

Aplicação de solução semianalítica para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura com lixiviado

Application of semi-analytical solution for modeling sorption and pure diffusion assays with leachate

Marcelle Carneiro Fonseca¹ , Elisabeth Ritter^{1*} , André Luís Brasil Cavalcante² 

RESUMO

A implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010) foi um marco para a disposição final e o tratamento de resíduos sólidos no país. A contaminação decorrente da negligência na disposição dos resíduos sólidos urbanos atinge sistemas naturais vitais para a existência humana. Torna-se, portanto, fundamental compreender os mecanismos que estão envolvidos no transporte de contaminantes e os dispositivos geotécnicos para mitigar e/ou remediar os impactos. Neste trabalho, é apresentada a utilização de 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 Jardim Gramacho (K^+ , Cl^- , Na^+ e NH_4^+), por difusão química e sorção. O Aterro de Resíduos Urbanos de Jardim Gramacho está localizado em Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro, e operou por mais de 30 anos, de 1978 a 2012. Para a compreensão dos mecanismos de transporte, foi utilizada uma solução semi-analítica denominada de camada contaminada equivalente (CCE), proposta por Paz, em 2015, com o objetivo de traçar, no tempo e no espaço, o comportamento desses contaminantes ao longo da amostra de solo utilizada. A vantagem da utilização dessa solução analítica é que ela atende com maior rigor as condições de contorno dos experimentos analisados, quando comparadas com as soluções disponíveis na literatura. Os resultados mostram que os coeficientes de difusão efetivo determinados pela solução CCE apresentam-se dentro dos intervalos indicados na literatura.

Palavras-chave: resíduos sólidos; transporte de contaminantes; modelagem matemática; difusão; sorção.

ABSTRACT

The implementation of the National Solid Waste Policy (Law No. 12.305, of August 2, 2010) was a milestone for the final disposal and treatment of solid waste in the country. The contamination due to negligence in the disposal of urban solid waste reaches natural resources and systems vital to human existence. It is, therefore, essential to understand the mechanisms involved in the transport of contaminants and the best geotechnical devices to mitigate and/or remediate impacts. This paper presents the use of mathematical models applied to the results of the experiments carried out by Ritter, in 1998, to determine the transport of the main inorganic ions found in the leachate of Jardim Gramacho landfill (K^+ , Cl^- , Na^+ and NH_4^+), by chemical diffusion and sorption mechanisms. The Jardim Gramacho Urban Waste Landfill was located in Duque de Caxias, state of Rio de Janeiro, and operated for more than 30 years, from 1978 to 2012. In order to understand these transport mechanisms, a semi-analytical solution, denominated Equivalent Contaminated Layer (ECL) proposed by Paz, in 2015, was used to trace, in time and space, the behavior of these contaminants along the soil sample used. The advantage of using this analytical solution is that it meets more accurately the boundary conditions of the analyzed experiments, when compared with the solutions available in the literature. The results show that the effective diffusion coefficients determined by the ECL solution are within the ranges indicated in the literature.

Keywords: urban solid waste; transport of pollutants; mathematical modeling; diffusion; sorption.

INTRODUÇÃO

A implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010) (BRASIL, 2010) foi um marco para a disposição

final e o tratamento de resíduos sólidos no país. Torna-se, portanto, fundamental compreender os mecanismos que estão envolvidos no transporte de contaminantes e os dispositivos geotécnicos aptos a

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

²Universidade de Brasília - Brasília (DF), Brasil.

*Autor correspondente: ritteruerj@gmail.com

Recebido: 25/07/2017 - Aceito: 16/07/2018 - Reg. ABES: 183126

mitigar e/ou remediar os impactos. Essa política instituiu a obrigatoriedade da substituição dos depósitos a céu aberto (“lixões”) por aterros sanitários. 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. A criação dessa política teve como uns dos objetivos a adequabilidade das áreas onde são depositados os resíduos e a proteção do solo e da água subterrânea durante a vida útil do aterro sanitário. Faz-se, pois, cada vez mais primordial 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 química, é necessário que estudos sejam cada vez mais desenvolvidos a fim 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 do espaço.

Para que as soluções matemáticas descrevam da forma mais aproximada possível o ocorrido nos solos durante o transporte de solutos, é necessário o entendimento dos processos físicos e químicos associados ao fenômeno, bem como a compreensão e correta determinação dos parâmetros geotécnicos que descrevem tais mecanismos e, por fim, o correto estabelecimento das condições de contorno que descrevam os procedimentos dos ensaios realizados em laboratório.

