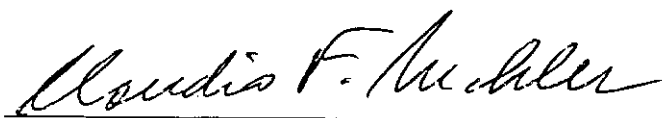


ANÁLISE PARAMÉTRICA DE TRANSPORTE DE SUBSTÂNCIAS EM SOLOS NÃO SATURADOS

Moema Versiani Acselrad

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVER-
SIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUI-
SITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:


Prof. Claudio Fernando Mahler, D.Sc.


Prof. Maria Cláudia Barbosa, D.Sc.


Prof. Nelson Ferreira Fernandes, Ph.D.


Dr. Eduardo Lúcio Mendes Garcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2000

ACSELRAD, MOEMA VERSIANI

Análise Paramétrica de Transporte de
Substâncias em Solos Não Saturados [Rio de
Janeiro] 2000

XI, 133 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Civil, 2000)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Transporte de Solutos em Solos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE PARAMÉTRICA DE TRANSPORTE DE SUBSTÂNCIAS EM SOLOS NÃO SATURADOS

Moema Versiani Acselrad

Abril/2000

Orientador: Claudio Fernando Mahler

Programa: Engenharia Civil

O trabalho faz uma revisão dos fenômenos de fluxo em meios saturados e não saturados, e analisa os resultados obtidos a partir de um programa desenvolvido para a simulação do fluxo. Exemplos para o caso da água pura e dois tipos de contaminantes, a atrazina (herbicida) e o benzeno (um constituinte da gasolina), com o modelo são apresentados. Variaram-se os parâmetros umidade, porosidade e capacidade de campo, e utilizou-se dados climatológicos (precipitação e evaporação) do Rio de Janeiro (Brasil) e Osnabrück (Alemanha). Verificou-se que o programa não é sensível à variação dos parâmetros, em particular a porosidade, que aparentemente pouco ou nada afeta o comportamento das três substâncias.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SUBSTANCE TRANSPORT PARAMETRIC ANALYSIS IN
UNSATURATED SOILS

Moema Versiani Acselrad

April/2000

Advisor: Claudio Fernando Mahler

Department: Civil Engineering

The present work makes a revision of the flux problem in saturated and unsaturated media. The results obtained from a computer program developed for flux simulation are discussed. Case studies based on pure water and two different contaminants, an herbicide (atrazine) and an oil product (benzene), are presented. Humidity, porosity and field capacity have been taken as variables, and climatological data (evaporation and precipitation) from the cities of Rio de Janeiro (Brasil) and Osnabrück (Germany) have been considered. It has been shown that the computer program under consideration is not sensible to the variation of such parameters, particularly porosity, which apparently does not affect, or at least has a very small effect, upon the behavior of the three considered substances.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente aos Professores Maurício Ehrlich e Maria Claudia pelo incentivo a me aventurar numa nova área de estudos, não apenas pela confiança demonstrada no princípio do curso como pelo apoio constante durante a realização do mesmo.

Ao Professor Nelson Fernandes pelo pronto atendimento todas as vezes em que precisei, que não foram poucas, esclarecendo questões que não me eram familiares com relação às ciências dos solos em geral.

Ao Dr. Eduardo Lúcio Garcia (Bidu) pelo grande incentivo, pelas conversas e por ter me apresentado ao LNCC e me mostrado que é possível conciliar diversos ramos do conhecimento.

Aos queridos amigos feitos nestes dois anos de convívio e que espero continuem sendo por toda a vida: Duda, Marcos, Edgar, Digna, Marquinho, Gisele, Lerner e Zé.

Aos amigos que acompanharam de perto e de longe esta minha empreitada, e que não sabem o quanto é valiosa sua existência: Ana, Maria, Roberta,

Marcelo, Morgana, Letícia, Carlos, Lu, Janete, Julinho, Evaldo, Fernando, Zezinho, Penido, Iza, Magno, Robertinha, Victor, Bruno, Henrique, Luís Claudio, Vitor, Felipe, Rodolfo, Cássio, Cândida, Paulo Goldfeld, Paulo e Gabriela, enfim, se eu for escrever todos os nomes teria que escrever outra tese.

À minha família maravilhosa: mamãe, papai, Alba, Tatiana, Clara.

Não poderia deixar de citar estas pessoas que de alguma forma participaram desta etapa da minha vida: Junia, Lelena, Isadora, Maria Célia, Ivo, Marcelinho, Gil, Nini, Diana.

Ao França, pelos desenhos.

