabela 2.10 – Análises químicas do ensaio de difusão do NaCl

| Ensaio |  | Na <sup>+</sup> (c <sub>0</sub> = 2675.0 mg/l)   |                        |  |
|--------|--|--|------------------------|--|
| NaCl   | <b>t</b><br><b>(dias)</b>                      | <b>C<sub>reservatório</sub></b><br><b>(mg/l)</b> | <b>X</b><br><b>(m)</b> | <b>C<sub>solução intersticial</sub></b><br><b>(mg/l)</b> |
|        | 0  | 2675   | 0.0065                 | 1860   |
|        | 1.1  | 2575   | 0.0195                 | 1070   |
|        | 2.08   | 2475   | 0.0315                 | 705  |
|        | 2.99   | 2425   | 0.0433                 | 495  |
|        | Cl <sup>-</sup> (c <sub>0</sub> = 3984.5 mg/l) |  |                        |  |
|        | <b>t</b><br><b>(dias)</b>                      | <b>C<sub>reservatório</sub></b><br><b>(mg/l)</b> | <b>X</b><br><b>(m)</b> | <b>C<sub>solução intersticial</sub></b><br><b>(mg/l)</b> |
|        | 0  | 3984.5   | 0.0065                 | 2685.2   |
|        | 1.1  | 3811.3   | 0.0195                 | 1342.6   |
|        | 2.08   | 3724.7   | 0.0315                 | 736.3  |
|        | 2.99   | 3551.4   | 0.0433                 | 433.1  |

Figura 2.9 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias  
– NaCl



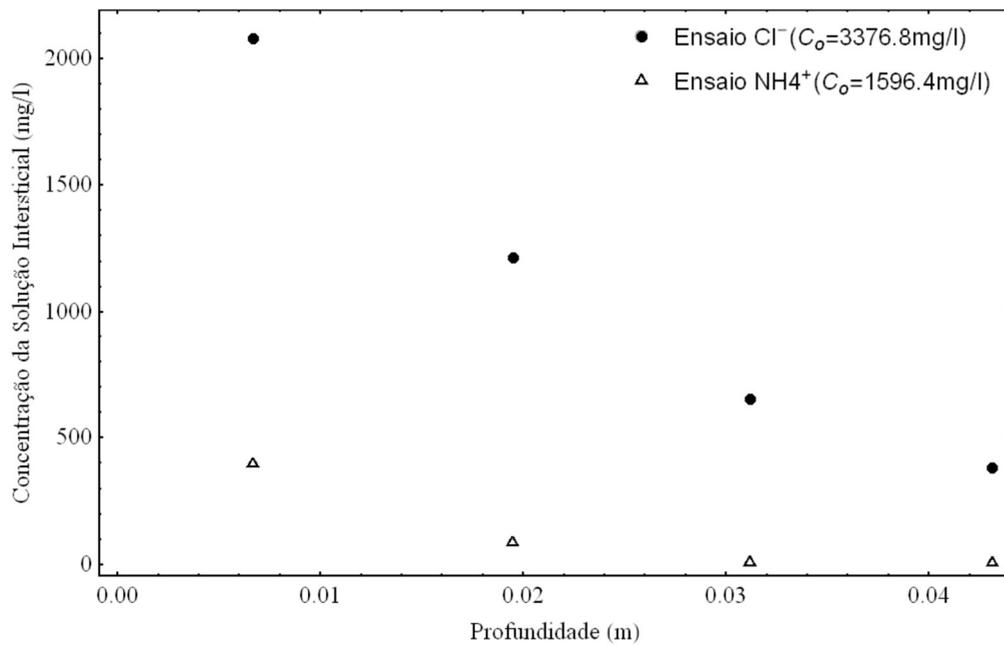
- **NH<sub>4</sub>Cl**

Tabela 2.11 – Dados iniciais do ensaio de difusão do NH<sub>4</sub>Cl

| Índices Físicos        |   |                        |                        |
|------------------------|---|------------------------|------------------------|
| <b>h</b><br><b>(m)</b> | <b>ρ<sub>a</sub></b><br><b>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>n</b><br><b>(%)</b> | <b>w</b><br><b>(%)</b> |
| 0.0495                 | 0.77  | 71                     | 87.71                  |

Tabela 2.12 – Análises químicas do ensaio de difusão do  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 

| Ensaio                 |          | $\text{NH}_4^+$ ( $c_0 = 1596.4 \text{ mg/l}$ ) |         |  |
|------------------------|----------|---|---------|--|
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ | t (dias) | $C_{\text{reservatório}}$ (mg/l)                | X (m)   | $C_{\text{solução intersticial}}$ (mg/l) |
|                        | 0        | 1596.4  | 0.0067  | 395.3                                    |
|                        | 1.01     | 1446.6  | 0.0195  | 85.48                                    |
|                        | -        |   | 0.0312  | 7.52                                     |
|                        | 2.99     | 1361.9  | 0.04315 | 4.39                                     |
|                        |          | $\text{Cl}^-$ ( $c_0 = 3376.8 \text{ mg/l}$ )   |         |  |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ | t (dias) | $C_{\text{reservatório}}$ (mg/l)                | X (m)   | $C_{\text{solução intersticial}}$ (mg/l) |
|                        | 0        | 3376.8  | 0.0067  | 2078                                     |
|                        | 1.01     | 3117  | 0.0195  | 1212.2                                   |
|                        | -        |   | 0.0312  | 649.4                                    |
|                        | 2.99     | 2857.3  | 0.04315 | 381                                      |

Figura 2.10 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 

- **Mistura**

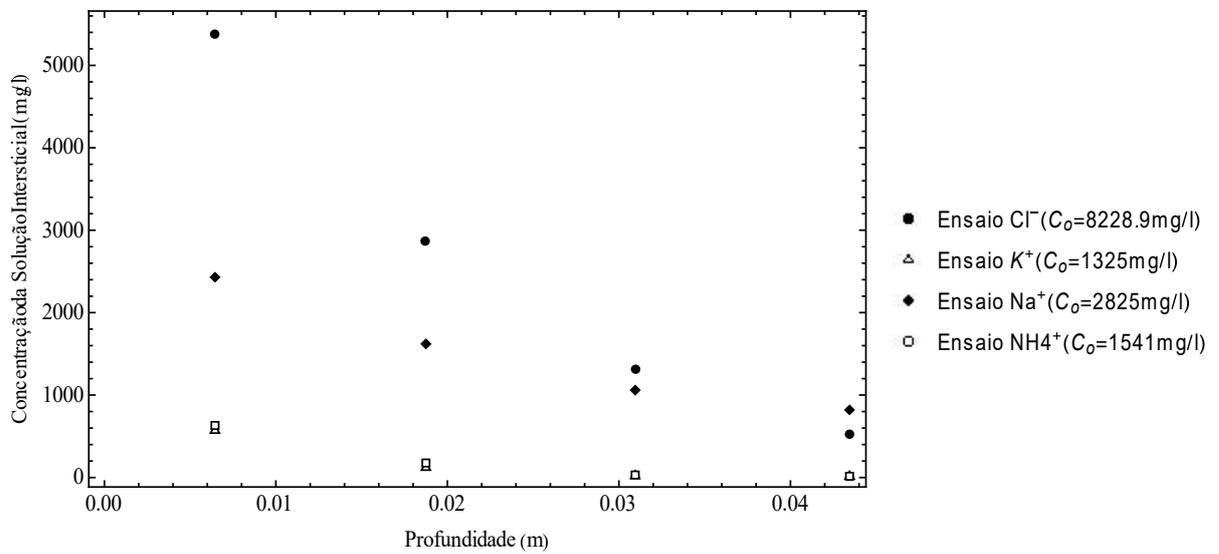
Tabela 2.13 – Dados iniciais do ensaio de difusão da mistura

| <b>Índices Físicos</b> |   |                  |                  |
|------------------------|---|------------------|------------------|
| <b>h<br/>(cm)</b>      | <b><math>\rho_d</math><br/>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>n<br/>(%)</b> | <b>w<br/>(%)</b> |
| 0.0496                 | 0.75  | 72               | 94.48            |

Tabela 2.14 – Análises químicas do ensaio de difusão da mistura

| <b>Mistura</b>  |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|
| <b>K<sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 1325 mg/l)</b>              |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 0.99   | 1.97   | 2.99   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                        | 1325   | 1100   | 1040   | 980    |
| <b>x (m)</b>  | 0.0065 | 0.0188 | 0.031  | 0.0435 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                | 560    | 110    | 9.5    | 2.8    |
| <b>Cl<sup>-</sup> (c<sub>0</sub> = 8228.9 mg/l)</b>           |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 0.99   | 1.97   | 2.99   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                        | 8228.9 | 7622.6 | 7276.1 | 6929.6 |
| <b>x (m)</b>  | 0.0065 | 0.0188 | 0.031  | 0.0435 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                | 5370.4 | 2858.5 | 1299.3 | 519.7  |
| <b>Na<sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 2825 mg/l)</b>             |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 0.99   | 1.97   | 2.99   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                        | 2825   | 2825   | 2740   | 2740   |
| <b>x (m)</b>  | 0.0065 | 0.0188 | 0.031  | 0.0435 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                | 2420   | 1610   | 1050   | 810    |
| <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 1541 mg/l)</b> |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 0.99   | 1.97   | 2.99   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                        | 1541   | 1290.5 | 1120.8 | 1062.2 |
| <b>x (m)</b>  | 0.0065 | 0.0188 | 0.031  | 0.0435 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                | 621.3  | 166.02 | 19.88  | 4.66   |

Figura 2.11 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias –  
Mistura



- **Lixiviado**

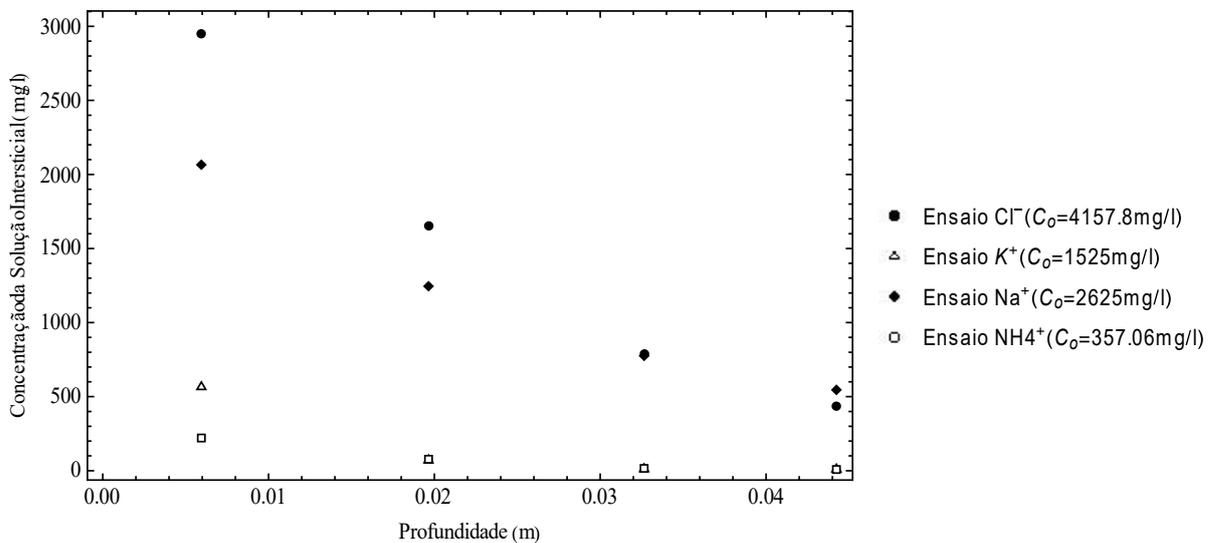
Tabela 2.15 – Dados iniciais do ensaio de difusão do lixiviado

| Índices Físicos        |   |                        |                        |
|------------------------|---|------------------------|------------------------|
| <b>h</b><br><b>(m)</b> | <b>ρ<sub>a</sub></b><br><b>(g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>n</b><br><b>(%)</b> | <b>w</b><br><b>(%)</b> |
| 0.0502                 | 0.79  | 70                     | 86.02                  |

Tabela 2.16 – Análises químicas do ensaio de difusão do lixiviado

| <b>Lixiviado</b>  |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|
| <b>K<sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 1525 mg/l)</b>                |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 1.06   | 2.01   | 3.07   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                          | 1525   | 1225   | 1150   | 1050   |
| <b>x (m)</b>  | 0.006  | 0.0197 | 0.0327 | 0.0442 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                  | 560    | 65     | 5.7    | 3.7    |
| <b>Cl<sup>-</sup> (c<sub>0</sub> = 4157.8 mg/l)</b>             |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 1.06   | 2.01   | 3.07   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                          | 4157.8 | 39984  | 3811.3 | 3811.3 |
| <b>x (m)</b>  | 0.006  | 0.0197 | 0.0327 | 0.0442 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                  | 2945.1 | 1645.8 | 779.6  | 433.1  |
| <b>Na<sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 2625 mg/l)</b>               |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 1.06   | 2.01   | 3.07   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                          | 2625   | 2575   | 2525   | 2475   |
| <b>x (m)</b>  | 0.006  | 0.0197 | 0.0327 | 0.0442 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                  | 2060   | 1240   | 770    | 540    |
| <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (c<sub>0</sub> = 357.06 mg/l)</b> |        |        |        |        |
| <b>t (dias)</b>   | 0      | 1.06   | 2.01   | 3.07   |
| <b>C<sub>reservatório</sub> (mg/l)</b>                          | 357.06 | 260.65 | 251.53 | 363.58 |
| <b>x (m)</b>  | 0.006  | 0.0197 | 0.0327 | 0.0442 |
| <b>C<sub>solução intersticial</sub> (mg/l)</b>                  | 215.07 | 71.93  | 9.97   | 2.77   |

Figura 2.12 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias –  
Lixiviado



## 2.2. Métodos

Para promover a comparação entre as duas soluções, bem como analisar a viabilidade do uso da nova solução-CCE (camada Contaminada Equivalente), os ensaios já realizados e os resultados disponíveis da tese de Ritter (1998) foram utilizados para promover os ajustes na solução analítica da CCE e para se comparar com os ajustes obtidos pela autora da tese (Ritter, 1998) com a solução do POLLUTE.

### 2.2.1. Implementação da solução da camada contaminante equivalente

A solução da Camada Contaminada Equivalente foi implementada na versão 10.2 do software Wolfram Mathematica® onde foram inseridos os dados de evolução da concentração do reservatório ao longo do tempo e da concentração dos contaminantes ao longo do espaço (profundidade), em análises realizadas separadamente.

O Wolfram Mathematica® é um software de computação técnica capaz de trabalhar com redes neurais, aprendizagem automática, processamento de imagens, geometria, ciência de dados, visualização, e muito mais. A linguagem do software é baseada em códigos simbólicos,

computação matemática, manipulação algébrica, teoria dos números, análise de dados, computação de gráficos, entre outros. O software foi projetado com algoritmos robustos e eficientes que permitem lidar com problemas de grande escala, com paralelismo, super-funções, meta-algoritmos; além de fornecer um ambiente automatizado.

Os ajustes foram realizados utilizando a função “NonlinearModelFit” que promove um ajuste não linear de uma equação a determinados dados a partir da definição dos parâmetros a serem ajustados em sucessivos valores da variável explicativa. No caso da variação de concentração no reservatório, é o tempo ( $t$ ), e concentração no solo, a profundidade ( $x$ ).

Os dados de evolução da concentração de contaminante foram inseridos permitindo a determinação do coeficiente de difusão em meios porosos da pluma de contaminação ( $D_p^*$ ) e da espessura de solo equivalente à solução contaminante ( $b$ ).

#### 2.2.1.1. Obtenção dos parâmetros da CCE

A solução da camada contaminada equivalente, Equação (1.33), é utilizada para a obtenção dos parâmetros  $D_p^*$  (Coeficiente de Difusão na pluma) e  $b$  (camada equivalente) no software. A partir dela é possível obter, a partir dos *inputs* de concentrações obtidas na célula de difusão, um gráfico de concentração de solutos no tempo e no espaço.

#### 2.2.1.2. Implementação do calibrador tridimensional no Mathematica

Para definição correta dos parâmetros  $D_p^*$  (Coeficiente de Difusão na pluma) e  $b$  (camada equivalente), esta dissertação colabora com o desenvolvimento de um calibrador tridimensional dos parâmetros de ajuste. Desta forma, os ajustes são realizados no espaço e no tempo, ao mesmo tempo impedindo a obtenção de parâmetros que se ajustam apenas a uma das escalas individualmente.

#### 2.2.1.3. Comparação CCE e POLLUTE

A solução da Camada Contaminada Equivalente (CCE) foi desenvolvida integralmente por Paz (2015) e implementada no software *Wolfram Mathematica*. Essa solução permite controle e acompanhamento de todas as etapas do processamento do modelo proposto.

Diferente do POLLUTE, a solução CCE é capaz de realizar o ajuste do modelo aos dados experimentais, no espaço e no tempo, simultaneamente. O produto final dessa modelagem é um gráfico 3D apresentado, como exemplo, nas Figuras 2.12 a 2.15, para os dados referentes à mistura (Ritter, 1998). Desta forma, não se tem apenas uma curva que se ajusta ao longo do espaço, ou ao longo do tempo, mas sim, uma superfície 3D. Este método garante uma melhor interpretação dos ensaios realizados em laboratório.

Figura 2.13 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $\text{Cl}^-$  na mistura ao longo do tempo e da profundidade

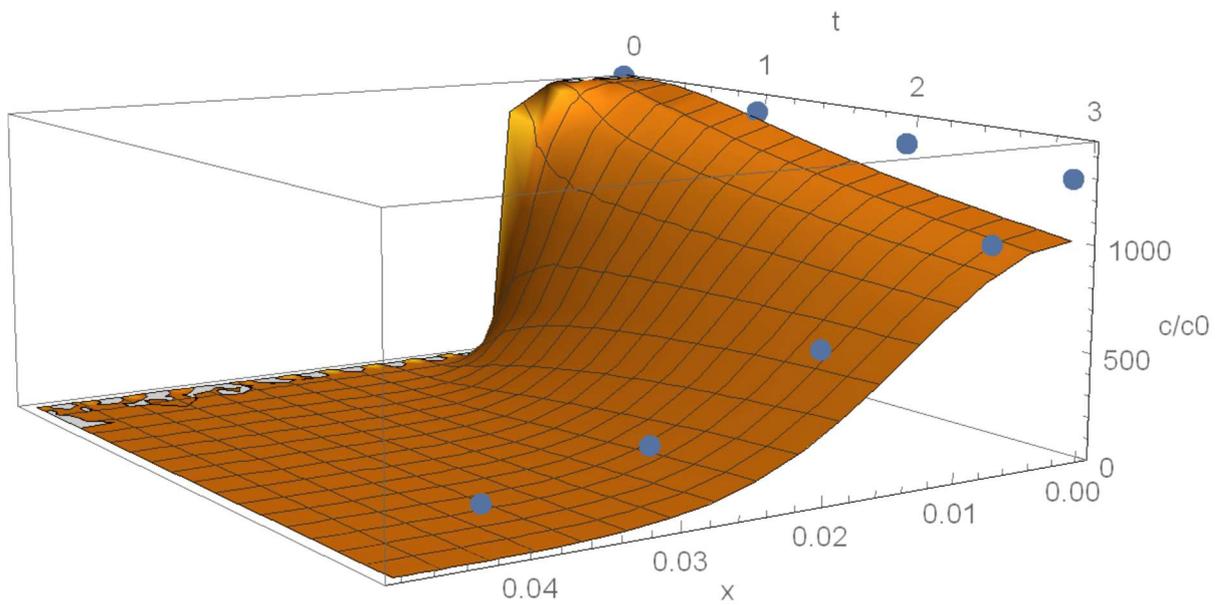


Figura 2.14 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $K^+$  na mistura ao longo do tempo e da profundidade

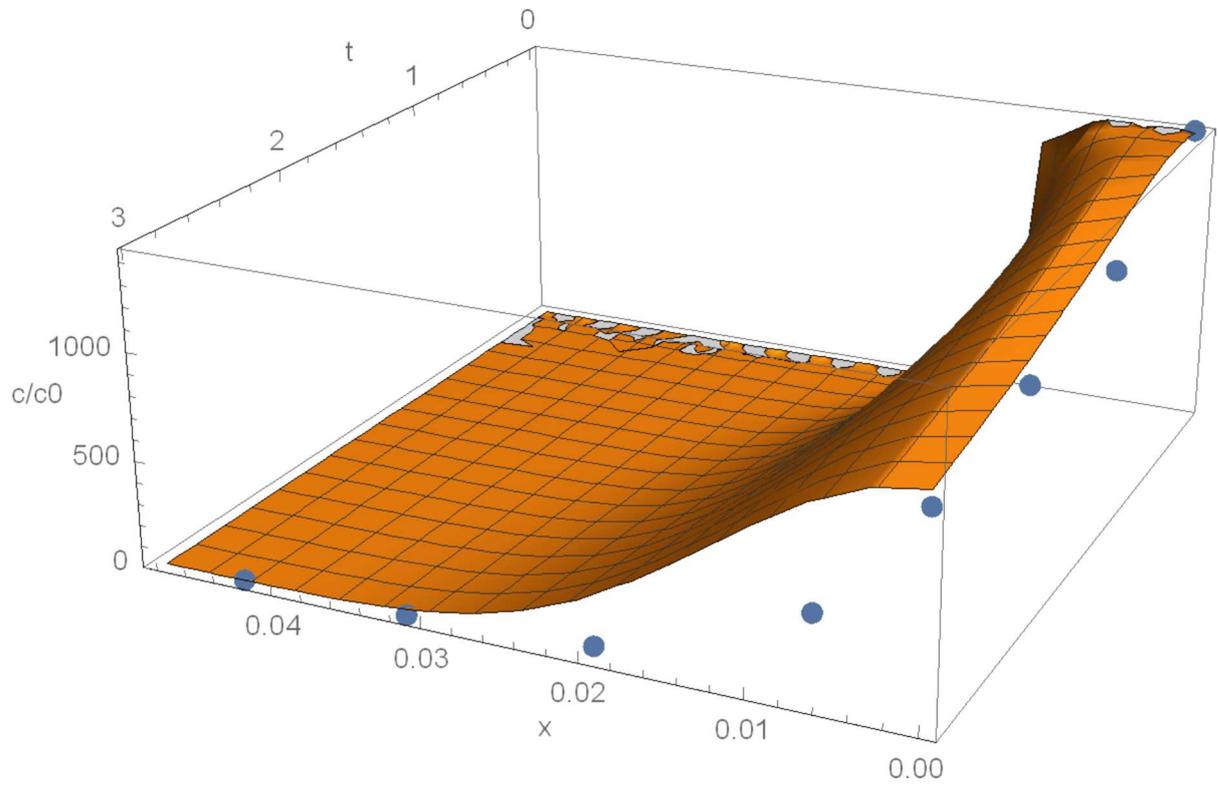


Figura 2.15 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $\text{Na}^+$  na mistura ao longo do tempo e da profundidade