O avanço de um contaminante através do solo é governado pelos mecanismos de transporte e de interação solo-contaminante envolvidos. O transporte de substâncias dissolvidas na água, denominadas de solutos, pode ser caracterizado, segundo Freeze e Cherry (1979), como um fluxo em que ocorre o processo de transferência dessas substâncias dissolvidas segundo mecanismos físico-químico e biológico. As principais mecânicas de transporte são a advecção (ou percolação) e a dispersão hidrodinâmica, que inclui a dispersão mecânica e a difusão molecular (LERMAN, 1979; FETTER, 1993). A interação solo-contaminante está relacionada com os processos de transferência dos contaminantes presentes no líquido intersticial para as partículas sólidas, compreendendo a sorção, a precipitação e a complexação. A sorção inclui a adsorção e a desadsorção (ou dessorção) resultantes das trocas iônicas entre os íons presentes no lixiviado e no líquido intersticial do solo.

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 aconteçam os deslocamentos das moléculas/íons de zonas de maior concentração para as de menor concentração.

Ensaios que medem somente a difusão molecular, ou difusão pura, podem ser efetuados em células de difusão simples (ROWE; CAERS; BARONE, 1988; BARONE *et al.*, 1989), as quais impedem o fluxo advectivo, permitindo, assim, que somente a difusão molecular ocorra. Ensaios de equilíbrio em lote (ou *batch tests*) são efetuados em paralelo para quantificar a sorção.

Para baixas velocidades de advecção ($v = 10^{-1}$ m.ano⁻¹), Rowe e Booker (1987), a partir de evidências experimentais, mostrou que, em solos finos, de baixa permeabilidade, a difusão molecular predomina sobre a dispersão mecânica. A velocidade de advecção tende a zero e, para se modelar o transporte de um soluto somente por difusão, utiliza-se a Equação 1:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} - \frac{\rho_d K_d}{n} \frac{\partial c_w}{\partial t} \quad (1)$$

Em que:

D_e = coeficiente de difusão molecular efetiva [L²T⁻¹];

ρ_d = massa específica seca do material [ML⁻³];

K_d = coeficiente de partição ou distribuição [L³M⁻¹];

n = porosidade [adimensional];

c_w = concentração da espécie química por unidade de volume de fluido percolado [ML⁻³].

Reescrevendo-a, temos a Equação 2:

$$R \frac{\partial c_w}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_w}{\partial z^2} \quad (2)$$

Em que R é o coeficiente de retardamento, dado pela Equação 3:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (3)$$

O objetivo deste estudo é implementar e utilizar a modelagem da solução semianalítica da camada contaminante equivalente (CCE) (PAZ, 2015) a partir de dados experimentais obtidos por Ritter (1998) em ensaios de difusão pura com reservatório único para lixiviado em solo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Será apresentada a contextualização do solo utilizado no experimento de Ritter (1998) e os resultados do ensaio de difusão realizado. O método da solução da CCE, proposto por Paz (2015), será utilizado para definir os parâmetros de coeficiente de difusão. O método será apresentado de forma resumida na subseção Método para resolver a equação de transporte.

Materiais

O Aterro de Resíduos Urbanos de Gramacho localizava-se em Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro, e operou por mais de 30 anos,

de 1978 a 2012. Ele ocupa uma área de mangue de cerca de 1,2 km², nas margens da Baía de Guanabara. A fundação de Gramacho é composta de uma argila organossilina, cuja espessura variava entre 5 e 8 m (BARBOSA; ALMEIDA; EHRLICH, 1996). Esse 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 arenoargilosos, 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, constataram-se as baixa e média consistências das argilas orgânica e inorgânica, respectivamente, solos compressíveis, baixa resistência ao cisalhamento e recalque considerável. Além disso, até o ano de 1992, não havia disponível nenhum sistema de coleta do lixiviado produzido pelo aterro. Foi caracterizada também a alta permeabilidade do local — cerca de 10^{-3} cm.s⁻¹ — e a baixa permeabilidade da argila — 10^{-8} cm.s⁻¹. Dessa 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 local e seu lixiviado e elaborar um projeto de recuperação para o Aterro de Resíduos de Jardim Gramacho, foram realizados os primeiros ensaios de difusão com o solo e o lixiviado da região (BARBOSA, 1994). Em função da localização desse aterro junto à Baía de Guanabara, os resultados de Barbosa, Almeida e Ehrlich (1996) indicaram que a salinidade desse solo interferia no processo do transporte dos contaminantes.

Com o objetivo de estudar o efeito da salinidade nos mecanismos de transporte de contaminantes de difusão, a interação solo-contaminante e a sorção e verificar o comportamento dos solos quanto à migração de íons comuns nos lixiviados de aterros sanitários, Ritter (1998) realizou ensaios de difusão e de equilíbrio em lote (*batch test*) para avaliar a sorção. Para melhor controle e facilidade de repetibilidade dos ensaios, não foi utilizado o solo de Gramacho, mas sim um solo fabricado com características semelhantes ao do aterro. Ritter (1998) reproduziu em laboratório solos salinos e não salinos.