Um último agradecimento ao Professor Matthies, da Universidade de Os-nabrück, ao seu orientando Markus Klein, com quem mantive contato ao longo de todo o trabalho, me fornecendo informações e dados para as simulações, e especialmente ao Professor Claudio Mahler por ter sido muito mais do que orientador, e psicólogo nas horas vagas; pela sensibilidade e pela forma com que sempre demonstrou seu apreço e acreditou no trabalho desenvolvido; e principalmente por ter acreditado em mim.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Histórico e Fundamentos da Pesquisa	1
1.2	Objetivos	4
1.3	Objetivos Específicos	5
2	Solos Não Saturados	9
2.1	Potenciais	12
2.2	Curvas de retenção	15
2.3	Histerese	18
2.4	Condutividade Hidráulica	19
2.5	Equação de Richards	26
2.6	Fluxo saturado x Fluxo não saturado	28
3	Transporte de Solutos	30
3.1	Processos Físicos	31
3.2	Processos Químicos e Biológicos	35
3.3	Equações	37
3.3.1	Advecção	39

3.3.2	Difusão	41
3.3.3	Dispersão Mecânica	43
3.3.4	Fenômeno Combinado	43
3.3.5	Fator de Retardamento	46
3.3.6	Soluções	51
4	Balanco Hídrico	54
4.1	Equação Geral	54
4.2	Precipitação	58
4.3	Drenagem	59
4.4	Evapotranspiração	60
4.5	Dados climatológicos	62
4.5.1	Lisímetro de St. Arnold	62
4.5.2	Estação Agrometeorológica da UFRJ	62
4.5.3	Dados de temperatura, evapotranspiração e precipitação	63
5	Programa	66
5.1	CemoS	66
5.1.1	SOIL	67
5.1.2	BUCKETS	70
6	Simulações	78
6.1	Dados	80
6.2	Resultados	84
7	Conclusões	93

Bibliografia	96
A Partição de substâncias no meio ambiente	101
A.1 Coeficientes de Partição	101
A.2 Frações	103
B CemoS	105
B.1 SOIL	105
B.2 BUCKETS	113
C LEACHM	118
D HELP	122
E BALAN	124
F Métodos para estimativa da evapotranspiração potencial	126
F.1 Método de Thornthwaite	126
F.2 Método de Blaney-Criddle	128
F.3 Método de Penman	129
G Descrição das substâncias	132
G.1 Atrazina	132
G.2 Benzeno	133

Lista de Figuras

2.1	Ciclo hidrológico e zona não saturada do solo	11
2.2	Curvas de retenção	20
2.3	Comparação da curva unimodal de van Genuchten e multimodal de Durner	25
3.1	Velocidades diferenciadas para a água dos poros	32
4.1	Representação simplificada do balanço hídrico	56
4.2	Comparação de dados climatológicos no Rio de Janeiro e em St. Arnold	65
6.1	Resultados fornecidos pelo programa CEMOS	86
6.2	Resultados utilizando programa SOIL variando a porosidade	87
6.3	Resultados utilizando programa SOIL variando a umidade	88
6.4	Resultados utilizando programas SOIL e BUCKETS	90
6.5	Resultados para teor de umidade utilizando programa BUCKETS	91
6.6	Resultados utilizando programa BUCKETS variando a capacidade de campo	92

Lista de Tabelas

3.1	Processos Físicos que regem o Transporte de Contaminantes	35
3.2	Processos Químicos e Biológicos que afetam o Transporte de Contaminantes	36
6.1	Dados relativos às substâncias	82
6.2	Parâmetros de entrada do programa BUCKETS	83
6.3	Parâmetros de entrada do programa SOIL	84
F.1	Evapotranspiração de referência ET_0	127
F.2	Duração média do dia	128

Capítulo 1

Introdução

1.1 Histórico e Fundamentos da Pesquisa

Shackelford [1] e Matthies [2] chamam a atenção para o fato de que os processos envolvidos no transporte de substâncias químicas através do solo, embora já razoavelmente conhecidos, ainda não são bem estudados e compreendidos, o que se torna no mínimo uma incongruência frente ao uso atual do solo, com nítidas repercussões no reservatório de água subterrânea e aos avanços técnicos na captação e utilização dos recursos naturais.

Vê-se uma preocupação crescente nos dias atuais com a qualidade dos solos, tanto com relação à sua utilização para produção agrícola como à sua função como proteção natural para as águas subterrâneas.

O desenvolvimento tecnológico em sua concepção atual traz a necessidade da conservação dos bens não renováveis e a utilização racional dos recur-

so existentes. O solo é um patrimônio valioso, e também dele depende a sobrevivência do homem.

O rápido desenvolvimento industrial causou sérios danos ao meio ambiente, e hoje a preocupação maior é com a remediação de áreas degradadas, por um lado, e, por outro, a busca de meios de prevenção ou monitoramento da contaminação do solo por substâncias tóxicas.

A contaminação do solo é uma das principais causas da deterioração das águas subterrâneas, tendo ocorrido mais recentemente pelo crescimento sem controle dos depósitos de resíduos industriais e domésticos, vazamentos de tanques de postos de gasolina, etc ([1], [2], [3]).

Justifica-se então o crescimento de linhas de pesquisa nesse sentido, em particular na área de Geotecnia Ambiental, visando a avaliação das ocorrências de contaminação e uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. Encontram-se grandes dificuldades nesse campo, devendo-se este fato em parte às grandes variabilidades hidrogeológicas e às dificuldades na aquisição de dados realistas de laboratório.

O transporte de solutos na água do subsolo é estudado como transporte de massa em meios porosos. A massa considerada é o soluto, ou poluente, o solvente é a água e o meio poroso é o solo.

Os principais mecanismos de transporte de substâncias no solo são:

- advecção

- dispersão mecânica
- difusão molecular
- reações químicas entre soluto e sólidos
- reações químicas do soluto
- decaimento radioativo do soluto

Os modelos teóricos que incorporam os mecanismos de transporte de contaminantes através do solo buscam reproduzir as etapas por que o fluido passa ao percolar pelo meio em questão. O desenvolvimento e a utilização de modelos são, portanto, uma ferramenta poderosa no estudo e busca de soluções para o problema de contaminação do solo e da água subterrânea por ação antrópica.