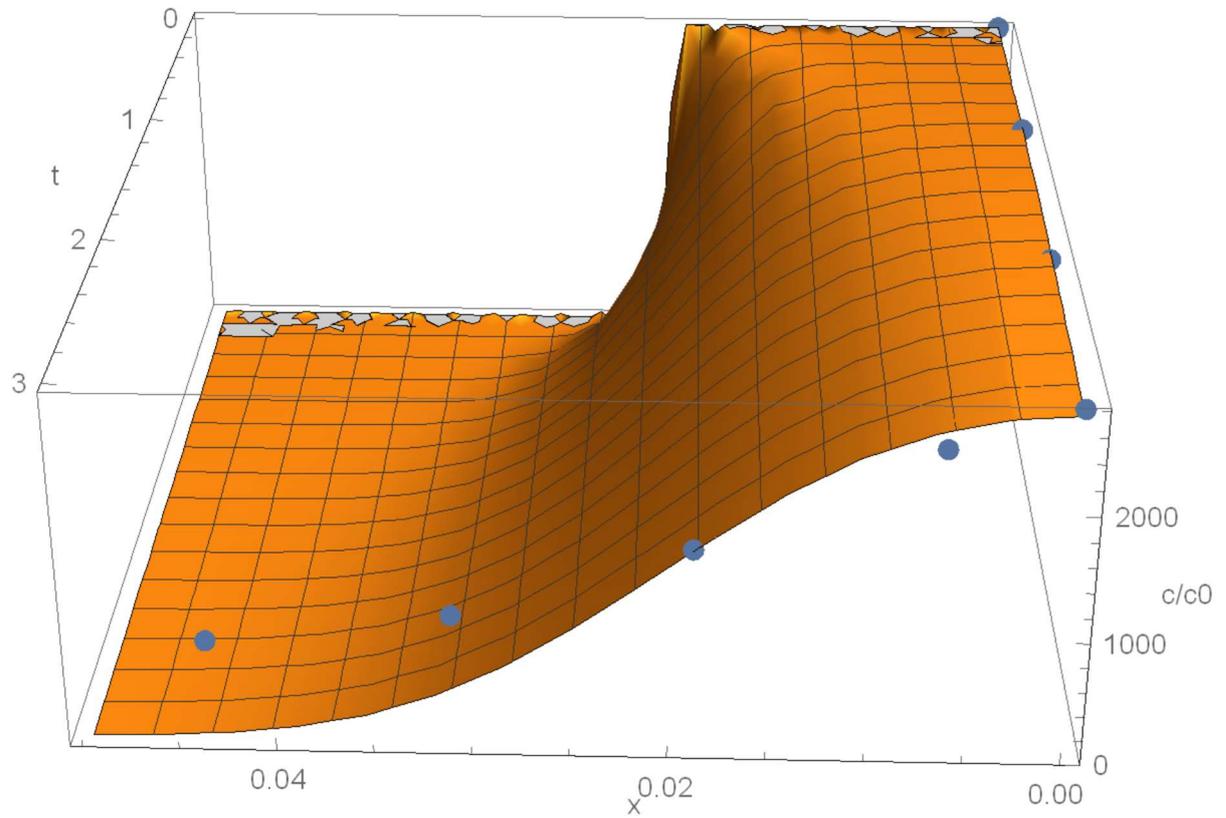
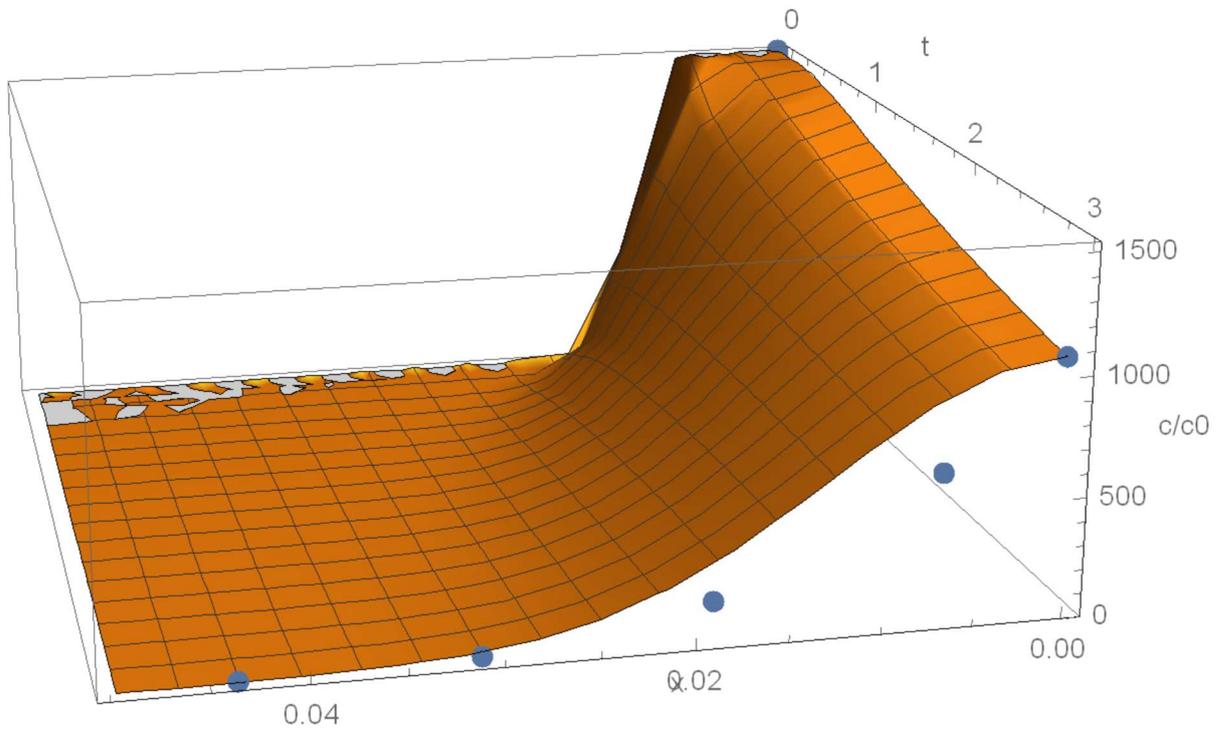


Figura 2.16 – Ajuste 3D da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $\text{NH}_4^+$  na mistura ao longo do tempo e da profundidade



### 3. RESULTADOS

A partir dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote e difusão de Ritter (1998), foi possível verificar a aplicabilidade da solução de CCE (Paz, 2015). A Eq. (2.16) definida para essa solução determina o transporte difusivo de contaminantes unidimensional, já com o fator de retardamento, efeito do processo químico de sorção; e descreve a concentração do soluto no reservatório e na solução intersticial do solo em qualquer tempo e profundidade.

Como descrito no Capítulo 2, para os ensaios realizados por Ritter (1998) foram utilizadas monossoluções de KCl, NaCl e NH<sub>4</sub>Cl, íons encontrados no lixiviado do Aterro Sanitário de Gramacho; além de ensaios com uma mistura contendo esses íons e com o próprio lixiviado.

A seguir são apresentadas as análises mais detalhadas dos resultados de ajustes obtidos para cada uma das soluções consideradas por Ritter (1998).

#### 3.1. Isotermas

Para os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote, onde se determinou a concentração sorvida de cada íon na amostra de solo, a solução da CCE adotou os parâmetros da Isoterma de Freundlich e o método de Rao (1974). Foram obtidos ajustes satisfatórios, com altos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), conforme indicado na Tabela 3.1.

O método da secante proposto por Rao (1974) transforma uma isoterma não linear em uma isoterma linear. Esta metodologia assume um único valor de  $K_d$  sobre o intervalo de concentrações de interesse. Isto nos permite usar as diversas soluções analíticas existentes para equação de transporte de contaminantes que considerem isotermas lineares (Brusseau et al., 1989).

O coeficiente de distribuição linearizado,  $K_L$ , proposto por Rao (1974) é dado por:

$$K_L = K_f c_0^{m-1} \quad (3.1)$$

onde,

$c_0$  a concentração inicial do reservatório.

Os valores de  $K_f$  e  $m$  são determinados através da calibração dos dados experimentais da isoterma de sorção (Ensaio Batch), mediante a utilização do modelo de Freundlich.

Assim substituindo a Eq. (3.1) na Eq. (1.15), tem-se o fator de retardo linearizado, e é dado por:

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{\theta_w} K_L \quad (3.2)$$

Tabela 3.1 – Parâmetros adotados para os ajustes dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote de Ritter (1998)

| Ensaio             | Íon                          | Solução CCE |      |        |
|--------------------|------------------------------|-------------|------|--------|
|                    |                              | Freundlich  |      |        |
|                    |                              | $K_f$       | $m$  | $R^2$  |
| KCl                | K <sup>+</sup>               | 0.142       | 0.44 | 0.9712 |
| NH <sub>4</sub> Cl | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.125       | 0.38 | 0.9755 |
| NaCl               | Na <sup>+</sup>              | ---         | ---  | ---    |
| Mistura            | K <sup>+</sup>               | 0.012       | 0.68 | 0.9913 |
|                    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.083       | 0.34 | 0.9221 |
| Lixiviado          | K <sup>+</sup>               | 0.066       | 0.45 | 0.9981 |
|                    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.252       | 0.23 | 0.9639 |

Pode-se observar que os ajustes para os ensaios das monossoluções apresentaram os coeficientes de determinação mais baixos que os verificados para a mistura e lixiviado. Esses ajustes também podem ser analisados nos gráficos apresentados para cada ensaio.

- **KCl**

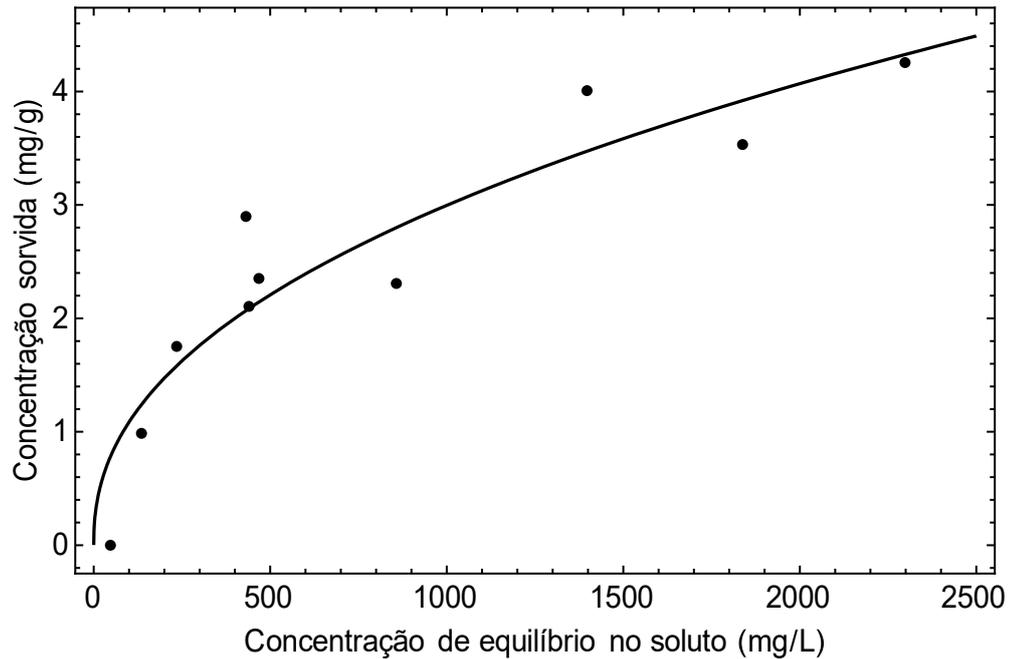
Para este ensaio o ajuste foi realizado somente para o potássio (K<sup>+</sup>) uma vez que o cloreto é um íon não reativo, isto é, não é adsorvido.

A partir do gráfico da Figura 3.1 pode-se observar que os melhores ajustes ocorreram nas concentrações até 400 mg/l de solução. Depois disso, nas concentrações intermediárias, o modelo não representa tão satisfatoriamente os resultados obtidos em laboratório. O ajuste volta a se aproximar dos resultados na concentração final do ensaio de 2300 mg/l.

Algumas diluições da monossolução foram utilizadas mais de uma vez durante o ensaio realizado por Ritter, como por exemplo, 1000 mg/l, com concentrações iniciais de soluto distintas.

De toda forma, o coeficiente de determinação do ajuste pela solução da CE foi de 0.97.

Figura 3.1 – Isoterma de Freundlich para o  $K^+$



- **$NH_4Cl$**

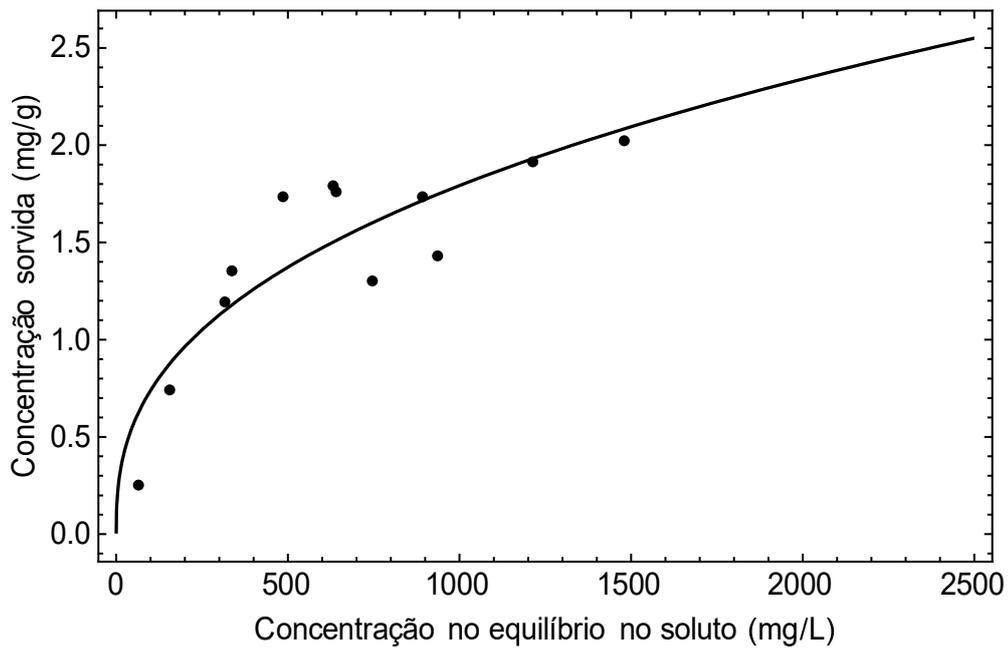
Como no ensaio anterior, o cloreto não foi ajustado por ser um íon não reativo.

Os melhores ajustes também ocorreram para as concentrações mais baixas de  $NH_4^+$ , de até 300 mg/l. Depois a curva se afasta dos resultados e os melhores ajustes são observados novamente nas concentrações a partir 900 mg/l (Figura 3.2).

Foram realizados ensaios duplicados para algumas diluições de  $NH_4Cl$ , por exemplo, as diluições de 1000, 2000 e 3000 mg/l com concentrações iniciais de soluto distintas.

Embora o ajuste não tenha apresentado bons resultados para as concentrações intermediárias, o coeficiente de determinação foi de 0.9755.

Figura 3.2 – Isoterma de Freundlich para o  $\text{NH}_4^+$



- **Ensaio do NaCl**

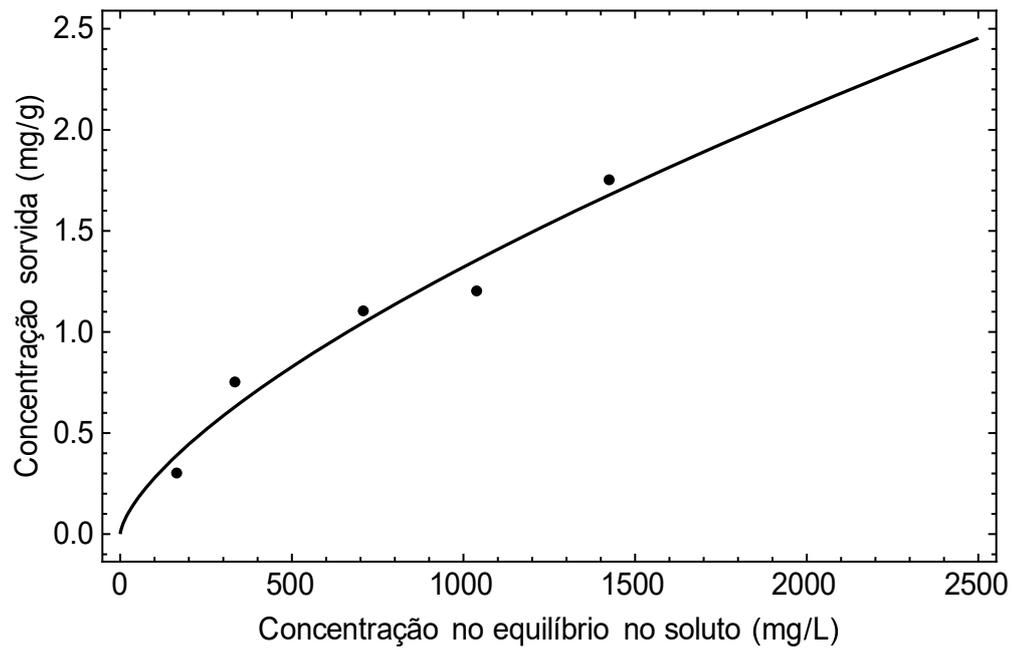
Conforme descrito no Capítulo 2, no preparo do solo para os ensaios foi utilizada uma certa concentração de sódio ( $\text{Na}^+$ ), o que pode estar relacionada com a dessorção observada no ensaio de equilíbrio em lote. Além disso, ao analisar o gráfico da Figura 2.2, observa-se que a sorção foi praticamente nula para a maioria das concentrações utilizadas. Desta forma, não foi realizado o ajuste.

- **Ensaio da mistura**

- Mistura  $\text{K}^+$

Ritter (1998) apresentou resultados do “*batch test*” (ensaio de equilíbrio em lote) apenas para o potássio ( $\text{K}^+$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), a autora não considerou o sódio ( $\text{Na}^+$ ) pelo fato da dessorção e o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) por ser não reativo.

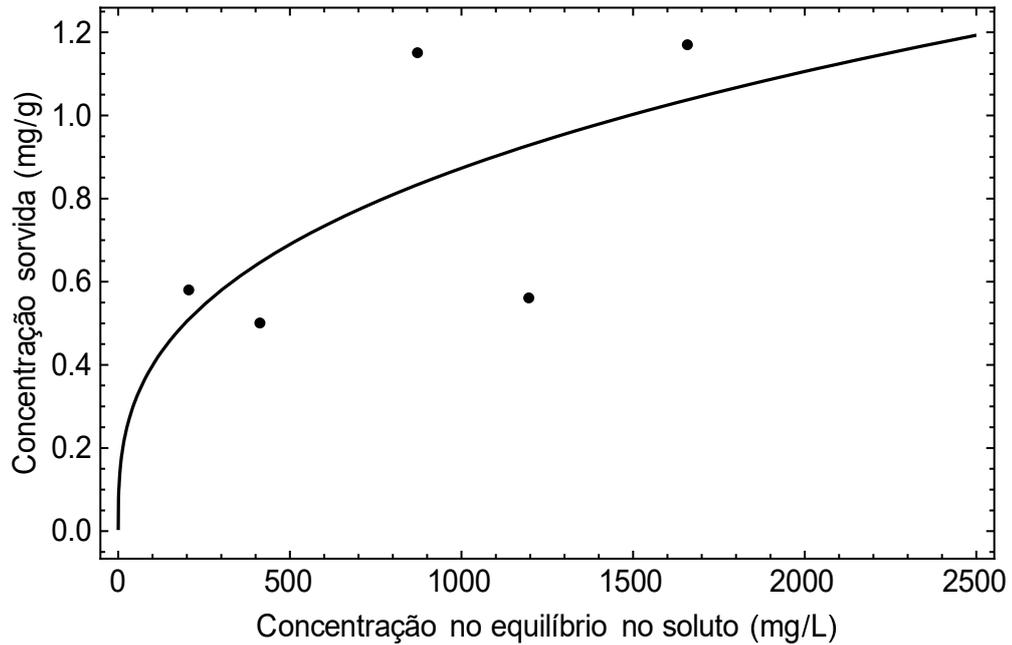
O ajuste pela isoterma de Freundlich apresentou os melhores resultados para o  $\text{K}^+$  dentre os ensaios realizados. O gráfico da Figura 3.3 apresenta o ajuste para o potássio. Conforme se pode observar o ajuste apresenta-se adequado para todos os resultados.