Para o presente trabalho, serão analisados somente os ensaios e resultados do solo não salino. Este foi produzido a partir de uma mistura de caulim com 20% de bentonita, tendo sido utilizados um caulim de marca comercial e a bentonita sódica.

O ensaio de equilíbrio em lote tem como objetivo determinar parâmetros de interação entre o solo e os solutos presentes na solução em análise. Com base nesse ensaio, é possível ajustar as curvas de isotermas de sorção por meio de vários modelos. 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 predefinido no qual uma situação de equilíbrio entre

adsorção e dessorção é alcançada à temperatura constante (isotermas). Os resultados de Ritter (1998) estão apresentados no item “Resultados e discussão”, ajustados pela solução apresentada neste artigo.

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 e analisando as concentrações químicas.

Ritter (1998) utilizou uma célula do modelo Barone *et al.* (1989), com diâmetro de 10 cm e altura de 12 cm. A amostra de solo (mistura de 80% de caulim com 20% de bentonita) fora armazenada em câmara úmida até o momento do ensaio e, posteriormente, moldada no interior da célula com uma espátula de modo que se evitasse 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.

O ensaio de Ritter (1998) teve duração de três dias. Para análise química, foram retiradas amostras do lixiviado para todos os dias de ensaio. Ao fim do ensaio, a célula foi desmontada, a solução, descartada e a amostra de solo, seccionada em fatias. Esse seccionamento é realizado para retirada do líquido intersticial para determinação do perfil de concentração. A extração desse líquido é feita por um equipamento de extração, e análises químicas são realizadas.

A Tabela 1 apresenta as condições iniciais do solo moldado na célula de difusão, em que h é a altura do solo moldado, cerca de 5 cm, ρ_d é a massa específica seca, n , a porosidade e w , o teor de umidade, observando-se alto teor de umidade típico de argilas. A Tabela 2 apresenta em destaque as concentrações de cloreto, sódio, potássio e nitrogênio amoniacal do lixiviado utilizado; na sequência, apresenta as concentrações no reservatório (diariamente, ao longo dos 3 dias de ensaio) e da solução intersticial do solo no fim do ensaio nas seguintes profundidades: 0,6 cm (junto ao lixiviado); 1,97 cm; 3,27 cm; e 4,42 cm (na base da célula). Ressalta-se que o lixiviado utilizado apresenta concentrações de cloreto, sódio e potássio em valores representativos dos lixiviados brasileiros e, somente para o nitrogênio amoniacal, essa amostra, excepcionalmente, apresentou concentração abaixo das usuais (SOUTO; POVINELLI, 2007). Na época dos ensaios, esses valores ainda estavam sendo pesquisados.

O gráfico da Figura 1 apresenta os resultados das análises químicas do ensaio de difusão, em que o eixo das abscissas representa a profundidade do ensaio e o das ordenadas, a concentração da solução

Tabela 1 – Dados iniciais do solo ensaio de difusão.

Índices físicos			
h (m)	ρ_d (g.cm ⁻³)	n (%)	w (%)
0,0502	0,79	70	86,02

ρ_d : massa específica seca do material; h : altura da amostra; n : porosidade; w : umidade.

intersticial do solo medida ao fim do ensaio. São apresentados os perfis para cloreto, potássio, sódio e amônio. Ressalta-se que, para os íons potássio e amônio, os perfis se encontram mais retardados, em relação a cloreto e sódio, apresentando baixos valores de concentração a partir de 2 cm de profundidade.

Método para resolver a equação de transporte

O método adotado para resolver a equação de transporte de contaminantes foi o da solução da CCE.

De acordo com Paz (2015), uma modelagem precisa, além de resolver a equação diferencial parcial (EDP), define 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, já que a solução não se encontra no domínio considerado. Um modelo que inclua a solução no domínio, por outro lado, teria de observar a variação do coeficiente de difusão com a posição, pois esse coeficiente, em soluções aquosas livres, tem valor superior àquele em meios porosos. É útil, portanto, considerar a equivalência de sistemas apresentada na Figura2.

No sistema equivalente apresentado na Figura2, 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_j no reservatório.

No instante inicial, a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente é igual à concentração inicial na solução contaminante (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 3.