A modelagem matemática do fenômeno de transporte de substâncias em Geotecnia Ambiental tem o objetivo , de acordo com Shackelford e Rowe [3], de avaliar o impacto em potencial da passagem do contaminante em subsuperfícies, detectando e prevendo a extensão da migração do fluido resultante de alguma fonte poluidora. Uma pluma resultante do derramamento de algum tipo de contaminante ou um novo meio de disposição de rejeitos são exemplos de fontes poluidoras em potencial.

Os resultados da modelagem são utilizados para auxiliar o desenvolvimento de estratégias de remediação para o caso de poluição já existente e de meios

de contenção no caso de disposição de resíduos. São muito úteis também para o controle ambiental e monitoramento de projetos em andamento.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

1. Fazer uma revisão dos conceitos envolvidos no estudo do fluxo através de solos não saturados, como uma generalização da teoria desenvolvida para solos saturados.
2. Apresentar as formulações de um programa de simulação de fluxo disponível no mercado acadêmico: CemoS, desenvolvido no Instituto de Pesquisas Ambientais da Universidade de Osnabrück.
3. Realizar simulações com o programa, analisando os resultados obtidos com a variação de alguns parâmetros considerados importantes na evolução do processo de transporte, utilizando dados da estação agrometeorológica da UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, e do lisímetro de St. Arnold, Osnabrück, Alemanha.
4. Propor um estudo de interação entre:
 - balanço hídrico
 - fluxo em solo não saturado
 - fenômeno de transporte

1.3 Objetivos Específicos

Apresenta-se um resumo sistemático dos mecanismos e processos envolvidos na descrição do comportamento de substâncias ao percolarem através de solos não saturados, analisando a importância da variação de determinados parâmetros na previsão do movimento hídrico.

Neste campo, torna-se cada vez mais indispensável o desenvolvimento e utilização de modelos computacionais que auxiliem a tarefa de resolver os sistemas de equações cada vez mais complexos que governam os fenômenos, compreendendo mais parâmetros de difícil estimativa. Os softwares que descrevem o fluxo através do solo trazem simplificações tanto em suas formulações para o problema como nos métodos de resolução adotados, o que pode acarretar desvios consideráveis com relação à situação real.

Por se tratar de um assunto relativamente novo e multidisciplinar, faz-se um breve resumo dos tópicos considerados relevantes para uma melhor compreensão do fenômeno e uma correta avaliação dos resultados.

No capítulo 2 apresenta-se um pequeno histórico sobre a evolução do estudo sobre a zona não saturada do solo, e a generalização da teoria desenvolvida para a zona saturada. Comenta-se sobre a importância de uma estimativa realista para a condutividade hidráulica, que nos ensaios de laboratório muitas vezes atinge um valor pouco representativo da situação real, bem como o desenvolvimento da teoria sobre as curvas de retenção e das formulações que integram a obtenção da condutividade a curvas de retenção que descrevem

corretamente os solos naturais, caracterizadamente heterogêneos, com distribuição granulométrica melhor descrita por curvas multimodais.

No capítulo 3 faz-se uma revisão dos principais modelos matemáticos utilizados na literatura técnica, envolvendo a descrição dos mecanismos e processos de interação água-solo, bem como as equações que governam esses processos.

O comportamento de substâncias, seu deslocamento e interação com o solo, está diretamente relacionado ao balanço hídrico de cada região. Faz-se, no capítulo 4, um resumo dos elementos que afetam o balanço, diretamente ligados às condições meteorológicas. Como o clima influencia marcantemente a história da formação dos solos, uma correta determinação do balanço hídrico já é um avanço considerável na tarefa de previsão do deslocamento de substâncias, uma vez que as quantidades de chuva e evaporação de um local determinam o teor de umidade do solo, que, por sua vez, rege o regime de fluxo. Por isso incluíram-se também alguns gráficos comparativos com dados climatológicos - temperatura, precipitação e evapotranspiração - tomados da estação da UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, e do lisímetro de St. Arnold, Osnabrück, norte da Alemanha.

No capítulo 5 analisam-se as formulações e resoluções de um modelo computacional que prevê e simula o avanço de plumas de contaminação no solo: CemoS - Chemodynamics and Environmental Modeling [4], desenvolvido na Universidade de Osnabrück, Alemanha. Nos anexos C, D e E, faz-se uma descrição sucinta dos procedimentos seguidos, indicando parâmetros de entrada e resultados fornecidos, para mais três programas: LEACHM (Leach-

ing Estimation And CHemistry Model) [5], desenvolvido na Universidade de Cornell, EUA, HELP (Hydrologic Evaluation of Landfill Performance) [6], desenvolvido também nos EUA, e o programa que calcula o balanço hídrico BALAN [7], desenvolvido na Universidade de La Coruña, Espanha.

No capítulo 6 pretende-se, então, com exemplos práticos com dados do Rio de Janeiro, no sudeste do Brasil, e de Osnabrück, no norte da Alemanha, representando duas realidades distintas no que diz respeito às condições ambientais, obter as curvas resultantes da variação dos parâmetros umidade, porosidade e capacidade de campo.