Figura 3.3 – Isotherma de Freundlich para a mistura: K<sup>+</sup>

○ Mistura NH<sub>4</sub>

Diferentemente do verificado para o potássio, o ajuste para amônio não descreveu bem os resultados, com as melhores determinações para as concentrações iniciais (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Isoterma de Freundlich para a mistura:  $\text{NH}_4^+$

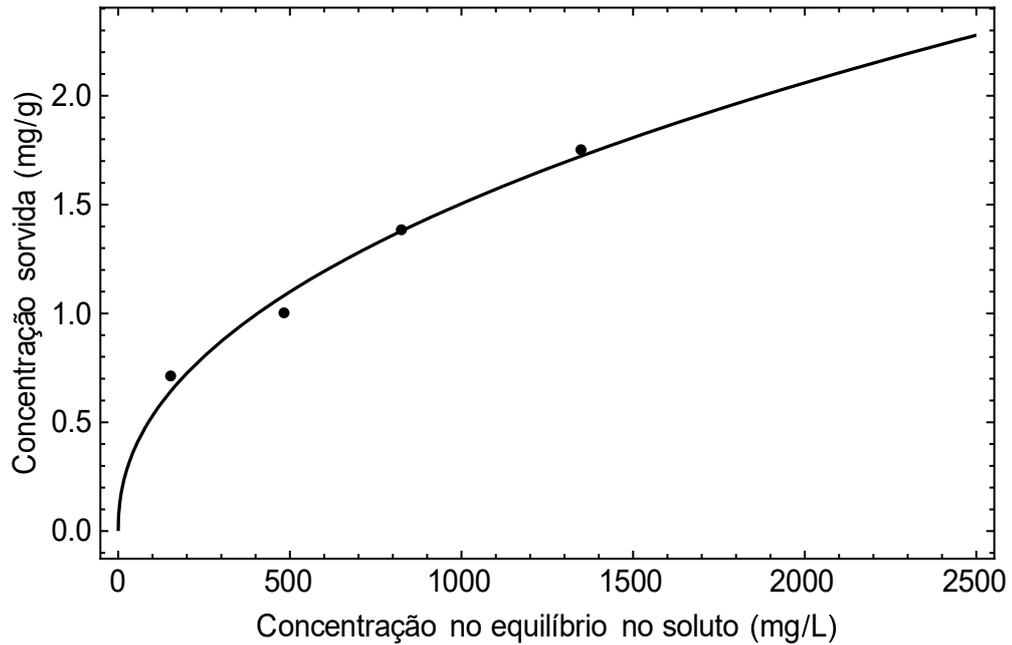


Em relação aos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para o ensaio da mistura, o ajuste do potássio apresentou o coeficiente de 0.99. Já o amônio, apresentou o segundo menor coeficiente dentre todos os ajustes realizados, de 0.9221.

- **Ensaio do lixiviado**

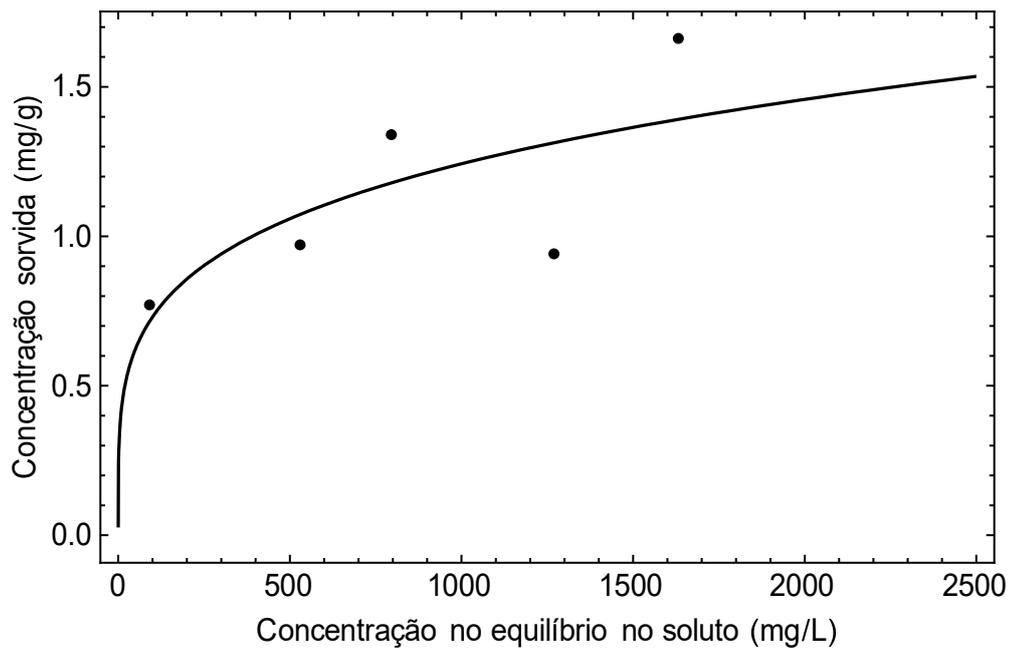
Novamente o ajuste para o potássio ( $\text{K}^+$ ) se mostrou bastante eficaz para a isoterma de Freundlich, com uma curva que descreveu objetivamente os experimentos em laboratório; conforme apresentado no gráfico da Figura 3.5. O coeficiente de determinação foi de 0.99, um dos mais altos dentre os ajustes realizados para os ensaios de Ritter (1998).

Figura 3.5 – Isoterma de Freundlich para o lixiviado:  $K^+$



O ajuste para o amônio indicou melhores resultados nas concentrações iniciais, de até 500 mg/L. Após essa concentração, o ajuste apresenta-se mais distante dos experimentos de Ritter para o lixiviado. Isso pode ser traduzido pelo coeficiente de determinação 0.96 e melhor observado no gráfico da Figura 3.6.

Figura 3.6 – Isoterma de Freundlich para o lixiviado:  $NH_4^+$



### 3.2. Ensaios de difusão

Os resultados dos ensaios de difusão de Ritter realizados com amostras de monossoluções, mistura e lixiviado, foram modelados na solução da CCE. Essa modelagem permite determinar os coeficientes de difusão com o retardamento ( $D_p^*$ ) e valores para o parâmetro de ajuste ( $b$ ).

Para averiguar se os valores do coeficiente de difusão obtidos na CCE se apresentavam dentro dos intervalos indicados na literatura, foi necessário calcular o coeficiente de Difusão Efetivo ( $D_e$ ). Para isso, foi necessário calcular o fator de retardamento ( $R$ ). No caso da sorção não-linear, o coeficiente de distribuição varia com o tempo, e a cada incremento de tempo será dado por:

$$K_d = \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \quad (3.1)$$

No caso das isotermas de Freundlich e Langmuir, a Eq. (3.1) reduz-se, respectivamente, para:

$$K_d = K_f m c_w^{m-1} \quad (3.2)$$

$$K_d = \frac{S_m b}{(1 + b c_w)^2} \quad (3.3)$$

onde,

$c_w$  é a concentração no tempo referido. A utilização das Eq. (3.2) e Eq. (3.3), só é possível em uma análise numérica, devido a não linearidade das equações. Desta forma, foi utilizado a metodologia proposta por Rao (1974). Neste caso, o parâmetro  $K_d$  foi calculado a partir da linearização do coeficiente de distribuição não linear de Freundlich ( $K_f$ ) e, posteriormente, utilizados nos ajustes da CCE. A linearização é descrita por:

$$K_d = K_f m c_0^{m-1} \quad (3.4)$$

onde,

$c_0$  a concentração inicial do reservatório.

A partir do  $K_d$  foi determinado o fator de retardamento:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial c_s}{\partial c_w} \quad (3.5)$$

Determinados o  $R$  e o  $D_p^*$ , foi possível calcular o coeficiente de difusão efetivo a partir da equação:

$$D_p^* = \frac{D_e}{R} \quad (3.6)$$

A solução da CCE ajustou os resultados de Ritter (1998) para as concentrações no reservatório ao longo do tempo de ensaio (3 dias) e para a espessura da amostra de solo.

- **KCl**

Os resultados obtidos por Ritter (1998) e os ajustes considerando a solução da camada contaminada equivalente (analisador 3D) realizada para a monossolução de cloreto de potássio (KCl), encontram-se apresentados nos gráficos das Figuras 3.7 e 3.8.

Foram plotados as concentrações do reservatório ao longo do tempo, para um período de 3 dias (figura 3.7), e as concentrações da solução intersticial ao longo da profundidade da amostra solo (aproximadamente 4,5 cm) para o final do ensaio.

Figura 3.7 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de KCl ao longo do tempo

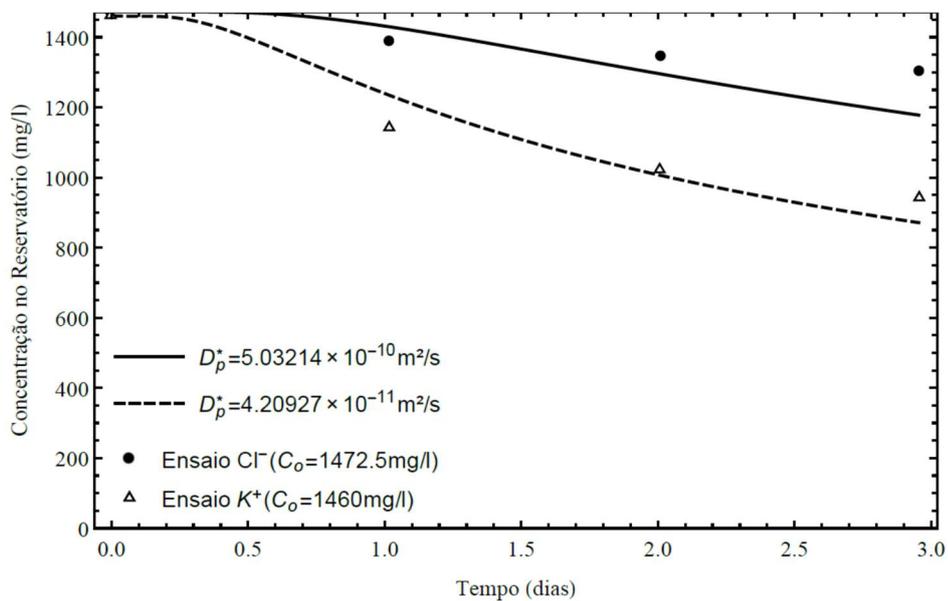
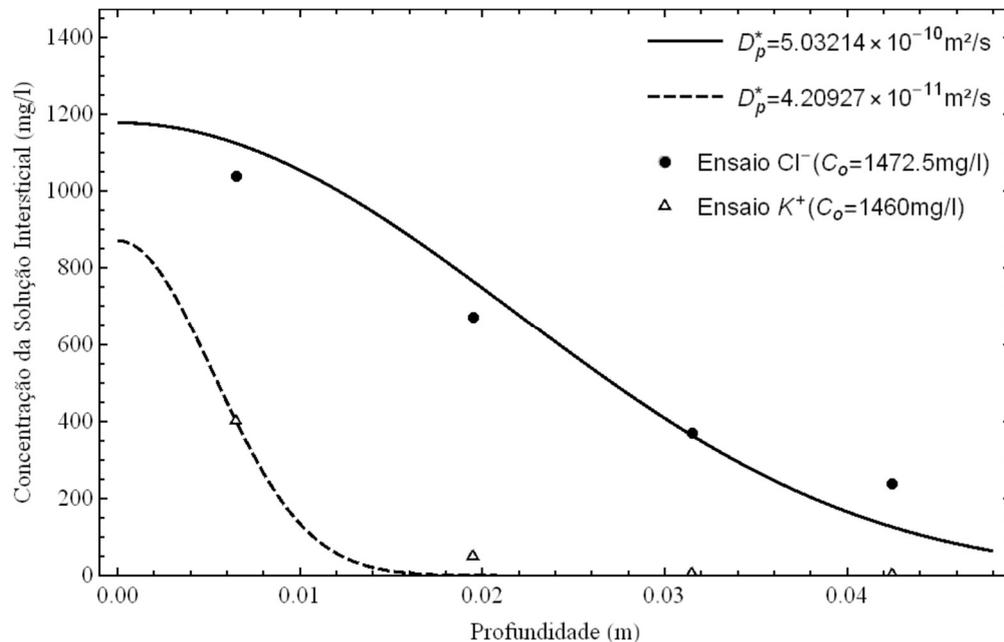


Figura 3.8 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de KCl ao longo do solo, medidos ao final do ensaio



Pode-se observar que o valor do coeficiente de difusão para o cloreto é maior do que o do potássio, que está coerente pois o cloreto é não reativo e o potássio tem uma sorção que atua no processo de migração do K no solo.

A curva após os três dias de ensaio, apresentado no ajuste da Figura 3.8, corrobora com a teoria de que o íon de cloreto seria um traçador de contaminação, uma vez que seu transporte é mais rápido e extenso que os indicados para os íons reativos, como por exemplo o potássio, que pode ser retardado por outros mecanismos.

Os valores obtidos para o parâmetro “*b*” no ajuste variaram de 3 milímetros a 2 centímetros, resultado esperado, uma vez que este corresponde à espessura de solo que apresenta a mesma resistência à difusão que a solução contaminante, conforme discutido em Paz (2015).

Os coeficientes de determinação apresentam valores próximo a um, o que também indica boa aplicabilidade do ajustes da CCE aos resultados de Ritter (1998). Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de K de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon             | $c_0$ (mg/l) | $D_p^*$ (m <sup>2</sup> /s) | b (m)  | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------|-----------------------------|--------|----------------|
| KCl<br>(3 dias)   | K <sup>+</sup>  | 1460         | $4.21 \cdot 10^{-11}$       | 0.0039 | 0.9970         |
|                   | Cl <sup>-</sup> | 1472.5       | $5.03 \cdot 10^{-10}$       | 0.0205 | 0.9948         |

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento determinados pelo ajuste da CCE e considerando os ensaios de equilíbrio em lote realizados por Ritter (1998), foi possível determinar o coeficiente de difusão efetiva ( $D_e$ ). Os valores obtidos para os coeficientes de Difusão Efetivo, assim como os índices físicos da amostra do solo estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Determinação dos coeficientes de difusão efetivo de KCl no solo ensaiado por Ritter (1998)

| $C_0$<br>(mg/l) | Íon             | Massa Específica<br>Seca (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade<br>(%) | $K_d$<br>(mg/l) | R    | $D_e$<br>(m <sup>2</sup> /s) |
|-----------------|-----------------|---|-------------------|-----------------|------|------------------------------|
| 1460            | K <sup>+</sup>  | 0.79  | 70                | 0.00236         | 3.67 | $1.53 \cdot 10^{-10}$        |
| 1472.5          | Cl <sup>-</sup> | 0.79  | 70                | 0               | 1.00 | $5.03 \cdot 10^{-10}$        |

Nota-se que o coeficiente de distribuição e fator de retardamento foram calculados apenas para o íon reativo (K<sup>+</sup>). O  $K_d$  adotado para o Cl foi igual a zero.

Os valores encontrados apresetam-se coerentes tanto para a descrição do mecanismo, como para o intervalo de ocorrência mais comum desse coeficiente encontrado na literatura (Shackelford, 2014) que varia de  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$ . Todos os coeficientes encontram-se abaixo do limite máximo indicado na literatura para o coeficiente de difusão em solução aquosa (Tabela 1.1).

Por se tratar de um coeficiente que expressa a difusão pura, sem qualquer outro mecanismo de interferência, o  $D_e$  apresenta valores maiores aos encontrados para o  $D_p^*$ , que expressa além do difusão o fator de retardamento.

- **NaCl**

O ajuste realizado na CCE para o ensaio com a monossolução de cloreto de sódio (NaCl) de Ritter (1998), encontram-se apresentados nos gráficos das Figuras 3.9 e 3.10. Os ajustes foram realizados para os resultados ao longo do tempo (3 dias) no reservatório e profundidade da amostra do solo (Final do Ensaio - 3 dias).

Figura 3.9 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NaCl ao longo do tempo

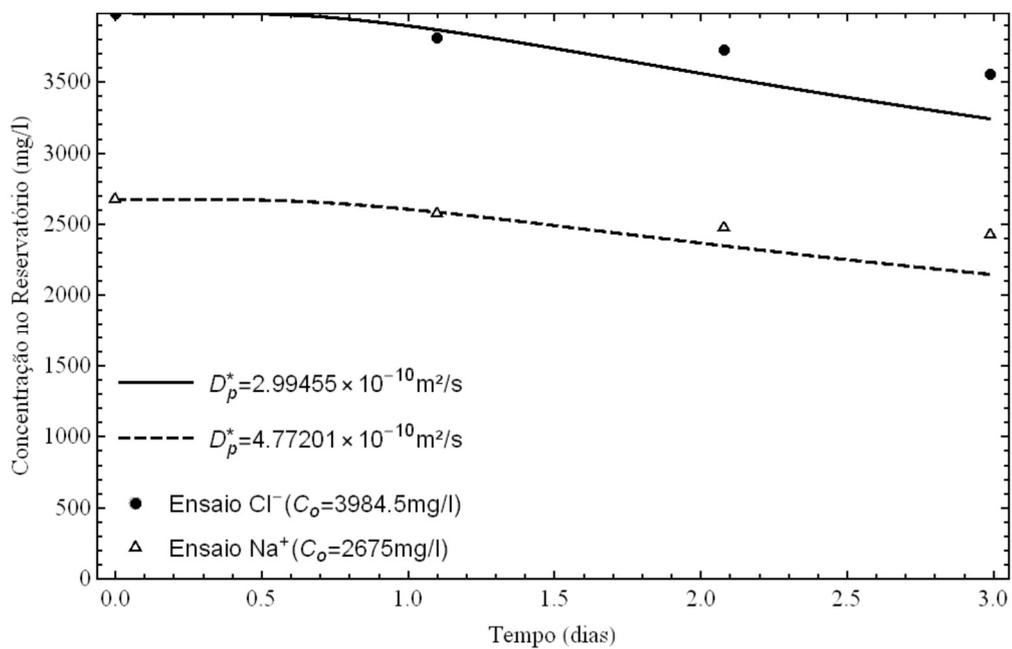
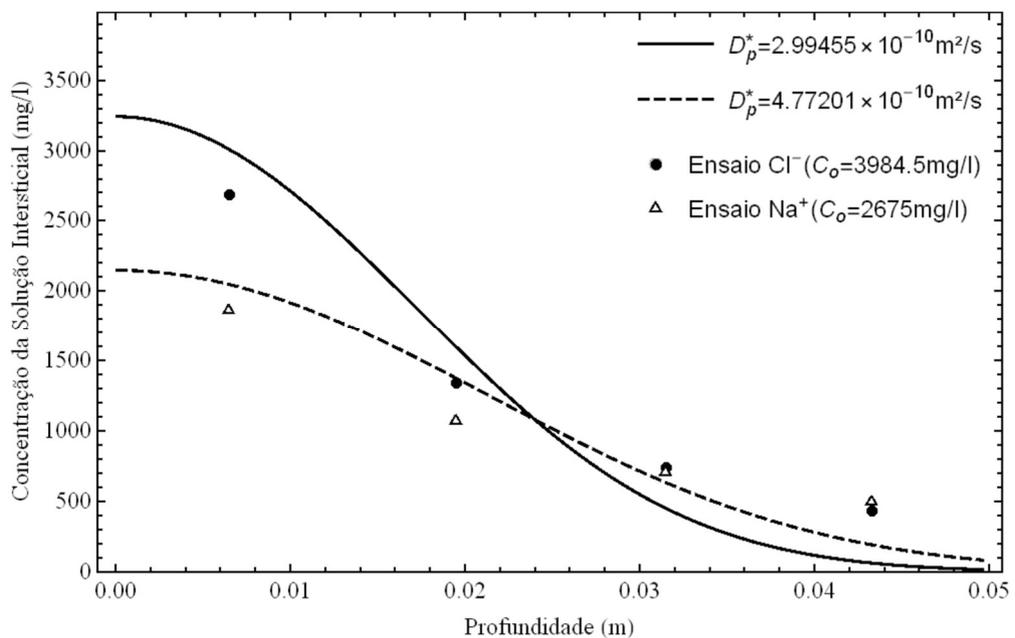


Figura 3.10 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de NaCl ao longo do solo, medidos ao final do ensaio



A partir da análise dos gráficos é possível perceber que o sódio manteve um perfil similar ao do cloreto, sendo considerado não-reativo. A concentração no reservatório ao longo do tempo teve leve diminuição e no solo apresentou relevantes migrações em profundidade.

O ajuste da CCE apresentou melhores resultados no gráfico para tempo do que para profundidade. Os valores para o parâmetros “*b*” encontram-se variaram de 1 a 2 centímetros. O coeficiente de determinação foi próximo a um para o sódio e para o cloreto. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de NaCl de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon             | $c_0$ (mg/l) | $D^*_p$ (m <sup>2</sup> /s) | <i>b</i> (m) | R <sup>2</sup> |
|-------------------|-----------------|--------------|-----------------------------|--------------|----------------|
| NaCl (3 dias)     | Na <sup>+</sup> | 2675         | $4.77 \cdot 10^{-10}$       | 0.0203       | 0.9897         |
|                   | Cl <sup>-</sup> | 3984.5       | $2.99 \cdot 10^{-10}$       | 0.0166       | 0.9910         |

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento determinados pelo ajuste da CCE, foi possível determinar o coeficiente de diusão efetiva ( $D_e$ ). Os valores obtidos para  $D_e$  e para os índices físicos da amostra do solo estão descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Determinação dos coeficientes de difusão efetiva de NaCl no solo ensaiado por Ritter (1998)

| $c_0$ (mg/l) | Íon             | Massa Específica Seca (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade (%) | $K_d$ (mg/l) | R    | $D_e$ (m <sup>2</sup> /s) |
|--------------|-----------------|--|----------------|--------------|------|---------------------------|
| 2675         | Na <sup>+</sup> | 0.78                                       | 70             | 0            | 1.00 | $4.77 \cdot 10^{-10}$     |
| 3984.5       | Cl <sup>-</sup> | 0.78                                       | 70             | 0            | 1.00 | $2.99 \cdot 10^{-10}$     |

O  $D_e$  foi calculado a partir da determinação do  $K_d$  e do  $R$ . Após análise da Tabela 3.5, verifica-se que o coeficiente de distribuição é igual a zero e portanto, o fator de retardamento do sódio é igual a 1. Nos ensaios de Ritter o sódio apresentou um comportamento similar ao de um íon não reativo.