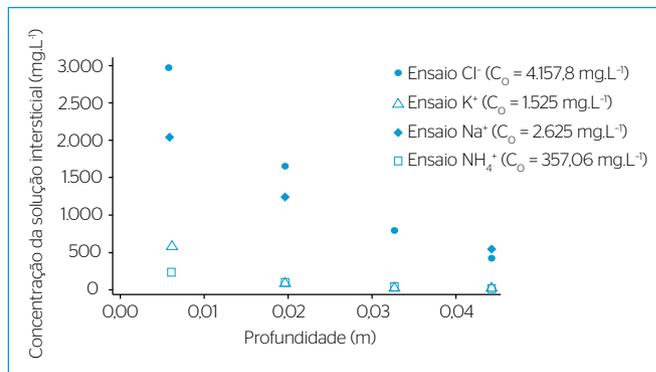


Figura 1 – Resultado do ensaio de difusão em profundidade final do ensaio – 3 dias – lixiviado.

Tabela 2 – Análises químicas do ensaio de difusão do lixiviado, realizado no laboratório de Geotécnica Ambiental do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (1998), com cinco amostras de diferentes concentrações de contaminantes.

Lixiviado				
K ⁺ (c ₀ = 1.525 mg.L ⁻¹)				
t (dias)	0	1,06	2,01	3,07
c _{reservatório} (mg.L ⁻¹)	1.525	1.225	1.150	1.050
x (m)	0,006	0,0197	0,0327	0,0442
c _{solução intersticial} (mg.L ⁻¹)	560	65	5,7	3,7
Cl ⁻ (c ₀ = 4.157,8 mg.L ⁻¹)				
t (dias)	0	1,06	2,01	3,07
c _{reservatório} (mg.L ⁻¹)	4.157,8	39.984	3.811,3	3.811,3
x (m)	0,006	0,0197	0,0327	0,0442
c _{solução intersticial} (mg.L ⁻¹)	2.945,1	1.645,8	779,6	433,1
Na ⁺ (c ₀ = 2.625 mg.L ⁻¹)				
t (dias)	0	1,06	2,01	3,07
c _{reservatório} (m mg.L ⁻¹)	2.625	2.575	2.525	2.475
x (m)	0,006	0,0197	0,0327	0,0442
c _{solução intersticial} (mg.L ⁻¹)	2060	1240	770	540
NH ₄ ⁺ (c ₀ = 357,06 mg.L ⁻¹)				
t (dias)	0	1,06	2,01	3,07
c _{reservatório} (mg.L ⁻¹)	357,06	260,65	251,53	363,58
x (m)	0,006	0,0197	0,0327	0,0442
c _{solução intersticial} (mg.L ⁻¹)	215,07	71,93	9,97	2,77

t: duração em dias do ensaio; x: profundidade da qual amostra foi retirada; c_{reservatório}: concentração dos íons presentes no lixiviado no tempo t₀ no reservatório; c_{solução intersticial}: concentração do líquido intersticial com os íons medida após ensaio realizado (3 dias e em profundidades distintas).

Logo, as condições iniciais do ensaio são as seguintes (Equações 4 e 5):

$$c_w(0 \leq x \leq b, t = 0) = c_0 \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

c_0 = concentração inicial na solução contaminante (ML^{-3});

b = espessura de solo contaminado (L)

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

$$c_w(x > b, t = 0) = 0 \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

b = espessura de solo contaminado (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

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

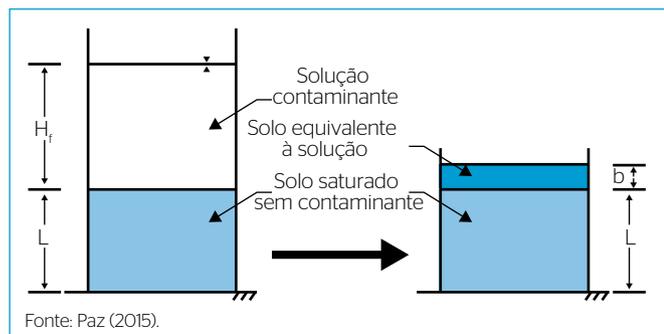


Figura 2 - Modelo ilustrativo da solução camada contaminada equivalente.

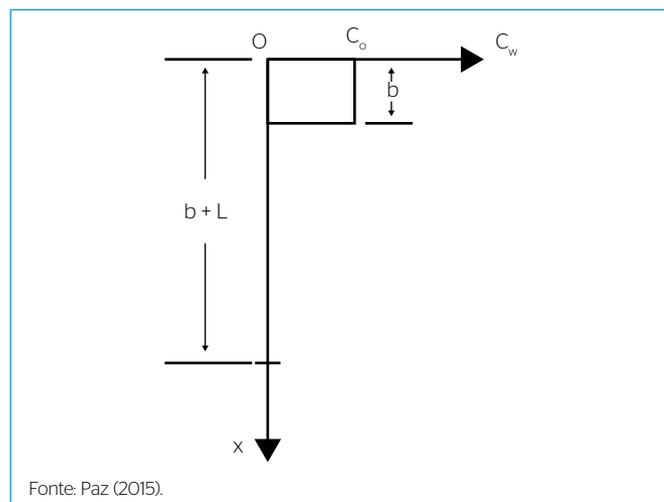


Figura 3 - Esquema da variação da concentração de contaminantes no instante inicial na solução camada contaminada equivalente.