Além disso, faz-se uma proposta de unificação dos processos descritos ao longo do trabalho: fluxo em solos não saturados, transporte de substâncias e balanço hídrico, como sugestão para a elaboração de modelos teóricos que integrem os três processos e incorporem adequadamente as interações entre os diversos fenômenos que cada um comporta.

Há importantes aspectos sócio-políticos envolvidos na questão do transporte de substâncias, que se refletem no campo legislativo e pela maior ou menor tolerância à presença de espécies químicas liberadas antropicamente ao meio ambiente (contaminante). Em outras palavras, o tipo de substâncias a que estão sujeitos os solos de um país subdesenvolvido como o Brasil e os de um país de primeiro mundo como a Alemanha e o modo como eles - solos - são utilizados são fatores importantes para a análise dos resultados fornecidos

pelos programas, apresentados e discutidos também no capítulo 6.

Infelizmente, não cabe neste trabalho uma discussão sobre essas questões, embora elas estejam vinculadas aos projetos de remediação, contenção e monitoramento relacionados à percolação de substâncias através do solo.

No capítulo 7 seguem as conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

Capítulo 2

Solos Não Saturados

Segundo Fredlund [8], as zonas saturada e não saturada do solo não podem ser tratadas isoladamente. Daí a necessidade do desenvolvimento de uma Mecânica dos Solos generalizada para ambas as fases.

Historicamente, a mecânica dos solos lidava apenas com os solos saturados (abaixo do lençol freático), e o princípio das tensões efetivas fornecia uma base satisfatória para a compreensão do seu comportamento.

Pelo fato do homem viver em contato direto com a zona não saturada, houve a necessidade do desenvolvimento de uma base científica que lidasse com os fenômenos e processos específicos desse perfil. Uma nova teoria usando as mesmas formulações para ambas as fases - saturada e não saturada - do solo resultou portanto de uma mudança de prioridades no âmbito da engenharia, principalmente nas nações do chamado Terceiro Mundo, em que as condições climáticas e conseqüente tipos de solos em muito diferiam e diferem dos

encontrados nos países onde foi desenvolvida toda a teoria da mecânica dos solos até então. Havia uma necessidade imperiosa de lidar com a chamada “vadoze zone” naqueles países pelos problemas que começavam a surgir pelo efeito das obras de engenharia e avanço da indústria química sobre os solos por vezes expansíveis e colapsíveis nas regiões de clima predominantemente tropical [8].

Além da percepção de alterações no volume do solo como resposta a variações no teor de umidade, também notou-se uma crescente preocupação com a concentração de substâncias e sua movimentação através do solo. Fez-se necessária então uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no seu transporte através da zona não saturada para a previsão do destino dos contaminantes em seu movimento em direção ao lençol freático.

A condutividade hidráulica, uma das propriedades consideradas mais importantes para caracterização do fluxo, é uma função da poro-pressão negativa em solos não saturados, o que resulta em modelos de fluxo não lineares. Além disso, constatou-se a íntima ligação entre as funções relacionadas aos solos não saturados e as chamadas curvas características, relação entre a umidade e o potencial matricial (seção 2.2), tornando-se estas uma importante ferramenta no estudo dos processos que ocorrem sob condição não saturada.

A zona não saturada se estende da superfície ao lençol freático, incluindo a franja capilar. Quando a água se move em direção ao lençol freático, como esquematizado na figura 2.1, ela passa necessariamente pela zona não saturada do solo. A separação entre os componentes hidrológicos, a zona

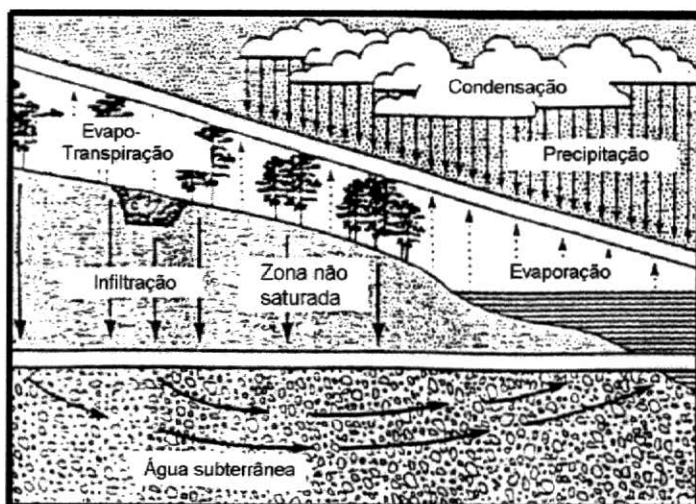


Figura 2.1: Ciclo hidrológico e superfícies através de que se processa o fluxo. A água que se move em direção ao lençol freático passa primeiramente pela zona não saturada do solo (Adaptado de Fredlund [8])

não saturada e o lençol freático é uma representação didática para o fluxo contínuo entre a atmosfera e a água subterrânea. A hidrodinâmica da zona não saturada difere da zona saturada por causa da presença de ar no espaço dos poros. A proporção relativa de ar e água nos poros pode variar, e com isso variam também as propriedades hidrodinâmicas do meio.

A formulação teórica abordada no 3º capítulo e os modelos de simulação propostos para a zona saturada incorporam os mecanismos desencadeados por fenômenos restritos à condição saturada. Processos que afetam o movimento de líquidos em solos não saturados, cuja origem está relacionada à ação da capilaridade, atração de partículas de água pela fração sólida do solo, tiveram

que ser então adaptados de alguma forma aos modelos propostos.