- **NH<sub>4</sub>Cl**

Os gráficos das Figuras 3.11 e 3.12 apresetam os resultados obtidos por Ritter (1998) e os ajustes da solução da camada contaminada equivalente para a monossolução de cloreto de amonio (NH<sub>4</sub>Cl), no tempo e em profundidade.

Figura 3.11 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ao longo do tempo

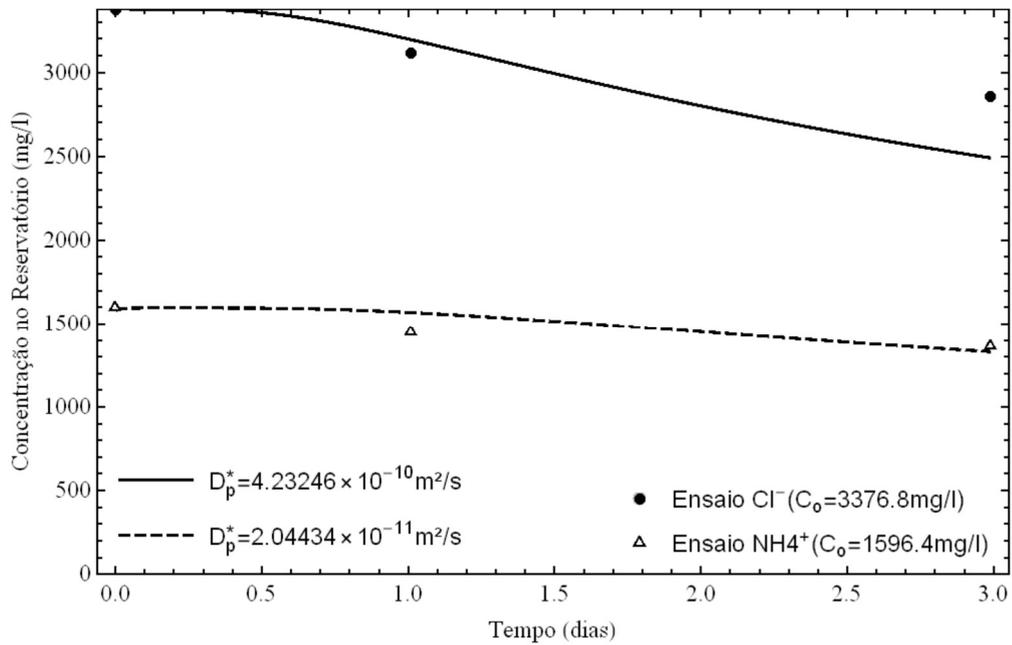
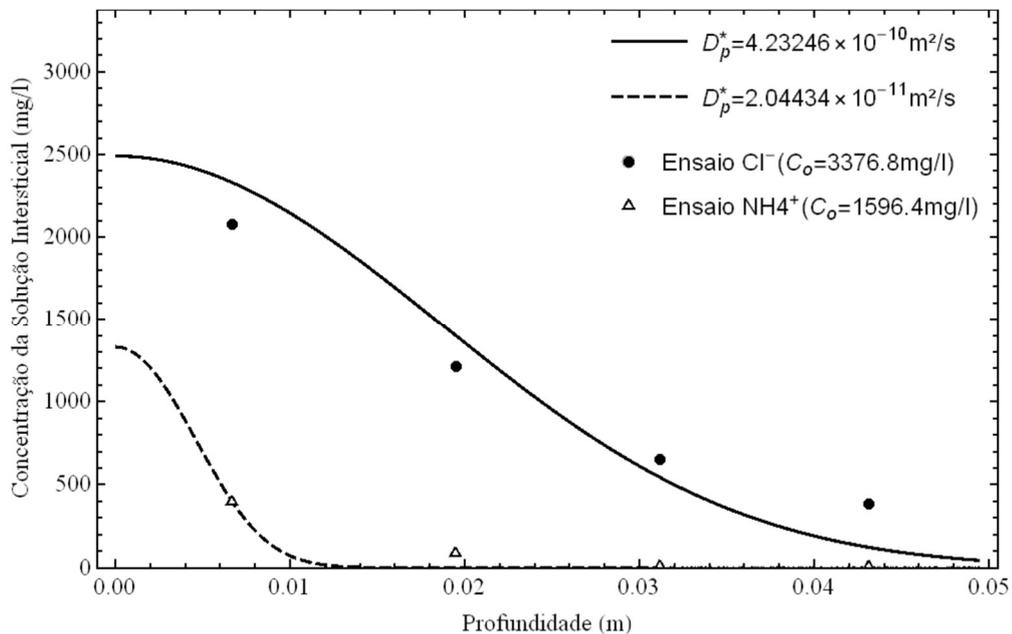


Figura 3.12 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ao longo do solo, medidos ao final do ensaio



A partir das Figuras 3.11 e 3.12, observa-se que os valores do coeficientes de difusão com o fator de retardamento encontram-se nos limites esperados. O cloreto mais uma vez apresenta um perfil traçador e sem influência do fator de retardamento; enquanto o amônio

apresenta um perfil com retardamento e uma curva de migração somente até 2 cm de profundidade, quando está tendendo a zero.

Os valores obtidos para o parâmetro “*b*” no ajuste estão variaram de 4 milímetros a 1 centímetro, indicando o resultado esperado. Os coeficientes de determinação apresentam valores muito próximos a um, o que também indica a otimização dos ajustes da CCE aos resultados de Ritter (1998). Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Ajuste da solução CCE aos dados experimentais de NH<sub>4</sub>Cl de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão              | Íon                          | <i>c</i> <sub>0</sub> (mg/l) | <i>D</i> <sup>*</sup> <sub><i>p</i></sub> (m <sup>2</sup> /s) | <i>b</i> (m) | R <sup>2</sup> |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|--------------|----------------|
| NH <sub>4</sub> Cl<br>(3 dias) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 1596.4                       | 2.04.10 <sup>-11</sup>  | 0.0045       | 0.9965         |
|                                | Cl <sup>-</sup>              | 3376.8                       | 4.23.10 <sup>-10</sup>  | 0.0166       | 0.9910         |

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento determinados pelo ajuste da CCE e considerando os ensaios de equilíbrio em lote realizados por Ritter (1998), foi possível calcular o coeficiente de difusão efetiva (*D<sub>e</sub>*).

Os valores obtidos para os coeficientes de Difusão Efetivo, assim como os índices físicos da amostra do solo estão descritos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Determinação dos coeficientes de difusão efetiva de NH<sub>4</sub>Cl no solo ensaiado por Ritter (1998)

| <i>c</i> <sub>0</sub> (mg/l) | Íon                          | Massa Específica Seca (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade (%) | <i>K<sub>d</sub></i> (mg/l) | R    | <i>D<sub>e</sub></i> (m <sup>2</sup> /s) |
|------------------------------|------------------------------|--|----------------|-----------------------------|------|--|
| 1596.4                       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.92                                       | 65             | 0.0013                      | 2.52 | 5.12.10 <sup>-11</sup>                   |
| 3376.8                       | Cl <sup>-</sup>              | 0.92                                       | 65             | 0                           | 1.00 | 4.23.10 <sup>-10</sup>                   |

Nota-se que o coeficiente de difusão efetivo apresenta-se ligeiramente menor que o determinado para o *D*<sup>\*</sup><sub>*p*</sub> (K<sup>+</sup>). O *D<sub>e</sub>* por expressar um coeficiente de difusão pura, sem qualquer outro mecanismo de interferência, apresenta valores mais baixos aos encontrados para o *D*<sup>\*</sup><sub>*p*</sub>, que expressa outros mecanismos.

O *K<sub>d</sub>* adotado para o Cl foi igual a zero e o R igual a um.

Os valores encontrados parecem estar coerentes com o intervalo de ocorrência desse coeficientes encontrados na literatura (Shackelford, 2014) que varia de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup>. Todos os coeficientes encontram-se abaixo do limite máximo indicado na literatura para o coeficiente de difusão em solução aquosa (Tabela 1.1).

- **Mistura**

Além das monossoluções, Ritter realizou ensaios de difusão com uma solução de misturas dos íons:  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$  e  $NH_4^+$ . Os ajustes realizados com a CCE para o ensaio com a mistura encontram-se apresentados nos gráficos das Figuras 3.13 e 3.14. Os ajustes foram realizados para os resultados ao longo do tempo (3 dias) no reservatório e profundidade da amostra do solo.

Figura 3.13 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) da mistura ao longo do tempo

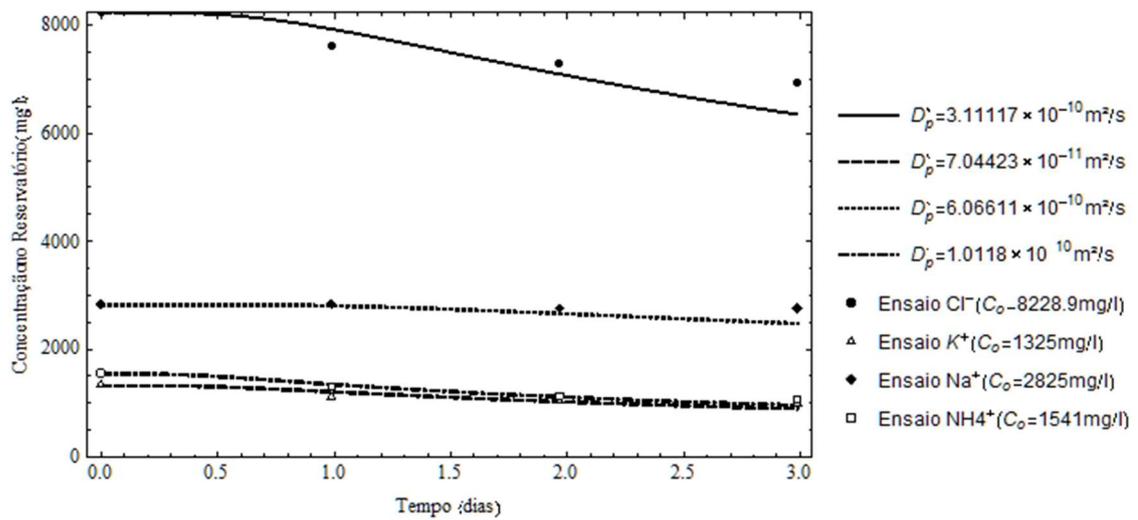
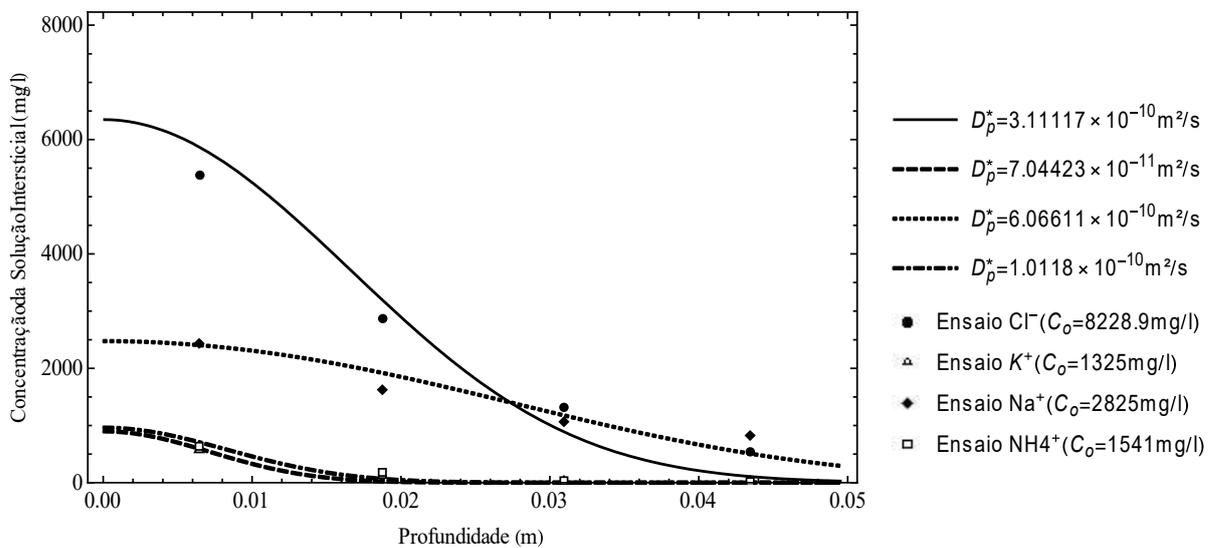


Figura 3.14 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) da mistura ao longo do solo, medidos ao final do ensaio



A solução da CCE apresentou os melhores ajustes dentre todos os ensaios realizados para a mistura. Os coeficientes de difusão com fator de retardamento foram os esperados. O cloreto apresenta a maior diminuição de concentração ao longo do tempo no reservatório e em profundidade mantém o perfil traçador, seguido pelo sódio que mais uma vez apresenta comportamento pouco reativo. O potássio e o amônio também apresentaram o perfil esperado, com ligeiras reduções no reservatório e com concentrações tendendo a zero a partir dos 2 cm de profundidade.

Os valores obtidos para o parâmetro “ $b$ ” no ajuste variaram de 6 milímetros a 2 centímetros, indicando o resultado esperado. Os coeficientes de determinação apresentam os melhores valores para todos os ensaios, muito próximo a um, o que indica a eficiência do ajuste da CCE para os resultados de Ritter (1998). Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Ajuste da solução CCE aos dados experimentais da mistura de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon             | $c_0$ (mg/l) | $D_p^*$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | $b$ (m) | $R^2$  |
|-------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------|---------|--------|
| Mistura           | $\text{K}^+$    | 1325         | $7.04 \cdot 10^{-11}$             | 0.0060  | 0.9947 |
|                   | $\text{Cl}^-$   | 8228.9       | $3.11 \cdot 10^{-10}$             | 0.0153  | 0.9956 |
|                   | $\text{Na}^+$   | 2825         | $6.07 \cdot 10^{-10}$             | 0.0272  | 0.9932 |
|                   | $\text{NH}_4^+$ | 1541         | $1.01 \cdot 10^{-10}$             | 0.0064  | 0.9954 |

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento, determinados pelo ajuste da CCE e considerando os ensaios de equilíbrio em lote realizados por Ritter (1998), foi possível

determinar o coeficiente de Difusão Efetivo ( $D_e$ ). O fator de retardamento para cloreto e o sódio é igual a um, isto é, o  $D_e$  é igual ao  $D_p$ .\*

Os valores obtidos para os coeficientes de Difusão Efetivo, assim como os índices físicos da amostra do solo estão descritos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Determinação dos coeficientes de difusão efetiva da mistura no solo ensaiado por Ritter (1998)

| $c_0$<br>(mg/l) | Íon                          | Massa Específica Seca (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade (%) | $K_d$<br>(mg/l) | R    | $D_e$<br>(m <sup>2</sup> /s) |
|-----------------|------------------------------|--|----------------|-----------------|------|------------------------------|
| 1325            | K <sup>+</sup>               | 0.91                                       | 65             | 0.0012          | 2.36 | 1.66.10 <sup>-10</sup>       |
| 8228.9          | Cl <sup>-</sup>              | 0.91                                       | 65             | 0               | 1    | 3.11.10 <sup>-10</sup>       |
| 2825            | Na <sup>+</sup>              | 0.91                                       | 65             | 0               | 1    | 6.07.10 <sup>-10</sup>       |
| 1541            | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.91                                       | 65             | 0.0007          | 1.74 | 1.76.10 <sup>-10</sup>       |

Os valores encontrados parecem estar coerentes, pois apresentam-se no intervalo de ocorrência mais comum desses coeficientes encontrados na literatura (Shackelford, 2014) que varia de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup>. Todos os coeficientes encontram-se abaixo do limite máximo indicado na literatura para o coeficiente de difusão em solução aquosa (Tabela 1.1). Além disso, o coeficiente de difusão efetivo é maior do que o coeficiente de difusão com retardamento que descreve com coerência o mecanismo.

- **Lixiviado**

Os gráficos das Figuras 3.15 e 3.16 apresentam os resultados obtidos por Ritter (1998) e os ajustes da solução da camada contaminada equivalente para o ensaio com o lixiviado, no tempo e em profundidade.

Figura 3.15 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do tempo

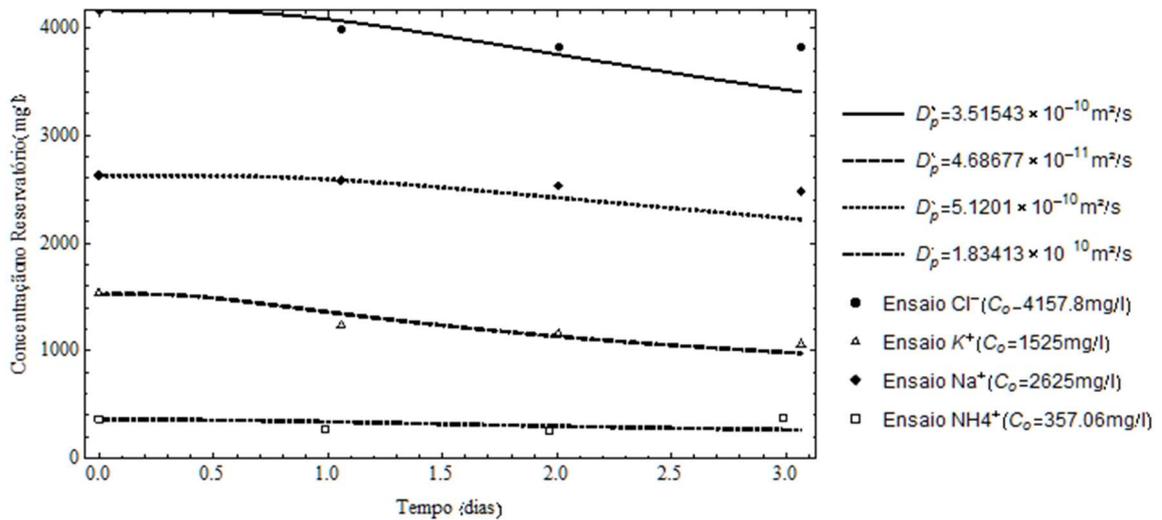
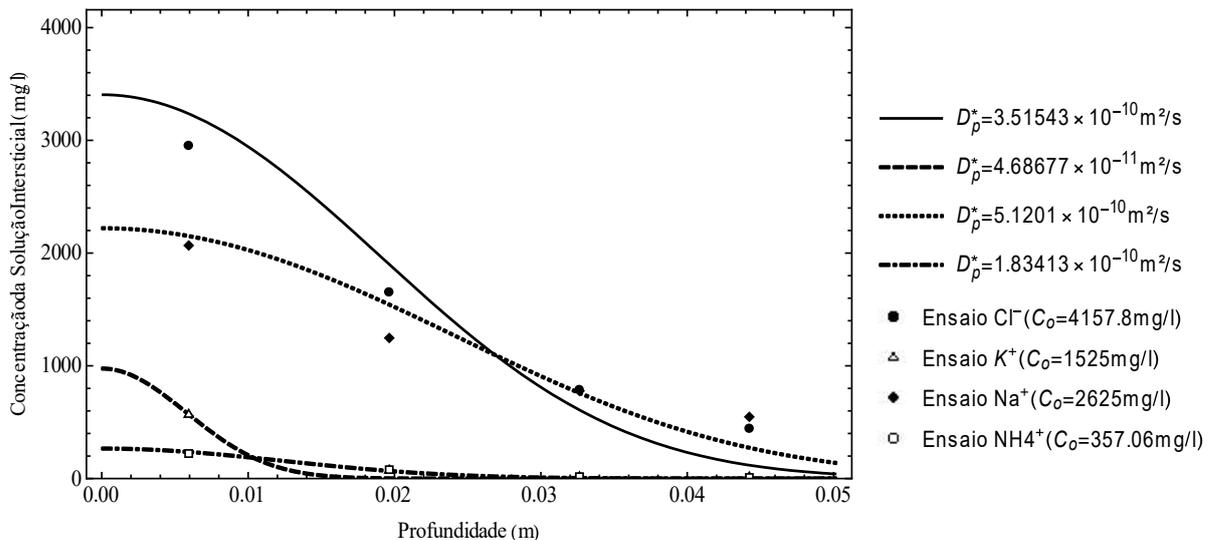


Figura 3.16 – Ajuste da solução CCE para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do solo, medidos ao final do ensaio



A solução da CCE apresentou ajustes bastante satisfatórios para os resultados do ensaio do lixiviado. De modo geral, as concentrações reduziram de forma branda ao longo do tempo no reservatório, com o cloreto apresentando os maiores gradientes. Os coeficientes de difusão com fator de retardamento foram os esperados. O amônio e o potássio apresentaram curvas de concentração ao longo do solo após três dias de ensaio bastante reduzidas, demonstrando pouca migração desses elementos.

Os valores obtidos para o parâmetro “*b*” no ajuste variaram de 4 milímetros a 2 centímetros, indicando o resultado esperado. No geral, os coeficientes de determinação

apresentam-se muito próximo a um, o que indica a eficiência do ajuste da CCE para os resultados de Ritter (1998). Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Ajuste da solução CCE aos dados experimentais do lixiviado de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon                          | $c_0$<br>(mg/l) | $D_p^*$<br>(m <sup>2</sup> /s) | b<br>(m) | R <sup>2</sup> |
|-------------------|------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------|----------------|
| Lixiviado         | K <sup>+</sup>               | 1525            | 4.69.10 <sup>-11</sup>         | 0.0046   | 0.9963         |
|                   | Cl <sup>-</sup>              | 4157.8          | 3.51.10 <sup>-10</sup>         | 0.0183   | 0.9939         |
|                   | Na <sup>+</sup>              | 2625            | 5.12.10 <sup>-10</sup>         | 0.0235   | 0.9924         |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 357.06          | 1.83.10 <sup>-10</sup>         | 0.0111   | 0.9579         |

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento determinados pelo ajuste da CCE e considerando os ensaios de equilíbrio em lote realizados por Ritter (1998). foi possível determinar o coeficiente de difusão efetiva ( $D_e$ ).