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 (Equações 6 e 7):

$$\frac{\partial c_w(x = L + b, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

b = espessura de solo contaminado (L);

L = espessura de solo (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

$$\frac{\partial c_w(x = 0, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

A partir das equações supracitadas, nota-se que a CCE tem como condição um domínio finito. A condição inicial pode ser descrita como na Equação 8:

$$c_w(x, t = 0) = c_0 \cdot u(b - x) \cdot u(x) \quad \text{(Equação 8)}$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

c_0 = concentração inicial na solução contaminante (ML^{-3});

b = espessura de solo contaminado (L);

x = profundidade (L);

t = tempo (T);

u = função degrau, dada pela Equação 9:

$$u(a) = \begin{cases} 0, & \text{se } a < 0 \\ 1, & \text{se } a \geq 0 \end{cases} \quad \text{(Equação 9)}$$

Em que:

u = função degrau;

a = número real.

A solução da camada contaminada equivalente foi deduzida por Paz (2015), considerando o sistema equivalente apresentado na Figura, a partir da condição inicial da Equação 8 e das condições de contorno apresentadas nas Equações 6 e 7. Para isso, fez uso da transformada de Laplace e da transformada finita do cosseno de Fourier. A solução encontrada é dada pela Equação 10:

$$\frac{c_w(x,t)}{c_0} = \frac{b}{L+b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin\left(\frac{b \cdot m \cdot \pi}{L+b}\right) \cos\left(\frac{m \cdot \pi \cdot x}{L+b}\right) \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m \cdot \pi}{L+b}\right)^2 t\right) \quad (10)$$

Em que:

c_w = concentração de contaminantes (ML^{-3});

c_0 = concentração inicial na solução contaminante (ML^{-3});

D_p^* = coeficiente de difusão molecular da pluma de contaminação (LT^{-2});

b = espessura de solo contaminado (L);

L = espessura de solo (L);

m' = número inteiro maior do que 1;

x = profundidade (L);

t = tempo (T).

Segundo Paz (2015), buscou-se encontrar a solução 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, possibilitando, 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.

O método da secante proposto por Rao (1974) transforma uma isoterma não linear em uma linear. Essa metodologia assume um único valor de K_d sobre o intervalo de concentrações de interesse. Isso 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 pela Equação 11:

$$K_L = K_f c_0^{m-1} \quad (11)$$

Em que:

K_L = coeficiente de distribuição linearizado (L^3M^{-1});

K_f = coeficiente de partição de Freundlich (L^3M^{-1});

c_0 = a concentração inicial do reservatório;

m = coeficiente de ajuste da isoterma não linear de Freundlich.

Os valores de K_f e m são determinados através da calibração dos dados experimentais da isoterma de sorção (ensaio equilíbrio em lote), mediante a utilização do modelo de Freundlich.

Assim, substituindo-se a Equação 11 na Equação 3, tem-se o fator de retardamento linearizado, dado pela Equação 12:

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{\theta_w} K_L \quad (12)$$

Em que:

R_L = fator de retardamento linearizado (adimensional);

ρ_d = massa específica aparente seca (ML^{-3});

θ_w = teor de umidade volumétrico (adimensional);

K_L = coeficiente de distribuição linearizado (L^3M^{-1}).

A solução semianalítica da CCE foi implementada utilizando o *software Mathematica*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote e difusão de Ritter (1998), foi possível verificar a aplicabilidade da solução de CCE (Paz, 2015). A Equação 10, 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.

Para os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote, em que se avaliou 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). As Figuras 4 e 5 apresentam as isotermas, com o ajuste

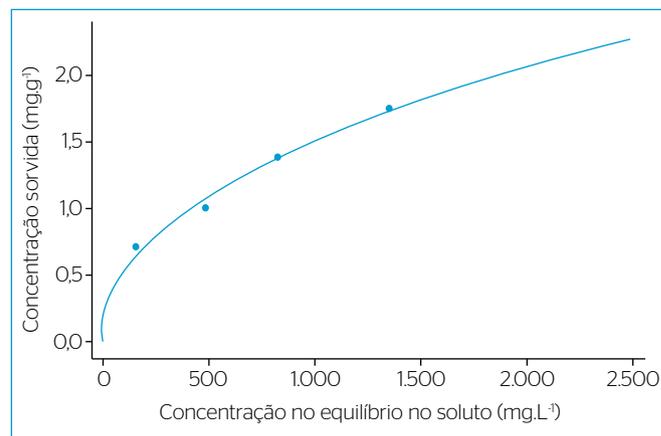


Figura 4 - Isoterma de Freundlich para o lixiviado: K^+ .