A taxa de fluxo na chamada “vadoze zone”, porção superficial não saturada do perfil do solo, está relacionada a *gradientes de sucção* [9]. A expressão matemática básica que descreve o fenômeno de fluxo não saturado apresentada por Richards, e citada por Feddes [9], é uma equação diferencial análoga àquela apresentada para o fluxo de calor em meios porosos.

2.1 Potenciais

O desenvolvimento da teoria de percolação através de solos não saturados é baseado no conceito de energia da água do solo. A água se move de regiões de maior energia para regiões de menor energia. Há vários fatores que contribuem para um estado de maior ou menor “nível” de energia num determinado ponto, caracterizado por sua vez pelo chamado **potencial total da água do solo**. Este fator traz a necessidade da compreensão dos conceitos energéticos da água do solo.

A *energia livre* é uma das condições de energia da água, sendo o somatório de todas as formas de energia (potencial, cinética, elétrica, etc) disponíveis para o trabalho, e seu nível numa determinada substância serve como indicação geral para a tendência de movimento desta substância. O conhecimento dos níveis de energia nos diversos pontos do perfil de um solo possibilita previsões quanto à direção do movimento hídrico, segundo Brady [10], assim como fazer

prognósticos sobre as forças que exercem influência sobre a água.

Há diversos fatores que exercem influência sobre a energia livre da água do solo. Entre eles pode-se destacar:

- **Forças de adesão** (atração das moléculas de água pela superfície sólida): proporcionam uma força matricial que produz redução na energia livre.
- **Forças osmóticas** (atração de íons e de outros solutos pela água): proporcionam também redução na energia.
- **Gravidade**: a energia livre numa determinada elevação do perfil é superior à de uma elevação menor.

A diferença no nível de energia de um ponto a outro no perfil ocasiona o fluxo de água. O potencial total é, em última análise, essa diferença, sendo numericamente a soma dos potenciais resultantes das diversas forças que atuam sobre a água do solo, tais como:

(i)Potencial gravitacional (ψ_g): resultado da força gravitacional.

(ii)Potencial osmótico (ψ_o): resultado de forças osmóticas.

(iii)Potencial matricial (ψ ou ψ_m):

- resultado de forças de adsorção e capilaridade;
- é sempre negativo (reduz energia livre da água);

- exerce influência sobre retenção da umidade e movimento da massa hídrica do solo.

O potencial total da água do solo (ϕ) pode ser escrito então como:

$$\phi = \psi_g + \psi_m + \psi_o + \dots \quad (2.1)$$

As reticências representam outros potenciais de menor significado para o movimento de água no solo.

Para solos saturados, a componente gravitacional é de maior importância quantitativamente, tendo um peso significativo no potencial total. À medida que o solo perde água gradualmente, a componente matricial passa a ter mais importância que a gravitacional.

Já a componente osmótica não tem uma contribuição efetiva no que se refere a movimento de água, a não ser que exista uma membrana semi-permeável no sistema. As raízes das plantas podem desempenhar o papel dessa membrana ou, no nível molecular, a dupla camada iônica das partículas de argila. Por esta razão a difusão molecular (seção 3.1) é um processo lento no interior da massa de solo [11].

Há ainda uma outra componente do potencial total que não foi citada. A componente de pressão (ψ_p) só é considerada para pressões positivas, isto é, acima da atmosférica. Para pressões negativas (sucções), considera-se a componente matricial ψ_m que mede tensões capilares, adesivas, etc. Por isso,

a componente de pressão só é de importância para solos saturados.

A unidade de potencial pode ser dada como energia/unidade de massa (L^2/T^2), energia/unidade de volume, e nesse caso ele tem dimensão de pressão (M/LT^2), ou energia/unidade de peso, referido como carga hidráulica, com dimensão de comprimento (L).

O potencial matricial e osmótico são, segundo Brady [10], chamados conjuntamente de *potencial de umidade do solo*, sendo frequente sua denominação por **tensão** ou **sucção**. É importante notar que o potencial de umidade é sempre negativo, expresso como tensão ou sucção positiva. Tal potencial em solos não saturados se deve à presença de *meniscos* (interfaces líquido-gás) e *superfícies de adsorção* (interfaces sólido-líquido).

2.2 Curvas de retenção

O teor de umidade do solo, ou a quantidade de água presente no solo, representado por θ , influencia o comportamento da massa de água, bem como as interações do líquido com a fração sólida. Outras características também influenciam o deslocamento hídrico no solo, tais como estrutura e textura do solo e propriedades físico-químicas, mas é o teor de umidade que rege o regime de fluxo que irá dominar num determinado perfil de solo. Para solos com altos teores de umidade (θ “grande”), os fenômenos capilares têm relevância na determinação do potencial matricial, ou tensão do solo. À medida que θ decresce, forças adsortivas vão ganhando importância para ψ_m

[12].

A relação $\psi_m \times \theta$ nos fornece a curva característica de umidade do solo, ou curva de retenção solo-água. A grande vantagem de se conhecer a curva característica é que ela é única, e não precisa ser determinada a cada experimento, levando em conta que a geometria do sistema não varia com o tempo num solo não saturado, já que a densidade global e a porosidade têm pouca importância na determinação de ψ_m [12].