Os valores obtidos para os coeficientes de Difusão Efetivo. assim como os índices físicos da amostra do solo e o fator de retardamento estão descritos na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Determinação dos coeficientes de difusão efetiva do lixiviado no solo ensaiado por Ritter (1998)

| $c_0$<br>(mg/l) | Íon                          | Massa Específica Seca (g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade<br>(%) | $K_d$<br>(mg/l) | R    | $D_e$<br>(m <sup>2</sup> /s) |
|-----------------|------------------------------|--|-------------------|-----------------|------|------------------------------|
| 1525            | K <sup>+</sup>               | 0.87                                       | 67                | 0.9982          | 2.35 | 1.09.10 <sup>-10</sup>       |
| 4157.8          | Cl <sup>-</sup>              | 0.87                                       | 67                | 0               | 1    | 3.51.10 <sup>-10</sup>       |
| 2625            | Na <sup>+</sup>              | 0.87                                       | 67                | 0               | 1    | 5.12.10 <sup>-10</sup>       |
| 357.06          | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.87                                       | 67                | 0.0027          | 4.10 | 7.48.10 <sup>-10</sup>       |

Os valores encontrados parecem estar coerentes. pois apresentam-se no intervalo de ocorrência mais comum desses coeficientes encontrados na literatura (Shackelford. 2014) que varia de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s. Todos os coeficientes encontram-se abaixo do limite máximo indicado na literatura para o coeficiente de difusão em solução aquosa (Tabela 1.1). Além disso, o coeficiente de difusão efetivo é maior do que o coeficiente de difusão com retardamento que descreve com coerência o mecanismo.

## 4. ANÁLISE DE RESULTADOS

A partir dos resultados dos ensaios de Ritter (1998) foi possível comparar os ajustes determinados pela autora e os ajustes da solução da camada contaminante equivalente (CCE). As análises foram realizadas no primeiro momento para os ajustes dos resultados das isotermas a partir dos ensaios de sorção e, posteriormente, para os resultados do ensaio de difusão.

### 4.1. Ajustes das isotermas

Esta análise contempla os modelos de isotermas adotados para cada solução. Os ajustes da CCE foram todos realizados pelos parâmetros da isoterma não linear de Freundlich. Já para os ajustes determinados por Ritter (1998), variaram de acordo com os ensaios e estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores dos ajustes das isotermas não lineares

| Ensaio          | Íon      | Ritter (1998) |      |                 |            | Solução CCE |        |        |
|-----------------|----------|---------------|------|-----------------|------------|-------------|--------|--------|
|                 |          | Freundlich    |      | Langmuir        |            | Freundlich  |        |        |
|                 |          | $K_f$         | $m$  | $S_m$<br>(mg/g) | $b$ (l/mg) | $K_f$       | $m$    | $R^2$  |
| KCl             | $K^+$    | -             | -    | 4.40            | 4.5        | 0.1423      | 0.4412 | 0.9712 |
| NH <sub>4</sub> | $NH_4^+$ | -             | -    | 2.18            | 5.10       | 0.1255      | 0.3849 | 0.9755 |
| Mistura         | $K^+$    | 11.8          | 0.70 | -               | -          | 0.0124      | 0.6755 | 0.9913 |
|                 | $NH_4^+$ | -             | -    | 1.06            | 3.69       | 0.0832      | 0.3404 | 0.9221 |
| Lixiviado       | $K^+$    | 155.0         | 0.33 | -               | -          | 0.0659      | 0.4529 | 0.9981 |
|                 | $NH_4^+$ | 1.45          | 6.20 | -               | -          | 0.2525      | 0.2307 | 0.9639 |

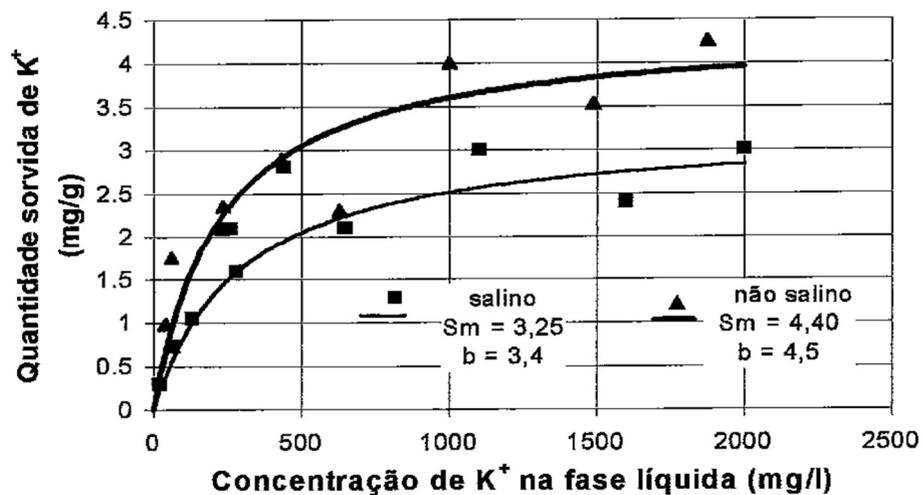
A autora não considerou para os gráficos de sorção os íons do cloreto ( $Cl^-$ ), uma vez que este íon não é reativo e segue como indicador de contaminação por não ser adsorvido e ter migração mais acelerada; e também o sódio ( $Na^+$ ) que como mencionado anteriormente apresentou durante os ensaios comportamento de dessorção.

Outro importante destaque é que os gráficos gerados a partir da solução do Pollute, por Ritter (1998), apresentam ajustes para os solos não salinos e salinos. Conforme já destacado, a autora trabalhou com análise para esses dois tipos de solos, mas o presente trabalho somente analisou os ensaios realizados com os solos não salinos.

- KCl

Para o ensaio de equilíbrio em lote com a monossolução KCl, Ritter (1998) adotou a isoterma não linear de Langmuir, conforme o gráfico da Figura 4.1.

Figura 4.1 – Ajuste da isoterma de Langmuir para o KCl (modificado de Ritter, 1988)

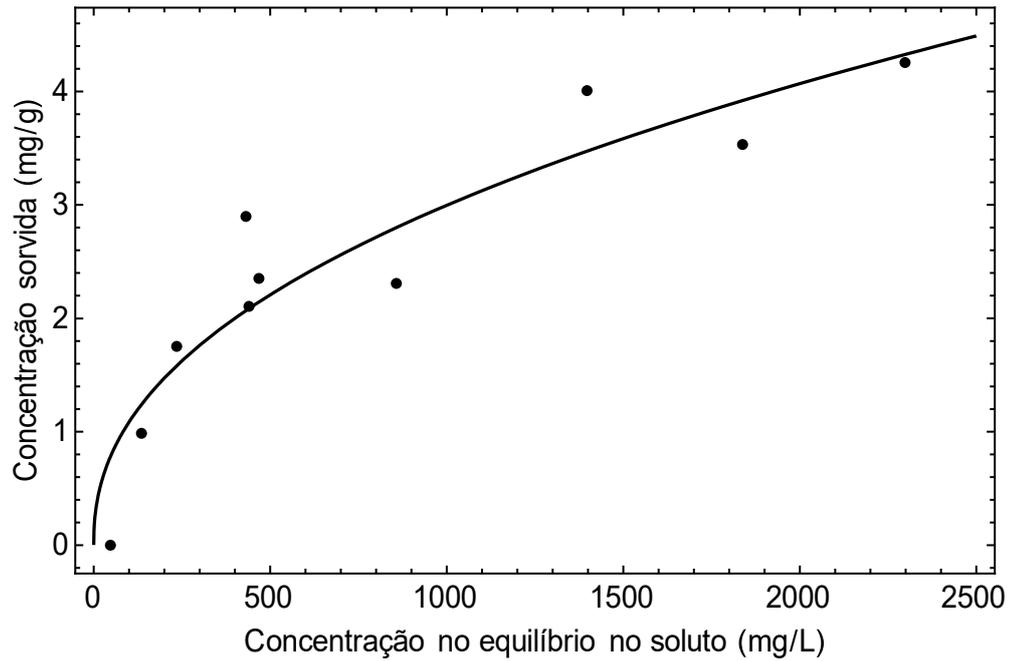


Fonte: RITTER, 1998.

Não foi calculado o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) na tese de Ritter (1998), mas observa-se que o ajuste foi mais satisfatório para as menores concentrações.

O ajuste determinado na solução da CCE apresentou um coeficiente de determinação de 0.97, o que não indica a máxima otimização dos resultados por essa solução. De toda forma, a curva se ajusta melhor nas concentrações de extremidades: mais baixas e mais altas. O gráfico da Figura 4.2 descreve o ajuste da CCE.

Figura 4.2 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $K^+$



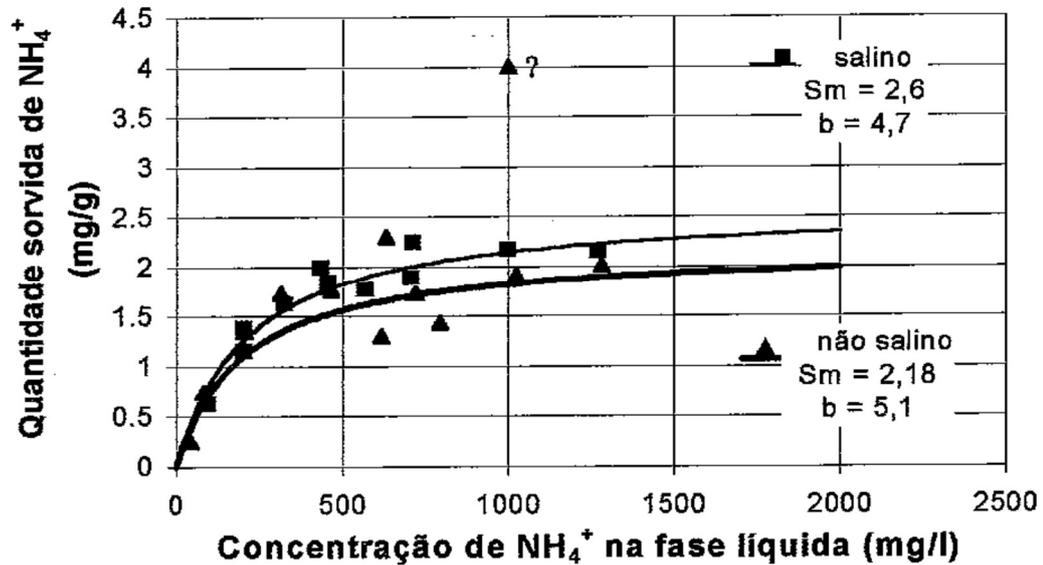
O gráfico da CCE apresenta maior número de pontos e uma curva que segue até a última concentração analisada (2300 mg/l) quando comparado com o ajuste realizado por Ritter (1998), apesar deste valor de concentração não sido atingido durante o ensaio de difusão.

A análise entre as duas soluções fica um pouco comprometida sem a determinação do  $R^2$  para o ajuste de Ritter (1998), mas através dos gráficos nota-se que os ajustes foram bastante similares.

- **NH<sub>4</sub>Cl**

Para o ensaio com a monossolução de NH<sub>4</sub>Cl Ritter, também utilizaram-se os parâmetros da isoterma de Langmuir para determinar o ajuste, conforme o gráfico da Figura 4.3.

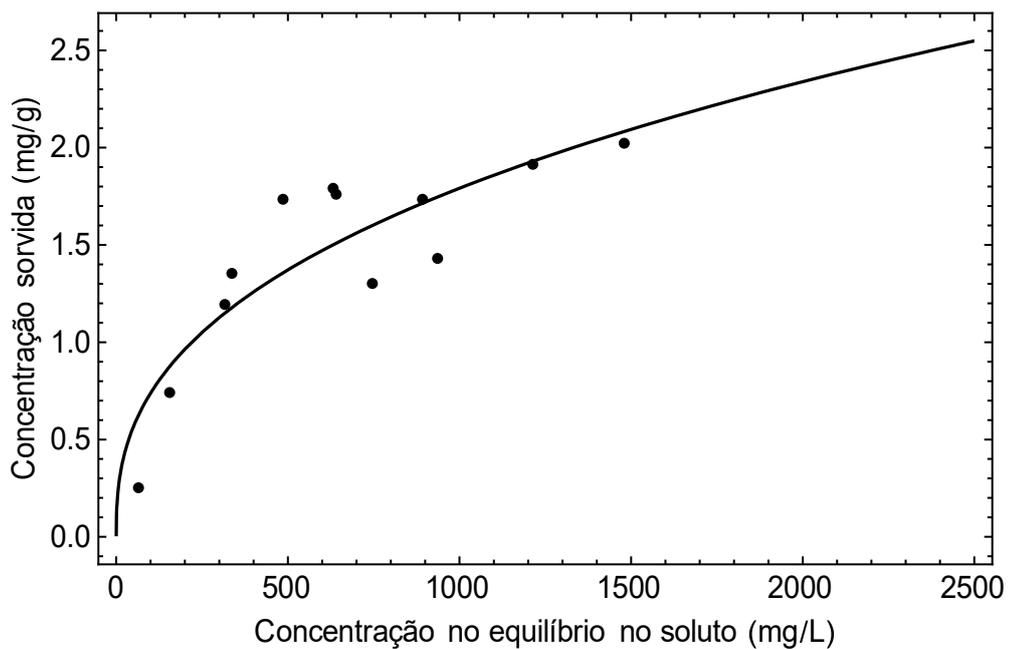
Figura 4.3 – Ajuste da isoterma de Langmuir para o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (modificado de Ritter, 1988)



Fonte: RITTER, 1998.

O ajuste verificado para a solução da CCE apresentou coeficiente de determinação de 0.9755, que embora um pouco afastado de um indica uma curva bastante alinhada com os resultados do ensaio de laboratório, conforme Figura 4.4.

Figura 4.4 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $\text{NH}_4^+$

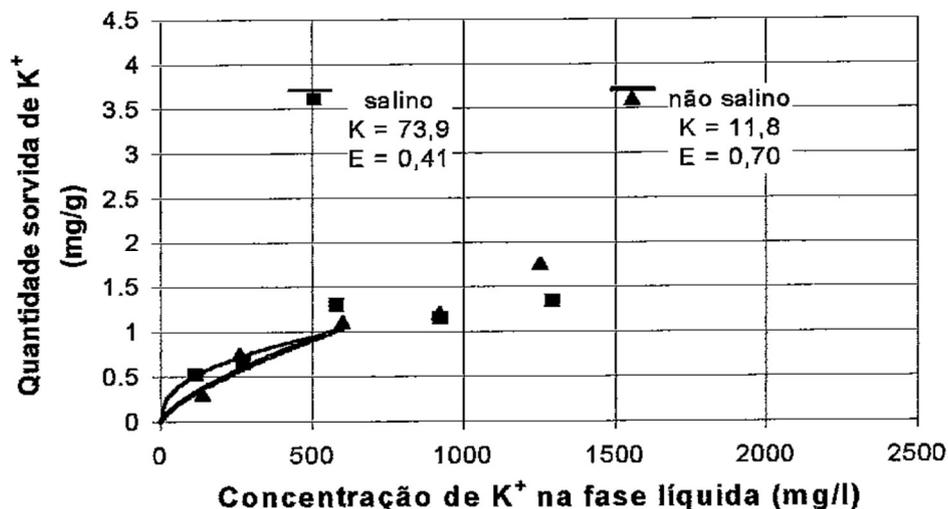


Observando-se os gráficos, nota-se que os melhores ajustes ocorrem na concentrações iniciais e nas máximas utilizadas, para ambas soluções.

- **Mistura**

No ensaio com a mistura, utilizada tanto para o ajuste por Ritter (1998) como na CCE para o potássio ( $K^+$ ) foi o modelo não linear de Freundlich. Apesar disso, os valores dos parâmetros foram bastante distintos entre as soluções, conforme os gráficos das Figuras 4.5 e 4.6. e Tabela 4.1.

Figura 4.5 – Ajuste da isoterma de Freundlich para  $K^+$  na mistura (modificado de Ritter, 1988)

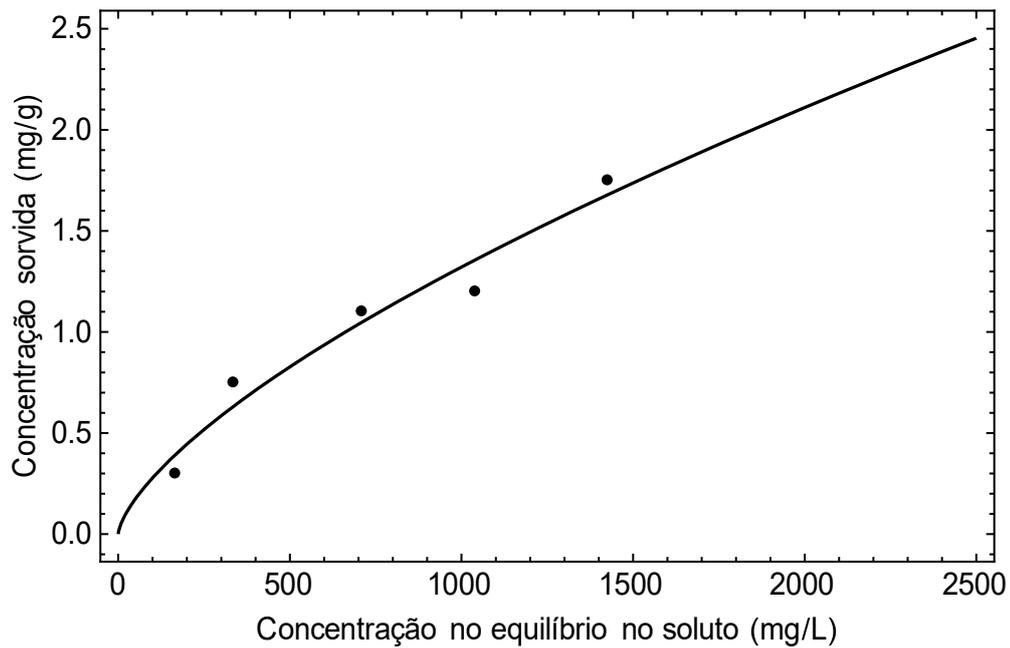


Fonte: RITTER., 1998.

Destaca-se que o parâmetro E indicado no gráfico da Figura 4.5, refere-se ao parâmetro  $m$ , nos gráficos da solução CCE (Figura 4.6).

Conforme mencionado anteriormente, Ritter verificou que o nível de concentração dos perfis da difusão para o potássio foi em torno de 600 mg/l, e adotou esse patamar nos resultados medidos de concentração de equilíbrio desse íon. Dessa maneira, o gráfico do ajuste do Pollute apresenta menos pontos que o gráfico da Figura 4.6, que descreve o ajuste da CCE para todas as concentrações descritas na tese de Ritter (1998).

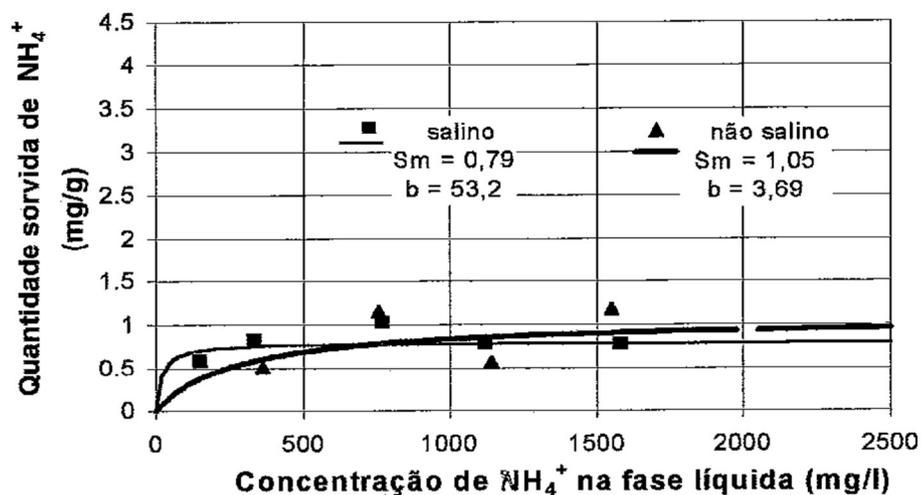
Figura 4.6 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $K^+$  na mistura



Ao comparar os dois gráficos, observa-se que os ajustes estão bastante próximos aos resultados ensaiados, contudo o gráfico da Figura 4.5 apresenta poucos pontos. O coeficiente de determinação para o ajuste da CCE foi um dos melhores encontrado dentre todos os ensaios de sorção, 0,9913 muito próximo a um.