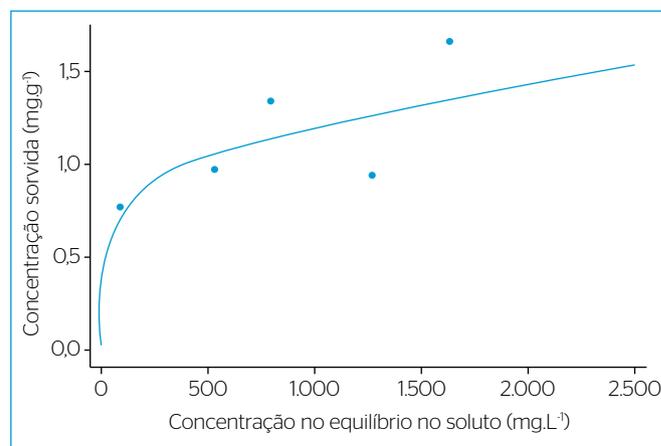


Figura 5 - Isoterma de Freundlich para o lixiviado: NH_4^+ .

de Freundlich, respectivamente para potássio e amônio. Foram obtidos ajustes satisfatórios, com altos coeficientes de determinação (R^2), e definidos os parâmetros para os íons potássio e amônio, conforme indicado na Tabela 3. Ressalta-se que os íons cloreto e sódio tiveram comportamento não reativo, isto é, não foram sorvidos, por isso não estão apresentados.

O ajuste para o amônio indicou melhores resultados nas concentrações iniciais, de até 500 mg.L^{-1} . Após essa concentração, o ajuste apresenta-se mais distante dos experimentos para o lixiviado. Isso pode ser traduzido pelo coeficiente de determinação 0,96 e mais bem observado no gráfico da Figura 5.

Os resultados dos ensaios de difusão 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).

Tabela 3 - 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
Lixiviado	K^+	0,066	0,45	1,00
	NH_4^+	0,252	0,23	0,96

K_f : coeficiente de partição de Freundlich; m : coeficiente exponencial de Freundlich.

Os gráficos das Figuras 6 e 7 apresentam os resultados obtidos por Ritter (1998) e os ajustes da solução da CCE para o ensaio com o lixiviado, no tempo e em profundidade.

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 migração mais retardada desses elementos.

Os valores obtidos para o parâmetros b no ajuste variaram de 4 mm a 2 cm, indicando o resultado esperado. No geral, os coeficientes de determinação apresentam-se muito próximos a 1, o que indica a eficiência do ajuste da CCE para os resultados. Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 4.

A partir dos coeficientes de difusão com o retardamento determinado pelo ajuste da CCE e considerando os ensaios de equilíbrio em lote, foi possível determinar o coeficiente de difusão efetiva (D_e). Os valores obtidos para esses coeficientes, assim como os índices físicos da amostra do solo e o fator de retardamento estão descritos na Tabela 5.

Os valores encontrados estão coerentes, pois se apresentam no intervalo de ocorrência mais comum desses coeficientes encontrados na literatura para os mesmos metais em análise (ROWE *et al.*, 2004; SHACKELFORD; DANIEL, 2014), que varia de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