Verificou-se que o teor de umidade volumétrico θ é uma função do potencial matricial ψ_m em solos não saturados, dando origem ao desenvolvimento de estudos que tratam de sua variação. As **Funções de Retenção** são expressões empíricas, e há uma série delas resumidas por Durner [13].

De acordo com Fetter [12], θ_s é o valor de θ quando o solo se encontra saturado e sob condições de pressão atmosférica. O potencial matricial a partir de que a água começa a drenar do solo, isto é, θ_s começa a decrescer, é chamado de “bubbling pressure” (h_b). θ continua a decrescer à medida que a sucção aumenta, ou o potencial matricial diminui, até atingir um valor mínimo irreduzível θ_r , ou teor de umidade residual (figura 2.2(1)).

As funções de retenção mais utilizadas são, segundo Durner [14], as desenvolvidas por Brooks and Corey [15]

$$\theta = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(\frac{\psi}{h_b} \right)^{-\lambda} \quad (2.2)$$

e, mais recentemente, van Genuchten [16]

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha\psi)^n]^m} \quad (2.3)$$

$$n = \frac{1}{1 - m} \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{1}{h_b} (2^{1/m} - 1)^{1-m} \quad (2.5)$$

onde $\alpha > 0$ (cm) é um fator que determina a posição do tamanho de poro máximo e λ , n e m são parâmetros adimensionais relacionados à forma da curva, sujeitos às restrições $\lambda > 0$, $m > 0$, $n > 1$.

A figura 2.2(1) mostra uma curva de retenção típica, indicando o valor h_b para o potencial matricial a partir de que θ_s começa a decrescer. O ponto P indica o valor médio entre θ_s e θ_r .

Brooks and Corey [15] também definem o teor de umidade normalizado, Θ , como

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (2.6)$$

É interessante notar que a curva de retenção fornece também uma indicação da distribuição dos poros e da variação granulométrica da amostra de solo. Um solo bem selecionado (homogêneo) possui poros com aproximadamente o mesmo diâmetro, e um mal selecionado apresenta poros e grãos variando

em escala bem maior. Conseqüentemente, o fluxo de líquidos terá comportamentos distintos em cada um, e as formas das curvas características serão diferentes, indicando essa peculiaridade da distribuição dos poros. Um solo bem selecionado apresenta uma curva em forma de S mais acentuada, além do valor de h_b ser mais elevado. Mas, uma vez atingido h_b , θ atinge o valor θ_r mais rapidamente (figura 2.2(2)).

2.3 Histerese

O fenômeno da histerese caracteriza-se pelo fato da curva característica na secagem ou molhagem do solo apresentar valores diferentes na faixa intermediária de umidade. Praticamente, segundo Reichardt [11], a cada valor de sucção corresponde um valor de ψ_m , e também corresponde uma umidade θ . Em geral tomam-se vários valores de θ experimentalmente, e mede-se o ψ_m correspondente. A determinação de θ pode ser obtida por secamento - um solo inicialmente saturado é submetido a sucções gradualmente mais altas, obtendo-se medidas sucessivas de ψ_m em função de θ -, ou por umedecimento, com o procedimento inverso, isto é, toma-se uma amostra inicialmente seca e mede-se o valor de sucção à medida que a amostra vai sendo saturada. As duas curvas são em geral diferentes, pois o solo atinge um grau de umidade mais elevado a um determinado valor de sucção na curva da amostra inicialmente saturada.

A figura 2.2(3) ilustra o fenômeno, mostrando as curvas obtida na secagem

e na molhagem, e também uma curva intermediária.

Na modelagem do transporte de poluentes em solos este fato pode ser desconsiderado através da adoção de uma curva média entre a de secagem e a de molhagem, ou pode-se considerar os dois caminhos pesquisando-se se o solo está em processo de secagem ou molhagem naquela etapa.

A histerese também influencia a condutividade hidráulica (figura 2.2(4)), parâmetro do solo que será discutido na próxima seção. Assim como a curva para a umidade, numa amostra inicialmente saturada (processo de secagem), a condutividade hidráulica a um determinado potencial matricial atinge um valor maior do que uma amostra em processo de molhagem, para o mesmo potencial.

2.4 Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica é uma propriedade que expressa o modo por que os poros possibilitam a movimentação de água através do solo. Ela depende portanto do tamanho e da configuração dos mesmos, e fatores que exercem influência sobre essas características influenciarão também a condutividade.

A condutividade é um parâmetro cuja estimativa em ensaios de laboratório é, em muito casos, pouco representativa da situação real. Por esta razão, vêm sendo desenvolvidos métodos empíricos para sua determinação, objetivando uma melhor descrição dos solos e a adoção de um parâmetro mais confiável para as simulações numéricas, apesar da limitação à forma e ao material para