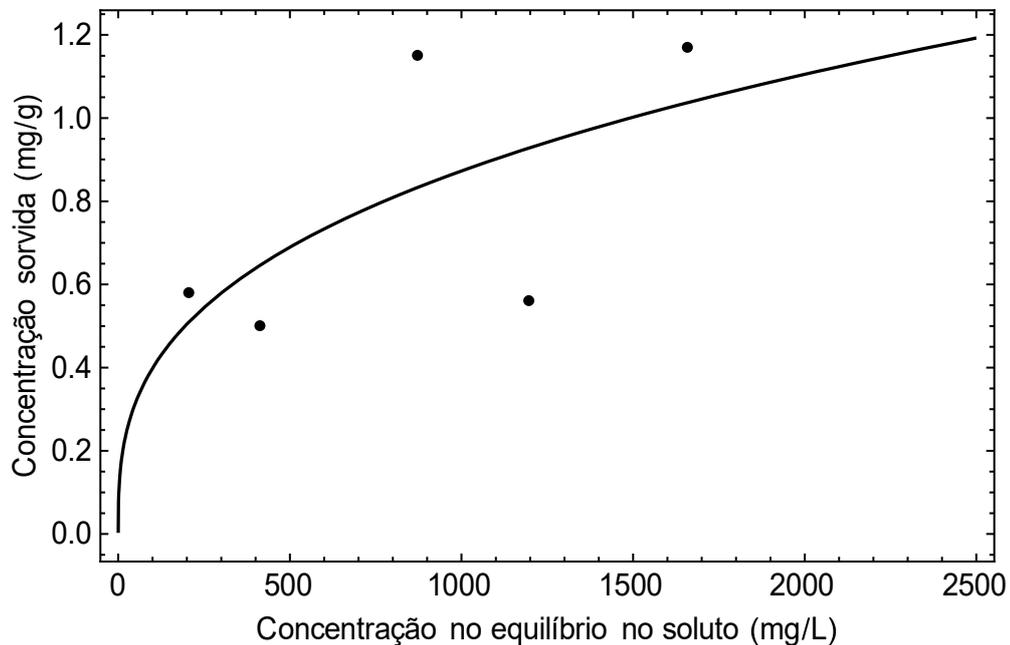
Além do potássio, foram também plotados e ajustados os resultados do ensaio de sorção do amônio ( $NH_4$ ), conforme os gráficos das Figuras 4.7 e 4.8.

Figura 4.7 – Ajuste da isoterma de Langmuir para o  $NH_4^+$  na mistura (modificado de Ritter, 1988)



Fonte: RITTER, 1998.

Figura 4.8 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $\text{NH}_4^+$  na mistura

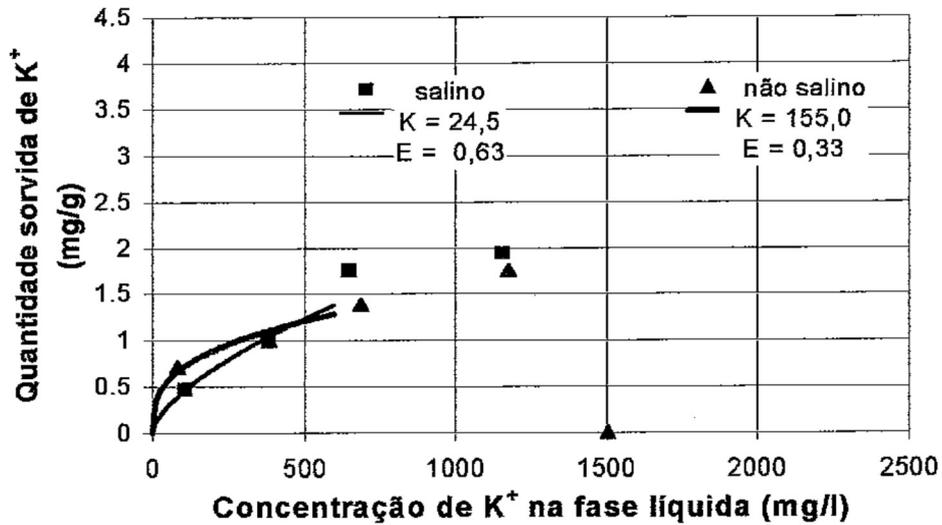


Ao comparar os dois gráficos, observa-se que o ajuste realizado pela isoterma de Langmuir parece ter otimizado melhor os resultados encontrados em laboratório. O ajuste da CCE teve um coeficiente de determinação de 0.9221, o mais baixo determinado dentre todos os ensaios. Este fato corrobora para análise de que o modelo não linear de Langmuir se aproximou mais da curva dos resultados dos ensaios de Ritter (1998).

- **Lixiviado**

No ensaio com o lixiviado, o potássio ( $\text{K}^+$ ) foi ajustado no Pollute através da isoterma não linear de Freundlich. Mais uma vez Ritter (1998) adotou um patamar para o resultados plotados no gráfico de acordo com os perfis de concentração dos ensaios de difusão (vide Figura 3.16). Por este motivo, a curva do ajuste dos pontos plotados são menores ao do ajuste verificado para a solução da CCE. O gráfico da Figura 4.9 apresenta o ajuste para o potássio.

Figura 4.9 – Ajuste da isoterma de Langmuir para o  $K^+$  do lixiviado (modificado de Ritter, 1988)

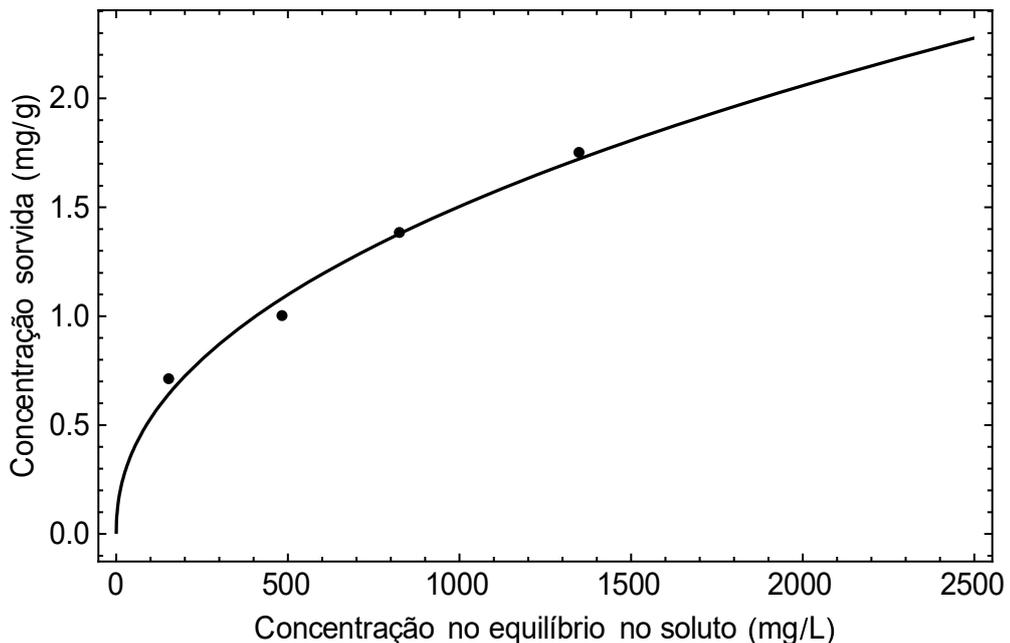


Fonte: RITTER, 1998.

O ajuste para o potássio, determinado pela solução da CCE, também utilizou a isoterma de Freundlich e apresentou uma curva bastante similar aos resultados obtidos por Ritter (1998) em laboratório. O coeficiente de determinação foi o mais elevado dentre todos os ajustes, o mais perto de um, 0.998.

A Figura 4.10 descreve o ajuste da CCE. Ressalta-se que o parâmetro  $E$  indicado no gráfico da Figura 4.9, refere-se ao parâmetro  $m$  nos gráficos da solução CCE (Figura 4.10).

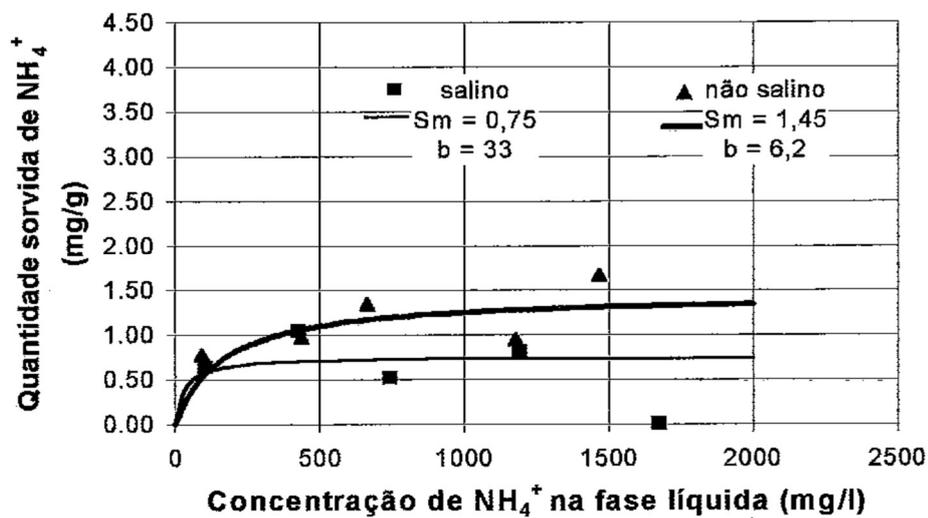
Figura 4.10 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $K^+$  no lixiviado



A análise entre os ajustes determinados fica um pouco comprometida já que a curva de Ritter (1998) é significativamente menor do que a do ajuste da CCE. Comparando-se os dois gráficos, nota-se que a curva da CCE é bastante satisfatória para os resultados, tanto para as concentrações iniciais, como para as demais concentrações.

Para o ajuste do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) no ensaio do lixiviado, o Pollute determinou a curva a partir da isoterma de Langmuir, conforme Figura 4.11. O coeficiente de determinação não foi calculado.

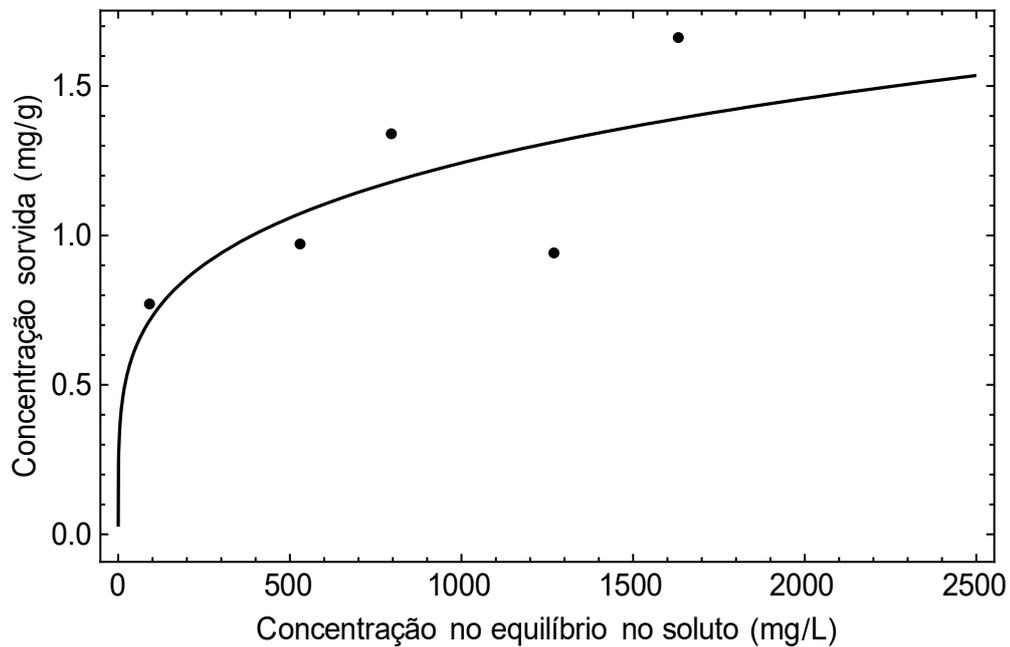
Figura 4.11 – Ajuste no Pollute da isoterma de Langmuir para o  $\text{NH}_4^+$  do lixiviado (modificado de Ritter. 1988)



Fonte: RITTER, 1998.

O ajuste da CCE foi realizado através da isoterma não linear de Freundlich e obteve um coeficiente de determinação de 0.9639. A Figura 4.12 apresenta o ajuste da CCE para o amônio.

Figura 4.12 – Ajuste no modelo CCE da isoterma de Freundlich para o  $\text{NH}_4^+$  no  
lixiviado



Ao comparar os dois gráficos, observa-se que os ajustes pela isoterma de Langmuir e de Freundlich apresentam curvas muito similares, com melhores ajustes nas concentrações mais baixas e ligeiro afastamento dos resultados de Ritter (1998) nas concentrações mais altas.

#### 4.2. Ajustes ensaios de difusão: Pollute e CCE

As soluções do Pollute e CCE foram utilizadas para aplicação de fluxo difusivo e ajustadas aos resultados dos ensaios de Ritter (1998) de variação de concentração de contaminantes ao longo do tempo de ensaio (3 dias) e em profundidade na amostra de solo após o período do ensaio.

Para a comparação dos coeficientes de difusão e dos gráficos, foi adotado somente o coeficiente de difusão efetiva, sem o fator de retardamento, uma vez que Ritter trabalhou seus ajustes no Pollute a partir desses coeficientes ( $D_e$ ). Dessa forma, foram determinados esses coeficientes para os ajustes da CCE.

Vale destacar que Ritter (1998) não apresentou ajustes no Pollute para os resultados no reservatório ao longo do tempo, mas esses foram ajustados na CCE e apresentados no Capítulo

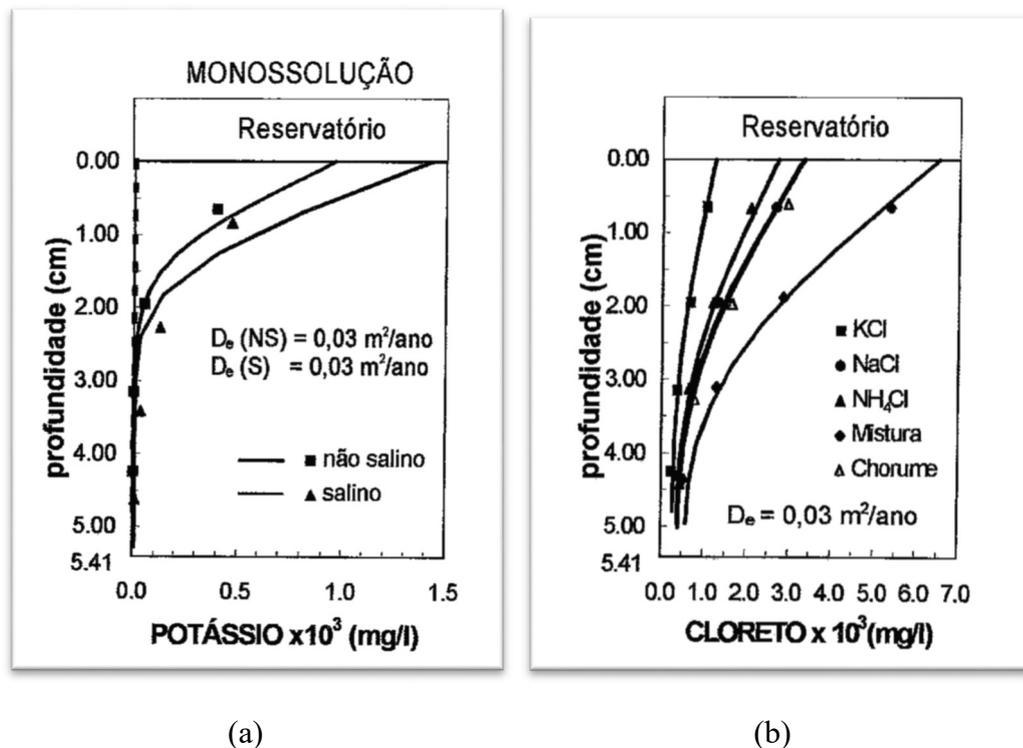
3. Além disso, todos os coeficientes de Ritter foram apresentados em  $m^2/\text{ano}$  nos gráficos. Para a apresentação dos dados nas Tabelas 4.2 a 4.1, esses coeficientes foram transformados em  $m^2/s$ .

Os resultados analisados nesse tópicos são os da amostra de solo não salino. Dessa forma, a CCE apresentou ajustes somente para essas amostras.

- **Ensaio monossolução KCl**

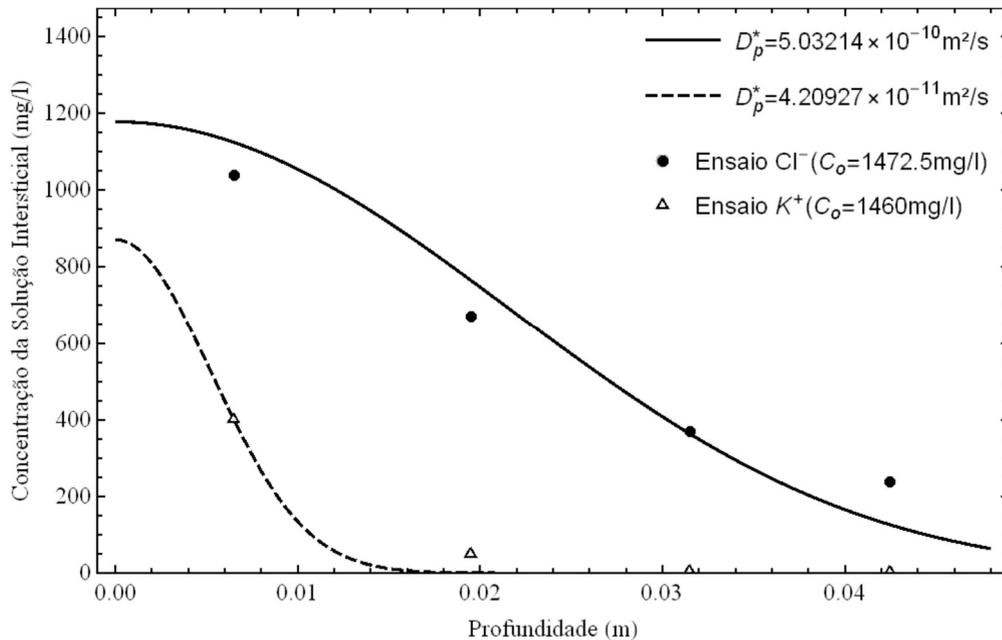
Os ajustes das soluções do Pollute e CCE aos resultados de transtope difusivo no solo realizados são apresentados nos graficos das Figura 4.13 e Figura 4.14.

Figura 4.13 – Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a)  $K^+$ , (b)  $Cl^-$



Fonte: RITTER, 1998.

Figura 4.14 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Ritter (1998) – KCl



Ao comparar os gráficos das Figuras 4.13 e 4.14, nota-se que esses apresentam ajustes muito similares e satisfatórios. Para facilitar a comparação dos resultados obtidos pelos ajustes de cada solução, as Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam a síntese das principais informações.

Tabela 4.2 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de KCl de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon             | c <sub>0</sub> (mg/l) | Coeficiente de difusão efetivo D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /s) |                        | Coeficiente de Determinação (R <sup>2</sup> ) |        |
|-------------------|-----------------|-----------------------|---|------------------------|---|--------|
|                   |                 |                       | Pollute   | CCE                    | Pollute                                       | CCE    |
| KCl               | K <sup>+</sup>  | 1472.5                | 9.51.10 <sup>-10</sup>  | 1.53.10 <sup>-10</sup> | -   | 0.9970 |
|                   | Cl <sup>-</sup> | 1460                  | 9.51.10 <sup>-10</sup>  | 5.03.10 <sup>-10</sup> | -   | 0.9948 |

Tabela 4.3 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de KCl de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon             | D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s) | Coeficiente de difusão efetivo D <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /s) |                        | Tortuosidade Aparente (τ <sub>a</sub> ) |      |
|-------------------|-----------------|------------------------------------|---|------------------------|---|------|
|                   |                 |                                    | Pollute   | CCE                    | Pollute                                 | CCE  |
| KCl               | K <sup>+</sup>  | 1.96.10 <sup>-9</sup>              | 9.51.10 <sup>-10</sup>  | 1.53.10 <sup>-10</sup> | 0.49                                    | 0.08 |
|                   | Cl <sup>-</sup> | 2.03.10 <sup>-9</sup>              | 9.51.10 <sup>-10</sup>  | 5.03.10 <sup>-10</sup> | 0.47                                    | 0.25 |

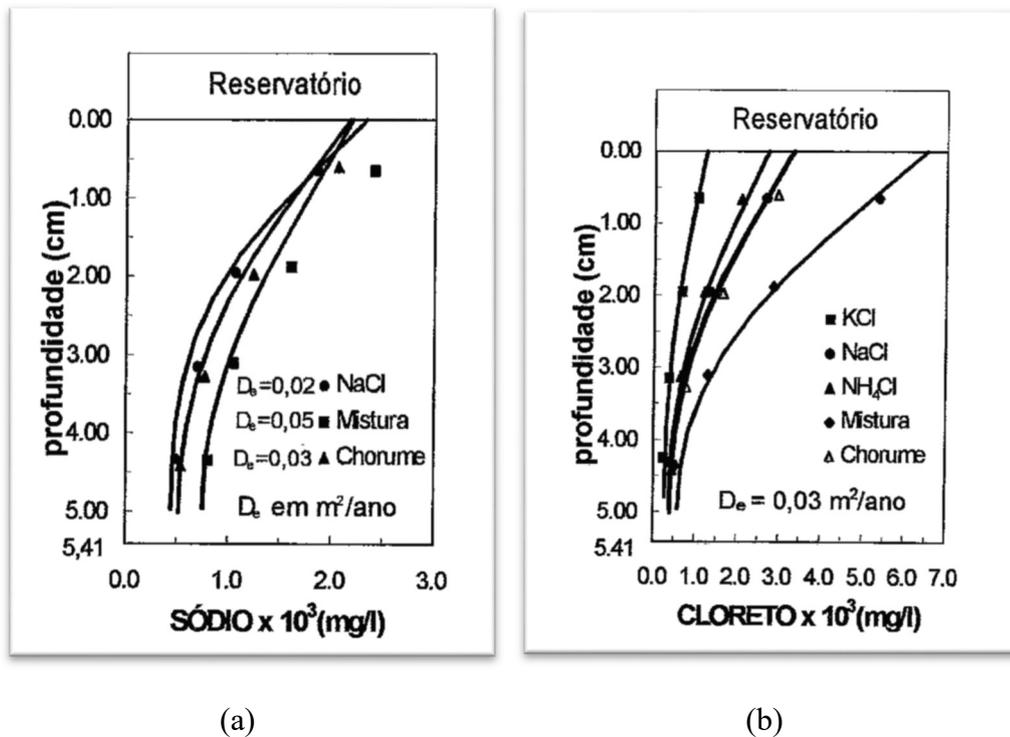
Não foram calculados os coeficientes de determinação para os ajustes do Pollute. Já os ajustes de CCE apresentam coeficientes de determinação bastante satisfatório, próximo a um tanto para o cloreto como para o potássio.