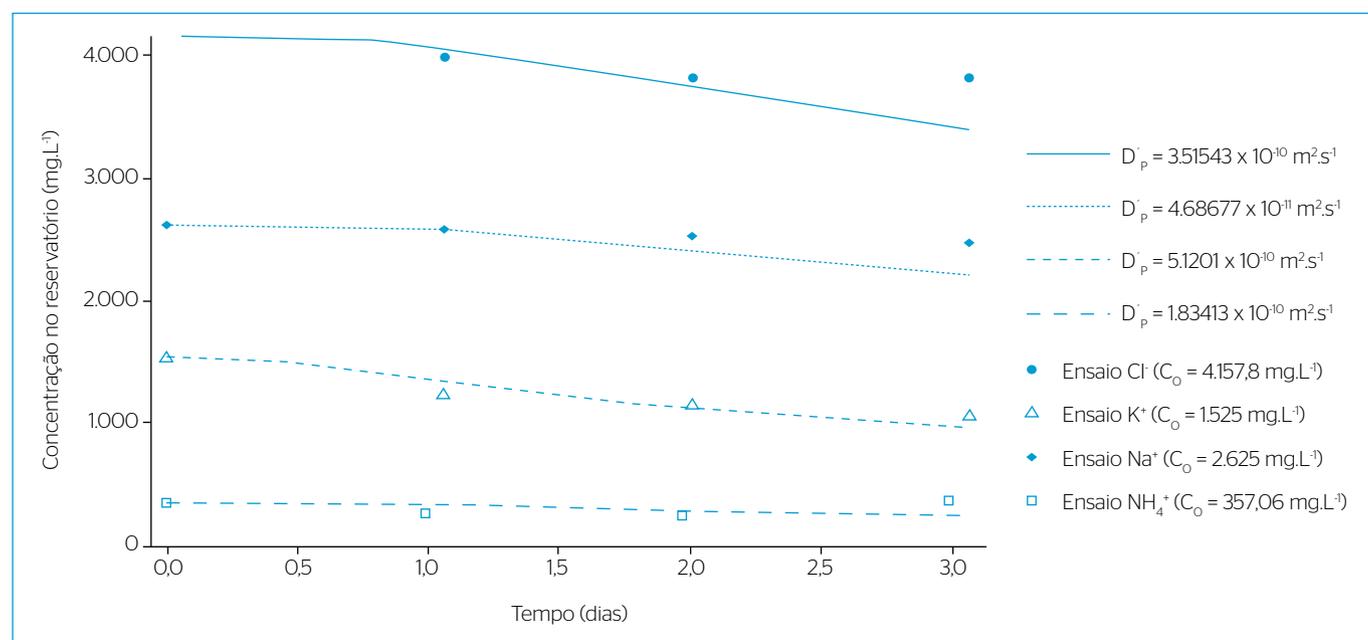


Figura 6 - Ajuste da solução camada contaminada equivalente para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do tempo.

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo analisar a modelagem da solução semianalítica da CCE proposta por Paz (2015), a partir de dados experimentais obtidos por Ritter (1998) em ensaios de difusão pura com reservatório único. 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.

A grande vantagem da solução semi-analítica proposta por Paz (2015) é que os ajustes são realizados considerando, simultaneamente, tanto os valores medidos da concentração do reservatório obtida ao longo do tempo quanto os medidos da concentração da solução intersticial obtidos no solo, ao fim do ensaio. Outra vantagem é que a solução semianalítica da CCE foi implementada utilizando o *software* Mathematica, com possibilidades de modificações e controle pelo usuário.

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. 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 \times tempo \times profundidade, por meio de adaptações tridimensionais. Esses ajustes permitem uma avaliação mais global e real do transporte de contaminantes por difusão.

Destaca-se que a diferença na metodologia introduzida pela solução CCE 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 uma aplicação bastante satisfatória dos resultados.

Tabela 4 - Ajuste da solução camada contaminada equivalente aos dados experimentais do lixiviado de Ritter (1998).

Ensaio de difusão	Íon	C_0 (mg.L ⁻¹)	D_p^* (m ² .s ⁻¹)	b (m)	R ²
Lixiviado	K ⁺	1.525	4,69.10 ⁻¹¹	0,0046	1,00
	Cl ⁻	4.157,8	3,51.10 ⁻¹⁰	0,0183	0,99
	Na ⁺	2.625	5,12.10 ⁻¹⁰	0,0235	0,99
	NH ₄ ⁺	357,06	1,83.10 ⁻¹⁰	0,0111	0,96

Tabela 5 - Coeficientes de difusão efetiva do lixiviado no solo ensaiado por Ritter (1998).

C_0 (mg.L ⁻¹)	Íon	Massa específica seca (g.cm ⁻³)	Porosidade (%)	K_d (mg.L ⁻¹)	R	D_e (m ² .s ⁻¹)
1.525	K ⁺	0,87	67	0,9982	2,35	1,09.10 ⁻¹⁰
4.157,8	Cl ⁻	0,87	67	0	1	3,51.10 ⁻¹⁰
2.625	Na ⁺	0,87	67	0	1	5,12.10 ⁻¹⁰
357,06	NH ₄ ⁺	0,87	67	0,0027	4,10	7,48.10 ⁻¹⁰