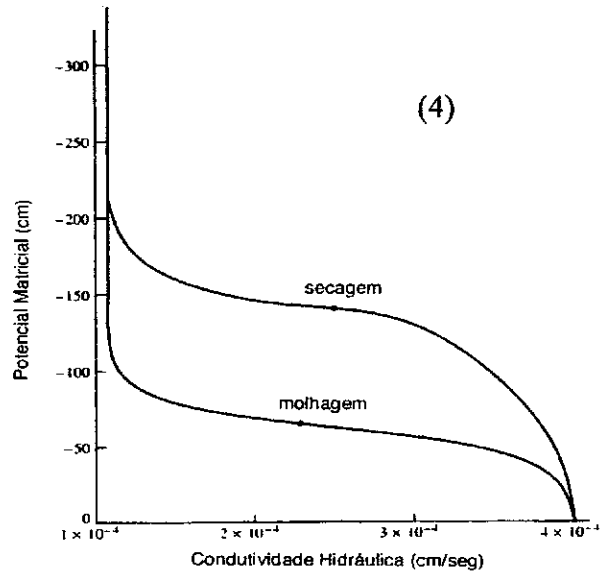
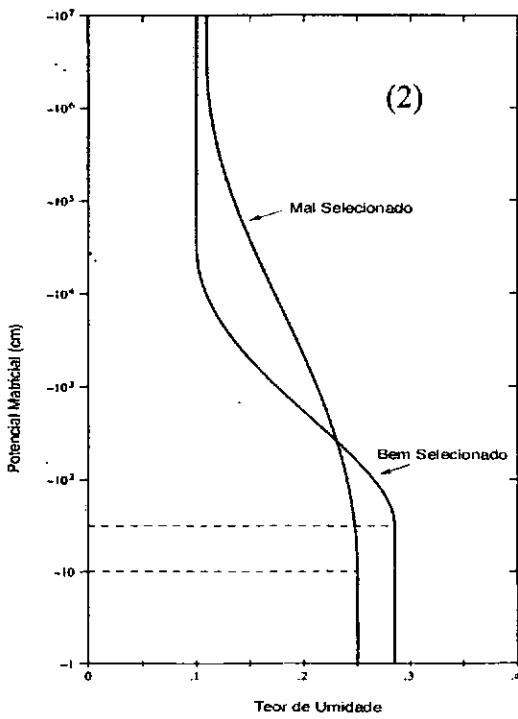
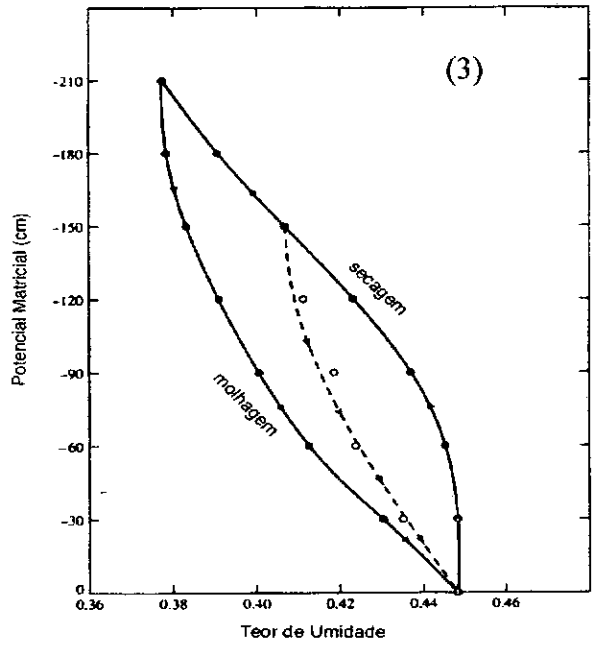
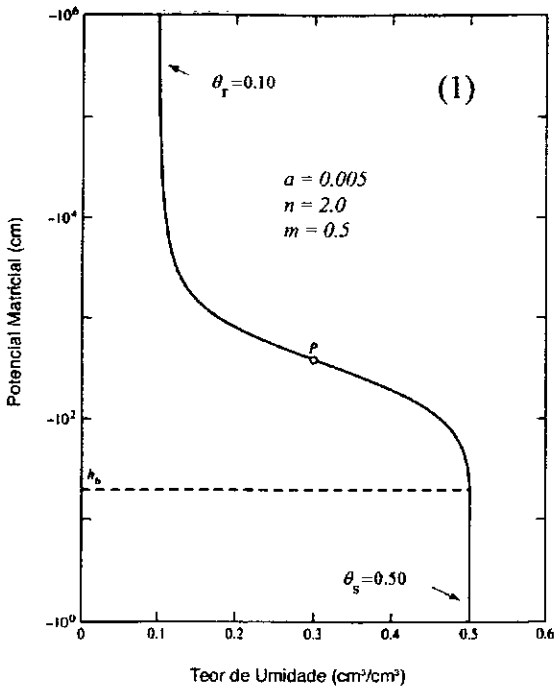


Figura 2.2: (1) Curva de retenção típica (Adaptado de van Genuchten [16]); (2) Efeitos da seleção dos grãos sobre a curva característica (Adaptado de Fetter [12]); (3) Efeito da histerese [12]; (4) Efeito da histerese sobre a condutividade hidráulica [12]

que tais métodos foram estabelecidos.

Há uma determinada classe de métodos para estimativa da condutividade hidráulica que resulta de modelos de distribuição granulométrica. Aqui a curva de retenção do meio poroso é interpretada como uma medida estatística de sua distribuição de tamanho dos poros.