Vale observar que o fator de tortuosidade aparente obtido assumiu valores esperados para solos compactados ( $0 < \tau_a < 1$ ). Entretanto a solução do pollute apresenta valores ligeiramente maiores do que os determinados para CCE.

- **Ensaio monossolução NaCl**

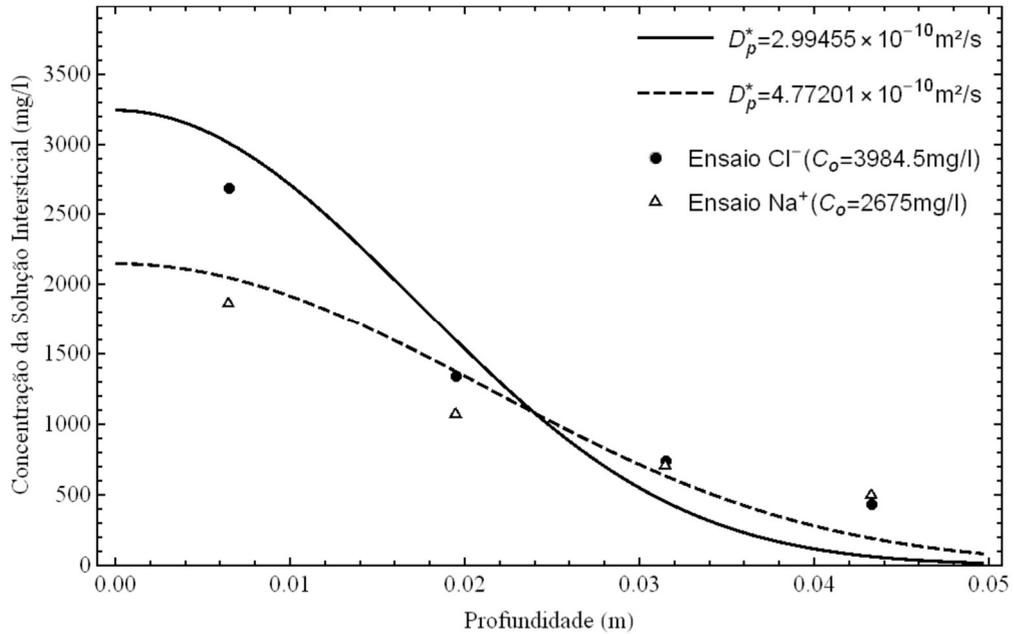
São apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, os ajustes das soluções do Pollute e CCE aos resultados de transporte difusivo no solo realizados por Ritter (1998).

Figura 4.15 – Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a)  $\text{Na}^+$ , (b)  $\text{Cl}^-$



Fonte: RITTER, 1998.

Figura 4.16 – Ajuste da solução CEE aos resultados de Ritter (1998) – NaCl



Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentadas as principais informações obtidas a partir dos ajustes para melhor análise e comparação entre as soluções utilizadas.

Tabela 4.4 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de NaCl de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon           | $c_0$ (mg/l) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                       | Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ) |        |
|-------------------|---------------|--------------|--|-----------------------|---------------------------------------|--------|
|                   |               |              | Pollute  | CCE                   | Pollute                               | CCE    |
| NaCl              | $\text{Na}^+$ | 2675         | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $4.77 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9897 |
|                   | $\text{Cl}^-$ | 3984.5       | $9.51 \cdot 10^{-10}$  | $2.99 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9910 |

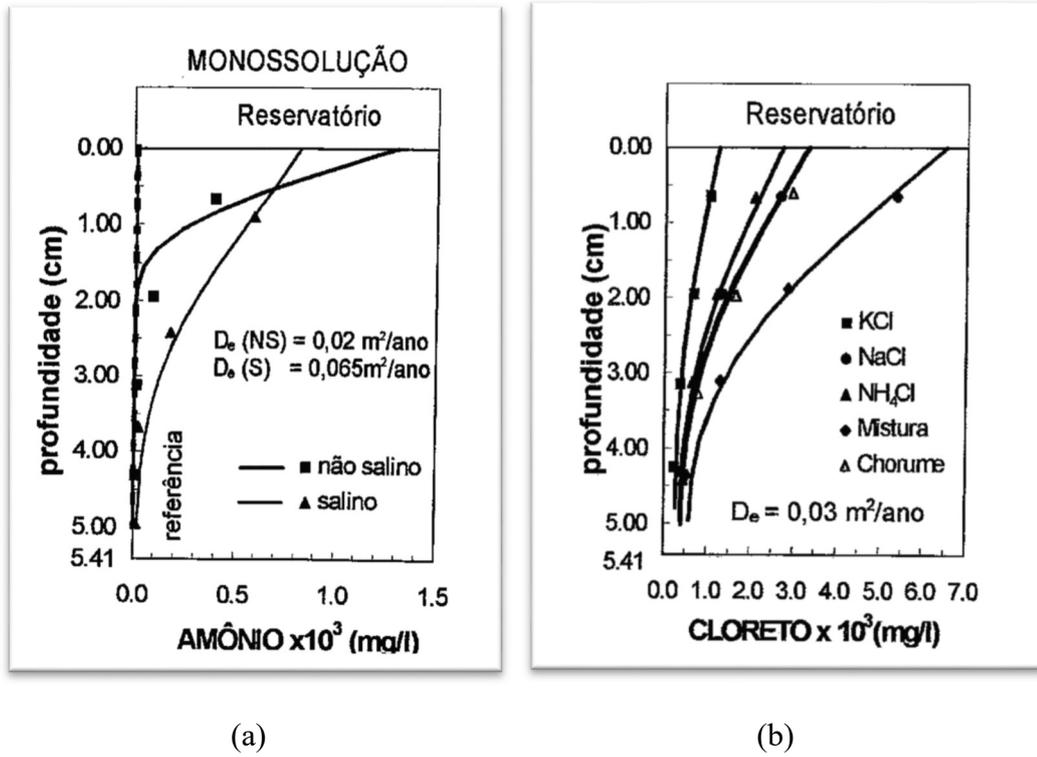
Tabela 4.5 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de NaCl de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon           | $D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                       | Tortuosidade Aparente ( $\tau_a$ ) |      |
|-------------------|---------------|---------------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|------|
|                   |               |                                 | Pollute  | CCE                   | Pollute                            | CCE  |
| NaCl              | $\text{Na}^+$ | $1.33 \cdot 10^{-9}$            | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $4.77 \cdot 10^{-10}$ | 0.48                               | 0.36 |
|                   | $\text{Cl}^-$ | $2.03 \cdot 10^{-9}$            | $9.51 \cdot 10^{-10}$  | $2.99 \cdot 10^{-10}$ | 0.47                               | 0.15 |

• **Ensaio monossolução NH<sub>4</sub>Cl**

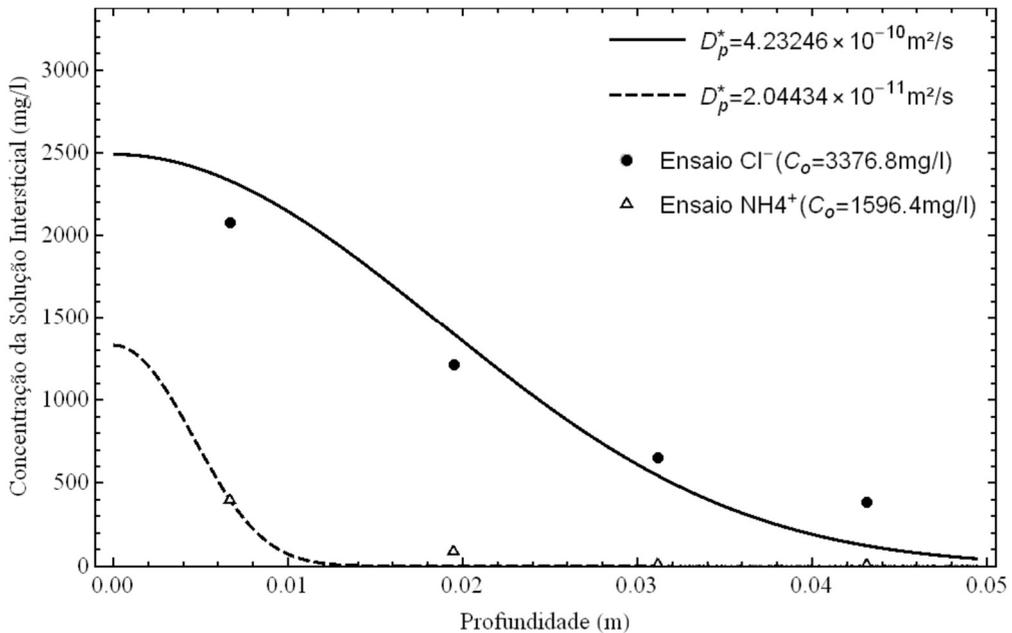
As curvas apresentadas a partir dos ajustes das soluções do Pollute e CCE são apresentadas nas Figuras 4.17 e Figura 4.18.

Figura 4.17 – Ajuste da solução do Pollute aos resultados de Ritter (1998): (a) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (b) Cl<sup>-</sup>



Fonte: RITTER., 1998

Figura 4.18 – Ajuste da solução CEE aos resultados de Ritter (1998) – NH<sub>4</sub>Cl



Para melhor comparação entre os ajustes obtidos, as principais informações foram sumarizadas nas Tabela 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon           | $c_0$ (mg/l) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                        | Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ) |                        |
|-------------------|---------------|--------------|--|------------------------|---------------------------------------|------------------------|
|                   |               |              | Pollute  | CCE                    | Pollute                               | CCE                    |
|                   |               |              | $\text{NH}_4\text{Cl}$   | $\text{NH}_4^+$        | 1596.4                                | $6.34 \times 10^{-10}$ |
|                   | $\text{Cl}^-$ | 3376.8       | $9.51 \times 10^{-10}$   | $4.23 \times 10^{-10}$ | -                                     | 0.991095               |

Tabela 4.7 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de Ritter (1998).

| Ensaio de Difusão | Íon           | $D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                        | Tortuosidade Aparente ( $\tau_a$ ) |                        |
|-------------------|---------------|---------------------------------|--|------------------------|------------------------------------|------------------------|
|                   |               |                                 | Pollute  | CCE                    | Pollute                            | CCE                    |
|                   |               |                                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$   | $\text{NH}_4^+$        | $1.96 \cdot 10^{-9}$               | $6.34 \times 10^{-10}$ |
|                   | $\text{Cl}^-$ | $2.03 \cdot 10^{-9}$            | $9.51 \times 10^{-10}$   | $4.23 \times 10^{-10}$ | 0.47                               | 0.21                   |

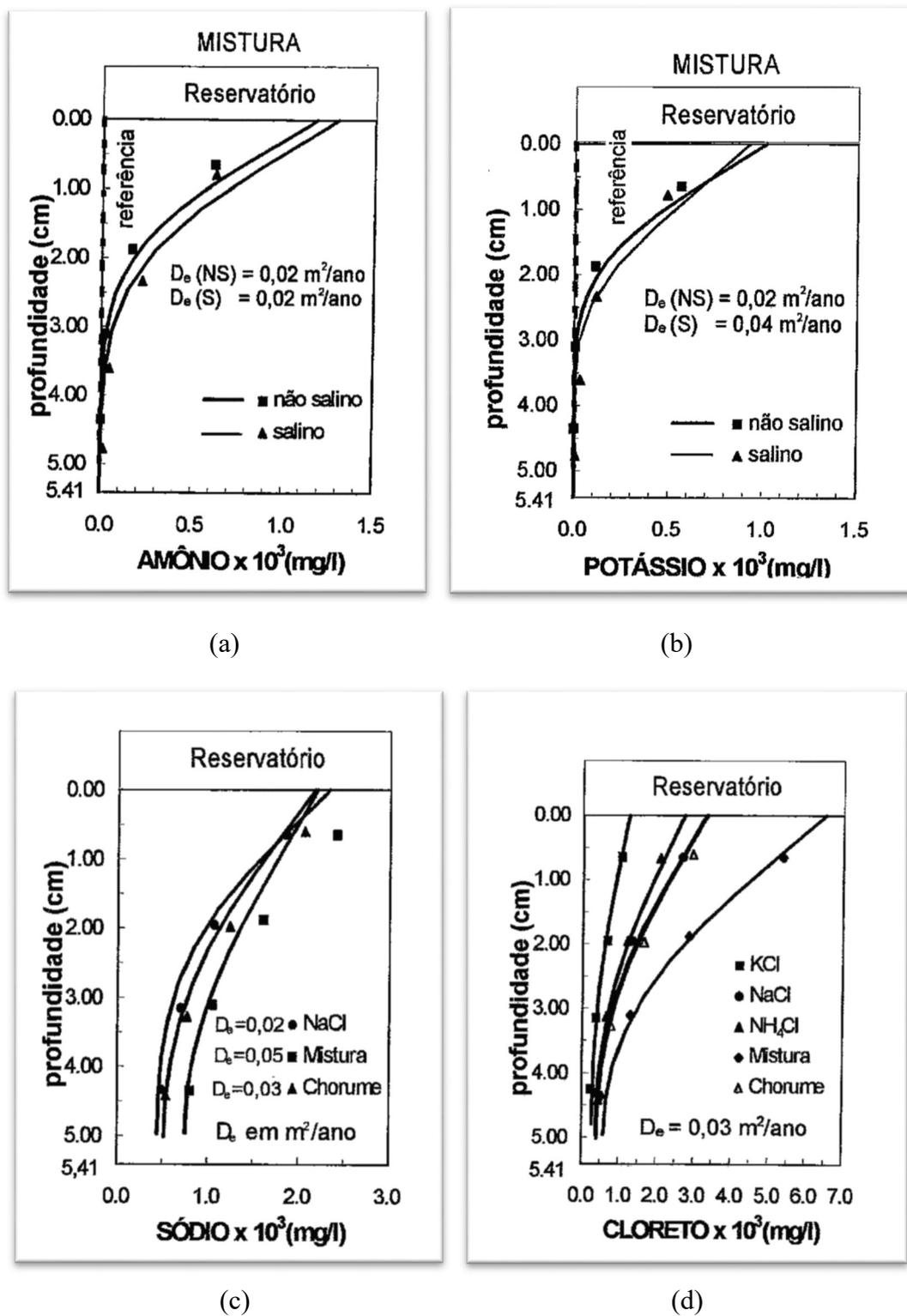
Os valores dos coeficientes de determinação apresentados para os ajustes da CCE estão próximos a um, indicando um ajuste satisfatório para solução CCE. Não foram determinados valores desse coeficiente para solução do Pollute.

- **Ensaio da mistura**

Os ajustes das soluções do Pollute e CCE aos resultados de transtope difusivo no solo realizados são apresentados nos graficos das Figuras 4.19 e 4.20.

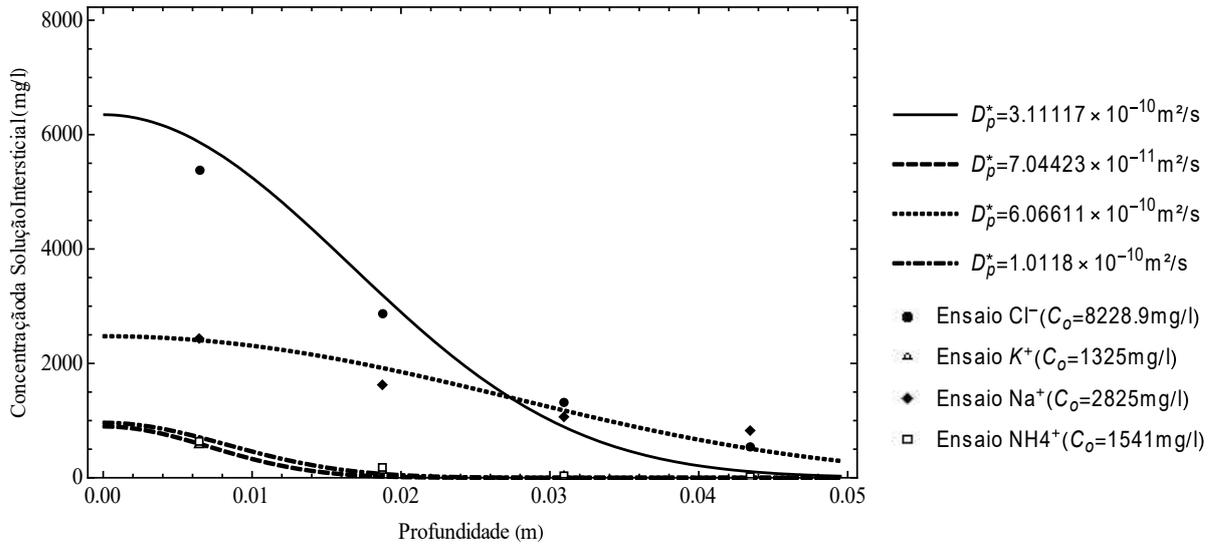
Figura 4.19 – Ajuste da solução do Pollute aos resultados da mistura de Ritter (1998):

(a)  $\text{NH}_4^+$ , (b)  $\text{K}^+$ , (c)  $\text{Na}^+$ , (d)  $\text{Cl}^-$ .



Fonte: RITTER, 1998.

Figura 4.20 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Ritter (1998) – Mistura



A partir das curvas dos gráficos e das informações sumarizadas nas Tabelas 4.8 e 4.9, é possível realizar uma melhor análise dos ajustes obtidos por cada solução.

Tabela 4.8 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios da mistura de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon             | $c_0$ (mg/l) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                       | Coeficiente de Determinação ( $R^2$ ) |        |
|-------------------|-----------------|--------------|--|-----------------------|---------------------------------------|--------|
|                   |                 |              | Pollute  | CCE                   | Pollute                               | CCE    |
| Mistura           | $\text{Cl}^-$   | 8228.9       | $9.51 \cdot 10^{-10}$  | $3.11 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9956 |
|                   | $\text{K}^+$    | 1325         | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $1.66 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9947 |
|                   | $\text{Na}^+$   | 2825         | $1.58 \cdot 10^{-9}$   | $6.06 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9932 |
|                   | $\text{NH}_4^+$ | 1541         | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $1.76 \cdot 10^{-10}$ | -                                     | 0.9954 |

Tabela 4.9 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios da mistura de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon             | $D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |                       | Tortuosidade Aparente ( $\tau_a$ ) |      |
|-------------------|-----------------|---------------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|------|
|                   |                 |                                 | Pollute  | CCE                   | Pollute                            | CCE  |
| Mistura           | $\text{Cl}^-$   | $2.03 \cdot 10^{-9}$            | $9.51 \cdot 10^{-10}$  | $3.11 \cdot 10^{-10}$ | 0.47                               | 0.15 |
|                   | $\text{K}^+$    | $1.96 \cdot 10^{-9}$            | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $1.66 \cdot 10^{-10}$ | 0.32                               | 0.08 |
|                   | $\text{Na}^+$   | $1.33 \cdot 10^{-9}$            | $1.58 \cdot 10^{-9}$   | $6.06 \cdot 10^{-10}$ | 1.19                               | 0.46 |
|                   | $\text{NH}_4^+$ | $1.96 \cdot 10^{-9}$            | $6.34 \cdot 10^{-10}$  | $1.76 \cdot 10^{-10}$ | 0.32                               | 0.09 |

Mais uma vez é possível analisar através do coeficiente de determinação para a solução CCE, indicado na Tabela 4.8, que os ajustes obtidos apresentam resultados bastante satisfatório. Os valores determinados para o fator de tortuosidade aparente da Solução da CCE estão dentro

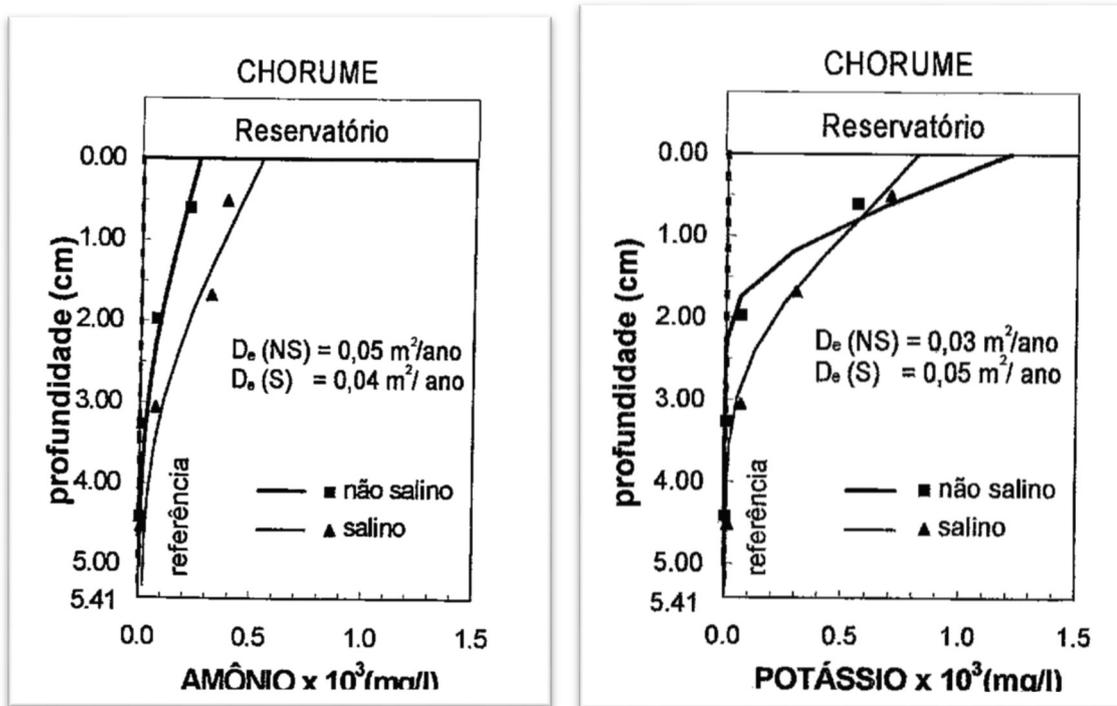
do intervalo esperado ( $0 < \tau_a \leq 1$ ), com o sódio assumindo o maior valor (0.46) dentre os outros íons. O mesmo comportamento é observado para solução do Pollute, entretanto o sódio excede o intervalo esperado (1.19), que indica que  $D_0 < D_e$ .