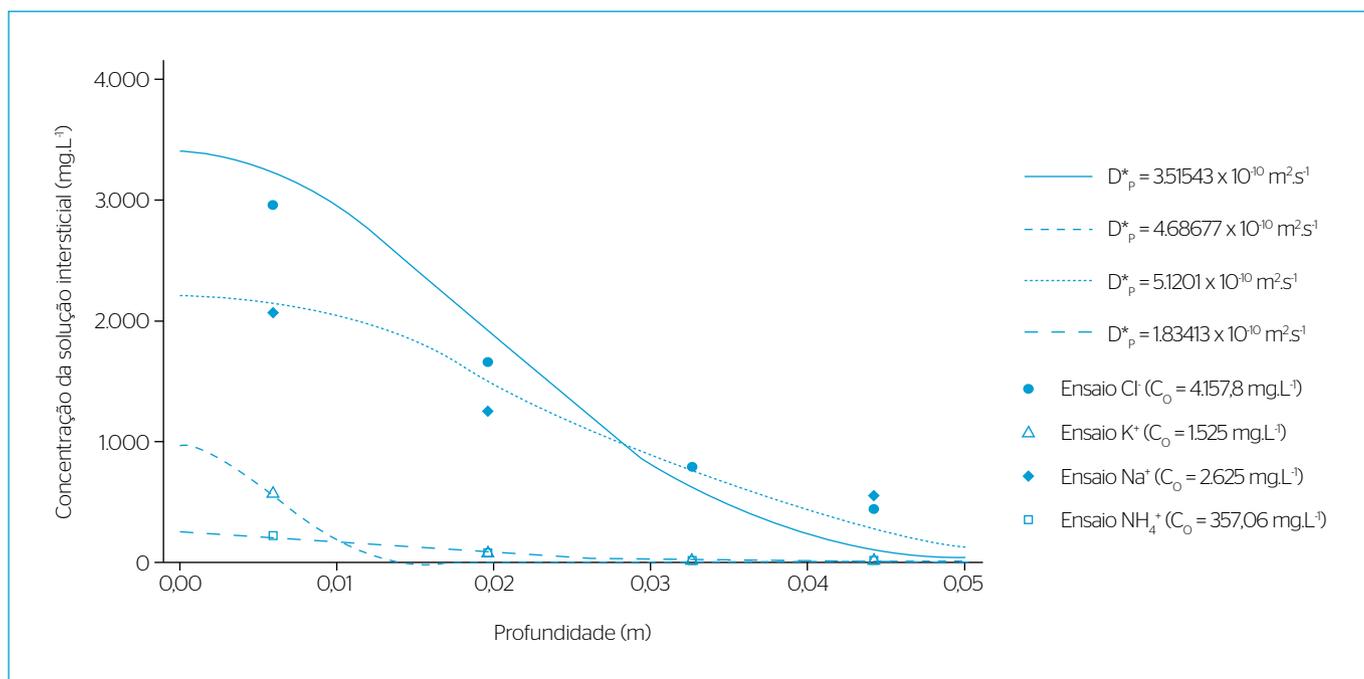


Figura 7 - Ajuste da solução camada contaminada equivalente para os resultados de Ritter (1998) do lixiviado ao longo do solo, medidos ao fim do ensaio.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, M.C. (1994) *Investigação Geoambiental do Depósito de Argila sob o Aterro de Gramacho*. 328f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BARBOSA, M.C.; ALMEIDA, M.S.S.; EHRLICH, M. (1996) Ions diffusion through an organic saline clay soil. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS*, 2., 1996, Osaka. *Anais...* Balkema. v. 1. p. 7-12.
- BARONE, F.S.; YANFUL, E.K.; QUIGLEY, R.M.; ROWE, R.K. (1989) 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.
- Brasil (2010). Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. *Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010*. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF.
- Brusseu, M. L., Rao, P. S. C., Jessup, R. E., & Davidson, J. M. (1989) Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 4, n. 3, p. 223-240.
- FETTER, C.W. (1993) *Contaminant hydrogeology*. Nova York: McMillan.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979) *Groundwater*. Nova Jersey: Prentice Hall.
- LERMAN, A. (1979) *Geochemical Processes in Water and Sediments Environments*. Nova York: John Wiley & Sons.
- PAZ, Y.P.L. (2015) *Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura*. 139f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.
- RAO, P.S.C. (1974) *Pore-Geometry Effects on Solute Dispersion in Aggregated Soils and Evaluation of a Predictive*. Dissertação (Mestrado) – University of Hawaii, Havaí.
- RITTER, E. (1998) *Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Ions Inorgânicos em Um Solo Argiloso Saturado*. 229f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ROWE, R.K.; BOOKER, J.R. (1987) An efficient Analysis of Pollutant Migration Through Soil. *In: LEWIS, R.W.; HINTON, E.; BETTES, P.; SCHREFLER, B.A. (orgs.). Numerical methods for transient and coupled problems*. Nova York: John Wiley. p. 13-42.
- ROWE, R.K.; CAERS, C.J.; BARONE, F. (1988) Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 25, n. 1, p. 108-118. <https://doi.org/10.1139/t88-011>
- ROWE, R.K.; QUIGLEY, R.M.; BRACHMAN, R.W.; BOOKER, J.R. (2004) *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. 2. ed. New York: CRC. 1 v. 586 p.
- SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. (2014) The ISSMGE Kerry Rowe Lecture: The role of diffusion in environmental geotechnics. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 51, n. 11, p. 1219-1242. <http://doi.org/10.1139/cgj-2013-0277>
- SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. (2007) Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 24., 2007. *Anais...* Belo Horizonte. 10 p. CD-ROM.