- **Ensaio do lixiviado**

Os ajustes das soluções do Pollute e CCE aos resultados de tranpote difusivo no solo realizados são apresentados nos graficos das Figuras 4.21 e 4.22.

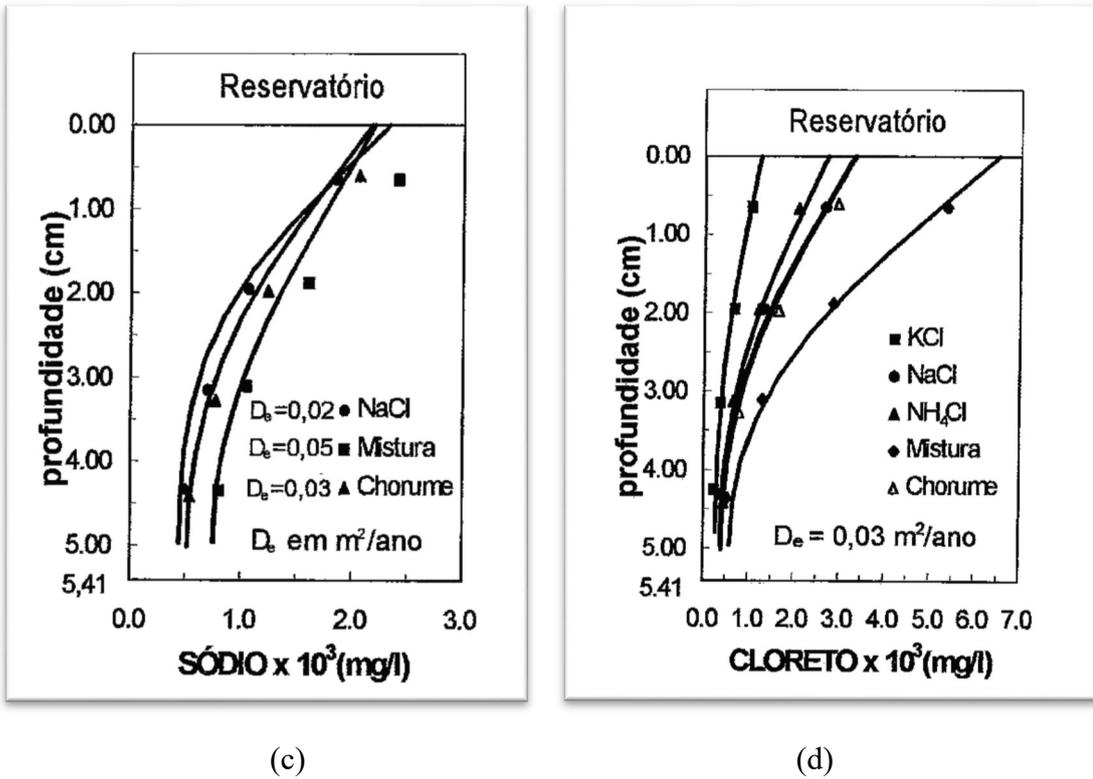
Figura 4.21 – Ajuste da solução do Pollute aos resultados do lixiviado de Ritter (1998):

(a)  $\text{NH}_4^+$  (b)  $\text{K}^+$  (c)  $\text{Na}^+$  (d)  $\text{Cl}^-$



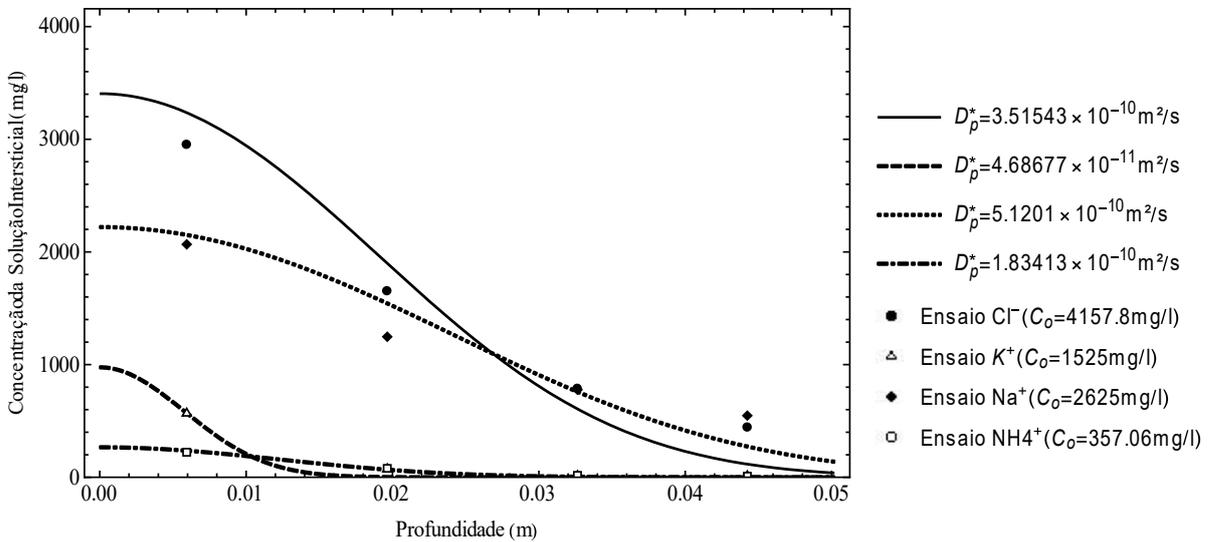
(a)

(b)



Fonte: RITTER, 1998.

Figura 4.22 – Ajuste da solução CCE aos resultados de Ritter (1998) – Lixiviado



As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam as principais informações obtidas a partir dos ajustes para melhor análise e comparação entre as soluções utilizadas.

Tabela 4.10 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios do lixiviado de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon                          | $c_0$ (mg/l) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $m^2/s$ ) |                 | Coeficiente de Determinação ( $r^2$ ) |        |
|-------------------|------------------------------|--------------|--|-----------------|---------------------------------------|--------|
|                   |                              |              | Pollute  | CCE             | Pollute                               | CCE    |
| Lixiviado         | Cl <sup>-</sup>              | 4157.8       | $9.51.10^{-10}$                                  | $3.51.10^{-10}$ | -                                     | 0.9939 |
|                   | K <sup>+</sup>               | 1525         | $9.51.10^{-10}$                                  | $1.09.10^{-10}$ | -                                     | 0.9963 |
|                   | Na <sup>+</sup>              | 2625         | $9.51.10^{-10}$                                  | $5.12.10^{-10}$ | -                                     | 0.9924 |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 357.06       | $1.58.10^{-9}$                                   | $7.48.10^{-10}$ | -                                     | 0.9579 |

Tabela 4.11 – Comparação de parâmetros obtidos a partir dos ajustes da solução do Pollute e CCE aos ensaios do lixiviado de Ritter (1998)

| Ensaio de Difusão | Íon                          | $D_0$ ( $m^2/s$ ) | Coeficiente de difusão efetivo $D_e$ ( $m^2/s$ ) |                 | Tortuosidade Aparente ( $\tau_a$ ) |      |
|-------------------|------------------------------|-------------------|--|-----------------|------------------------------------|------|
|                   |                              |                   | Pollute  | CCE             | Pollute                            | CCE  |
| Lixiviado         | Cl <sup>-</sup>              | $2.03.10^{-9}$    | $9.51.10^{-10}$                                  | $3.51.10^{-10}$ | 0.47                               | 0.17 |
|                   | K <sup>+</sup>               | $1.96.10^{-9}$    | $9.51.10^{-10}$                                  | $1.09.10^{-10}$ | 0.49                               | 0.06 |
|                   | Na <sup>+</sup>              | $1.33.10^{-9}$    | $9.51.10^{-10}$                                  | $5.12.10^{-10}$ | 0.72                               | 0.38 |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | $1.96.10^{-9}$    | $1.58.10^{-9}$                                   | $7.48.10^{-10}$ | 0.81                               | 0.38 |

Todos os íons apresentaram valores elevados, próximos a um, de coeficiente de determinação para os ajustes da solução CCE. O fator de tortuosidade aparente assume valores dentro do intervalo esperado, com valores um pouco mais elevado para modelagem do Pollute.

Com a intenção de apresentar os dados analisados de forma consolidada, apresenta-se as Tabelas 4.12 e 4.13.

Tabela 4.12 – Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo – Ritter (1998)

| Ensaio             | Cl <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| KCl                | $9,51.10^{-10}$ | ---             | $9,51.10^{-10}$ | ---                          |
| NaCl               | $9,51.10^{-10}$ | $6,34.10^{-10}$ | ---             | ---                          |
| NH <sub>4</sub> Cl | $9,51.10^{-10}$ | ---             | ---             | $6,34.10^{-10}$              |
| Mistura            | $9,51.10^{-10}$ | $1,58.10^{-9}$  | $6,34.10^{-10}$ | $6,34.10^{-10}$              |
| Lixiviado          | $9,51.10^{-10}$ | $9,51.10^{-10}$ | $9,51.10^{-10}$ | $1,58.10^{-9}$               |
| Média              | $9,51.10^{-10}$ | $1,06.10^{-9}$  | $8,45.10^{-10}$ | $9,49.10^{-10}$              |
| Desvio Padrão      | 0               | $4,81.10^{-10}$ | $1,83.10^{-10}$ | $5,46.10^{-10}$              |

Tabela 4.13 – Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo – CCE

| Ensaio             | Cl <sup>-</sup>        | Na <sup>+</sup>        | K <sup>+</sup>         | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| KCl                | 5,03.10 <sup>-10</sup> | ---                    | 1,53.10 <sup>-10</sup> | ---                          |
| NaCl               | 2,99.10 <sup>-10</sup> | 4,77.10 <sup>-10</sup> | ---                    | ---                          |
| NH <sub>4</sub> Cl | 4,23.10 <sup>-10</sup> | ---                    | ---                    | 5,12.10 <sup>-11</sup>       |
| Mistura            | 3,11.10 <sup>-10</sup> | 6,06.10 <sup>-10</sup> | 1,66.10 <sup>-10</sup> | 1,76.10 <sup>-10</sup>       |
| Lixiviado          | 3,51.10 <sup>-10</sup> | 5,12.10 <sup>-10</sup> | 1,09.10 <sup>-10</sup> | 7,48.10 <sup>-10</sup>       |
| Média              | 3,77.10 <sup>-10</sup> | 5,32.10 <sup>-10</sup> | 1,43.10 <sup>-10</sup> | 3,25.10 <sup>-10</sup>       |
| Desvio Padrão      | 8,53.10 <sup>-11</sup> | 6,67.10 <sup>-11</sup> | 2,99.10 <sup>-11</sup> | 3,72.10 <sup>-10</sup>       |

A razão entre o valor do coeficiente de difusão médio para os íons apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13, definidos pelo POLLUTE e pela solução CCE são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Dados consolidados do coeficiente de difusão efetivo médio

|                              | $D_e$ (Pollute)        | $D_e$ (CCE)            | $D_e$ (Pollute)/ $D_e$ (CCE) |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| Cl <sup>-</sup>              | 9.51.10 <sup>-10</sup> | 3.77.10 <sup>-10</sup> | 2.55                         |
| Na <sup>+</sup>              | 1.06.10 <sup>-9</sup>  | 5.32.10 <sup>-10</sup> | 1.99                         |
| K <sup>+</sup>               | 8.45.10 <sup>-10</sup> | 1.43.10 <sup>-10</sup> | 5.91                         |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 9.49.10 <sup>-10</sup> | 3.25.10 <sup>-10</sup> | 2.92                         |

Conforme se observa na Tabela 4.14, o impacto entre as soluções não altera a ordem de grandeza da variável. De fato, para se observar uma mudança considerável no transporte difusivo do contaminante, seria necessária uma variação de pelo menos uma ordem de grandeza.

## CONCLUSÃO

Este trabalho teve como principal objetivo analisar a modelagem da solução semi-analítica da Camada Contaminante Equivalente (CCE) proposta por Paz (2015), a partir de dados experimentais obtidos por Ritter (1998) em ensaios de difusão pura com reservatório único, e comparar os resultados com a solução obtida pelo software Pollute.

Para essa análise foram determinados, primeiramente, os coeficientes de difusão efetivo e os parâmetros da isoterma não linear de Freundlich utilizando a modelagem da CCE. Posteriormente, foram comparados os ajustes dos resultados das duas soluções: o Pollute, modelagem matemática amplamente utilizada desde a década de 80; e a Camada Contaminada Equivalente, desenvolvida recentemente, em 2015.

A grande vantagem da solução semi-analítica proposta por Paz (2015) é que os ajustes são feitos considerando, simultaneamente, tanto os valores medidos da concentração do reservatório obtida ao longo do tempo quanto os valores medidos da concentração da solução intersticial obtidos ao longo do solo. Outra vantagem é que a solução semi-analítica da Camada Contaminada Equivalente foi implementada utilizando o Software Mathematica, com possibilidades de modificações e controle pelo usuário. Essa é uma das principais diferenças ao se comparar com o software Pollute, uma solução caixa preta.

De forma geral, observa-se que na maior parte dos casos os valores dos coeficientes de difusão efetivo ficaram dentro do intervalo esperado, isto é, menores que  $D_0$  (coeficiente de difusão efetivo em solução aquosa), e ligeiramente próximos entre as duas soluções. No entanto, os coeficientes de difusão efetivo obtidos na modelagem da solução da CCE são menores do que os determinados por Ritter (1998). É esperado que o transporte de contaminantes reativos em meios porosos seja mais lento do que os verificados para soluções aquosas livres. Apesar disso, ao realizar uma comparação matemática entre os resultados obtidos por ambas as soluções, observa-se que a razão entre o  $D_e$  do Pollute e do  $D_e$  da CCE é menor do que 10, o que conduz a conclusão de que os valores representam a mesma ordem de grandeza.

Para os ajustes dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote, a CCE utilizou o modelo de isoterma não linear de Freundlich para todos os ensaios. Ritter (1998), por sua vez, realizou análises comparativas caso a caso e utilizou o modelo que melhor se ajustou aos seus resultados. De forma comparativa, foi possível observar uma diferença entre os valores dos parâmetros determinados para cada solução.

Na tese de Ritter (1998), as curvas de concentração foram plotadas em função da profundidade do solo, após as 72 horas do ensaio. Como dito anteriormente, a solução da CCE obteve ajustes para uma condição simultânea: concentração x tempo x profundidade, através dos ajustes tridimensionais. Esse ajuste permite uma avaliação mais global e real do transporte de contaminantes por difusão.

Outra diferença na metodologia entre a solução CCE e o Pollute, é a camada “b”. Essa camada está diretamente relacionada ao soluto disponível para difusão. A CCE apresenta então uma equivalência entre a solução do reservatório e os contaminantes presentes, considerando um meio homogêneo equivalente.

Por fim, foi verificado que a modelagem da CCE apresentou coeficientes e ajustes coerentes do ponto de vista físico de cada parâmetro e apresentou uma aplicação bastante satisfatória aos resultados dos ensaios de Ritter (1998), vide os gráficos e tabelas apresentados nessa dissertação.

Cabe destacar que esses modelos matemáticos têm como objetivo indicar projeções comportamentais dos contaminantes e que, portanto, podem assumir algumas premissas diferentes das adotadas nos ensaios em laboratório, como por exemplo, background dos solos, uma vez que as equações, dos modelos matemáticos aqui analisados, não contemplam essa premissa. Nesse sentido, os experimentos e as soluções de modelagem apresentadas servem ao meio acadêmico como ferramentas complementares de análise.

Em relação às recomendações, no sentido de complementar este estudo, são apontadas algumas recomendações:

- Aplicação da nova solução. Camada Contaminada Equivalente. a ensaios de difusão pura com variação da altura do solo, maior tempo de ensaio e mais pontos analisados;
- Aplicação mais efetiva do ajuste tridimensional da CCE a ensaios de difusão pura
- Avaliação das possíveis correlações entre os parâmetros  $D_p^*$ ,  $b$ ,  $D_e$  e  $H_f$

## REFERÊNCIAS

ABELPRE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2013.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos**. NBR 8419. 1984.

AGUIAR, A. B. **O emprego do permeâmetro de Guelph na determinação da permeabilidade do solo de camadas de lixo e sua cobertura**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2001.

BARBOSA, M. C. **Investigação geoambiental do depósito de argila sob o aterro de gramacho**. 1994. 328 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1994.

Barbosa, M. C.; Almeida, M. S. S.; Ehrlich, M. Ions diffusion through an organic saline clay soil. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS, 1996a, Osaka, Japan, Balkema, v. 1, 1996a, p. 7-12.

Barbosa, M. C.; Almeida, M. S. S.; Ehrlich, M. Characterization of an organic saline clay for geotechnical and environmental purposes. **Soils and Rocks**, v. 19, n. 2, p. 137-148, 1996b.

BARONE, F. S.; ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M. A Laboratory estimation of diffusion and adsorption coefficients for several volatile organics in a natural clayey soil. **Journal of contaminant hydrology**, v. 10, n. 3, p. 225-250, 1992.

BARONE, F. S.; YANFUL, E. K.; QUIGLEY, R. M.; ROWE, R. K. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 26, n. 2, p. 189-198, 1989.

BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. 269 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1997.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, v.147. n. 248, 3 ago. 2010. Seção 1, p. 3.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação e dá outras providências. **Planalto.gov**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm). Acesso em: 13 jan. 2017.

BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C.; GILLHAM, R. W. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 33-99, 1989.

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 492-501, 2007.

CONAMA Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial União [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 dez. 2009, 16p.

DEMUELENAERE, R.G.A. **Análise geoquímica do transporte dos principais elementos constituintes do chorume em meios porosos**. 2009. 196p. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2010.

EPA. **Batch -Type procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemical**. In: Technical Resource Document, 1992.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. 1 ed., Nova York: Mc Millan Publishing Company, USA, 1993.

FREZZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. 1 ed. Nova Jersey: Prentice Hall. Inc, 1979.

GOODLL, D. C; QUIGLEY, R. M. Pollutant migration for two sanitary landfill site near Samia, Ontario. **Canadian Geotechnical Journal**, n. 14, p. 223-236, 1977.

GURJÃO, C. M. C. **Estimativa de propriedades geoambientais de camadas impermeabilizantes de solos tropicais**. 2005. 257 p. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.

LEITE, A. do L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 2001. 274 p. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LERAMN, A. **Geochemical processes in water and sediments environments**. 1 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1979.

LIM, P. C.; BARBOUR, S. L.; FREDLUNG, D. G. Effect of degree of saturation on the adsorption characteristics of inorganic chemical in unsaturated soils. **Geoenvironment 2000**. New York, v. 1, P. 815-828, 1995.

MENDONÇA, R. M. G. **Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro**. 2000. 295 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MOTA, M. F. P. **Avaliação da contaminação do solo e o transporte de contaminantes no lixão da Marambaia**. Nova Iguaçu. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e do Meio Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2005.

PAZ, Y. P. L. **Solução semi-analítica para modelagem das condições inicial e de contorno aplicáveis ao ensaio de difusão pura**. 2015. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2015.

RAO, P. S. C. **Pore-geometry effects on solute dispersion in aggregated soils and evaluation of a predictive**. 1974. Ph.D. Dissertation, University of Hawaii. 1974.

RITTER, E. **Efeito da salinidade na difusão e sorção de alguns íons inorgânicos em um solo argiloso saturado**. 1998. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

RITTER, E., EHRLICH, M.; BARBOSA, M. C. A Difusão molecular no transporte de contaminantes através de solos. In: III SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS – REGEO'95, 1995, Ouro Preto, MG, 1995, p. 409-425.

ROWE, R. K. **Pollutant transport through barriers**. Geotechnical practice for waste disposal'87. ASCE Specialty Conf. Michigan, EUA. 1987.

ROWE, R. K.; BOOKER, J. R. POLLUTE Version 7 Reference Guide. User guide. **GAEA Technologies Ltd.**, Whitby, Ontario, Canada. 2004. Disponível em: [http://www.gaea.ca/public/Pollute7\\_Users\\_Guide.pdf](http://www.gaea.ca/public/Pollute7_Users_Guide.pdf). Acesso em: 15 set. 2015.

ROWE, R. K.; BOOKER, J. R. Pollutant Migration in Soils of Finite Depth. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 111, n. 4, p. 479-499, 1985.

ROWE, R. K.; BOOKER, J. R. An efficient analysis of pollutant migration through soil. In: LEWIS, R. W.; HINTON, E.; BETTES, P.; SCHREFLER, B. A. (Eds.), **Numerical methods for transient and coupled problems**. John Wiley, New York, USA, 1987, p. 13-42.

ROWE, R. K.; CAERS, C. J.; BARONE, F. Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 25, n. 1, p. 108-118, 1988.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W.; BOOKER, J. R.; BRACHMAN, R. **Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**. Spon press, 2nd ed., v.1, p. 586, 2004.

SHACKELFORD, C. D. Critical concepts for column testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 120, n. 10, p. 1804-1828, 1994.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil. I: background. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 117, n. 3, p. 467-484, 1991a.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil. II: results for compacted clay. **Journal of Geotechnical Engineering**, v. 117, n. 3, p. 485-506, 1991b.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E.; LILJESTRAND, H. M. Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soil. **Journal of contaminant hydrology**, v. 4, n. 3, p. 241-273, 1989.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo. In: II SIMPÓSIO NACIONAL DE USO DA ÁGUA NA AGRICULTURA. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, p.1-12, 2006.

YONG, R. N.; MOHAMED, A.; WARKETING, B. **Principles of contaminant transport in soils.** 1 ed., Amsterdan: Elsevier, 1992.