Há várias formulações para as curvas de retenção. Elas foram incorporando ao longo dos anos de estudo elementos que permitissem uma descrição cada vez mais realista do fenômeno de fluxo em meios não saturados. Van Genuchten [17] cita como exemplos os trabalhos de Childs e Collis-George [18], Burdine [19], Gardner [20], Millington e Quirk [21], Brooks e Corey [15], Mualem [22] e o próprio van Genuchten [16]. Ele ressalva que, apesar de um grande número de funções de retenção terem sido propostas, apenas algumas delas podiam ser incorporadas adequadamente aos modelos de distribuição dos poros. Entre estas se encontram as formulações de van Genuchten [16] e Mualem [22], que levam a expressões relativamente simples para a condutividade hidráulica não saturada.

A condutividade hidráulica k de um solo saturado é essencialmente constante - em solos não saturados ela decresce com o teor de umidade: $k = k(\theta)$. Pode também ser considerada uma função do potencial matricial: $k = k(\psi)$.

Um importante trabalho para a determinação da condutividade hidráulica e que é uma referência obrigatória para os demais trabalhos nessa linha foi publicado por van Genuchten em 1980 [16]. Nele, van Genuchten combina

dois modelos para determinação de k_r (condutividade hidráulica relativa) com sua formulação para a curva de retenção. São eles os modelos de Mualem [22] e Burdine [19].

Há outros trabalhos em que se procurou combinar um modelo de previsão para a condutividade com funções de retenção adequadas, como por exemplo a função de retenção de Brooks e Corey [15] com o modelo para condutividade de Burdine [19], ou o trabalho de Campbell [23], em que se combina a mesma função de retenção com uma versão mais simplificada do modelo para condutividade de Childs e Collis-George [18].

Eis as formulações para a condutividade hidráulica mais usuais:

Mualem [22]:

$$k_r = \Theta^{1/2} \left[\frac{\int_0^\Theta \frac{1}{\psi(x)} dx}{\int_0^1 \frac{1}{\psi(x)} dx} \right]^2 \quad (2.7)$$

Burdine [19]:

$$k_r = \Theta^2 \left[\frac{\int_0^\Theta \frac{1}{\psi^2(x)} dx}{\int_0^1 \frac{1}{\psi^2(x)} dx} \right] \quad (2.8)$$

Childs e Collis-George [18]:

$$k_r = k_s \Theta^l \left[\frac{\int_0^\Theta \frac{\Theta-x}{\psi^2(x)} dx}{\int_0^1 \frac{1-x}{\psi^2(x)} dx} \right]^2 \quad (2.9)$$

onde

k_r = condutividade hidráulica relativa

k_s = condutividade hidráulica na condição saturada

l é um fator empírico, relacionado à tortuosidade. Em [22], Mualem achou um valor ótimo $l = 0.5$ para um conjunto de 45 amostras de solo.

Outras expressões empíricas para a condutividade hidráulica também foram desenvolvidas, e estão resumidas em Durner [13].

Estas são expressões desenvolvidas por van Genuchten, utilizando o modelo de Mualem [22] acima:

$$k(\theta) = k_s \Theta^{1/2} [1 - (1 - \Theta^{1/m})^m]^2 \quad (2.10)$$

$$k(\psi) = k_s \frac{\{1 - (\alpha\psi)^{n-1} [1 + (\alpha\psi)^n]^{-m}\}^2}{[1 + (\alpha\psi)^n]^{m/2}} \quad (2.11)$$

Conforme já observado, estas expressões dependem de três parâmetros (α, n e m) que se relacionam à forma da curva característica. Fazendo $m = 1 - 1/n$, obtém-se uma expressão fechada para a condutividade não saturada. α determina a posição do tamanho de poro máximo e n e m são parâmetros representativos da forma da curva, sujeitos às restrições $m > 0$ e $n > 1$.

O fenômeno para solos com um sistema de poros homogêneo é bem representado por estas expressões. Para solos com essa particularidade, as funções de retenção usuais - unimodais - descrevem bem o sistema de poros, conduzindo a uma estimativa correta para a condutividade. O próprio van Genuchten publicou em 1994 [17] um trabalho em que sugeria uma função de retenção

que se adequava também a solos caracterizados por curvas bimodais, também utilizando o modelo de Mualem [22] para determinação de k_r e um outro de Childs e Collis-George [18].

A maior parte das funções de retenção utilizadas representa um sistema de poros com distribuição unimodal. O uso de funções unimodais para a descrição das propriedades hidráulicas de solos com distribuição de poros diferente desta - solos naturais, por exemplo - pode não ser adequado e levar a erros consideráveis nas simulações hidráulicas. Segundo Durner [14], problemas dessa natureza - descrição incorreta dos dados de retenção - são mais prováveis para solos que apresentam um sistema de poros heterogêneo do que falhas no próprio modelo de previsão da condutividade hidráulica.

Em sua tese de doutorado, Durner [13] faz uma revisão das formulações teóricas para as curvas de retenção, e propõe uma variação para a formulação de van Genuchten. O que ele faz é incorporar ao modelo a grande variabilidade da distribuição dos vazios do solo. Na formulação de van Genuchten, considera-se o diâmetro médio dos poros, o que pode causar erros consideráveis se são os poros de menor diâmetro que comandam o processo. Há diversos exemplos práticos de como a curva unimodal de van Genuchten pode não representar adequadamente a realidade em algumas situações (figura 2.3).

Sua proposta para descrever apropriadamente as características de retenção de solos que apresentam um sistema de poros heterogêneo foi introduzir uma função de retenção multimodal, construída a partir da superposição linear

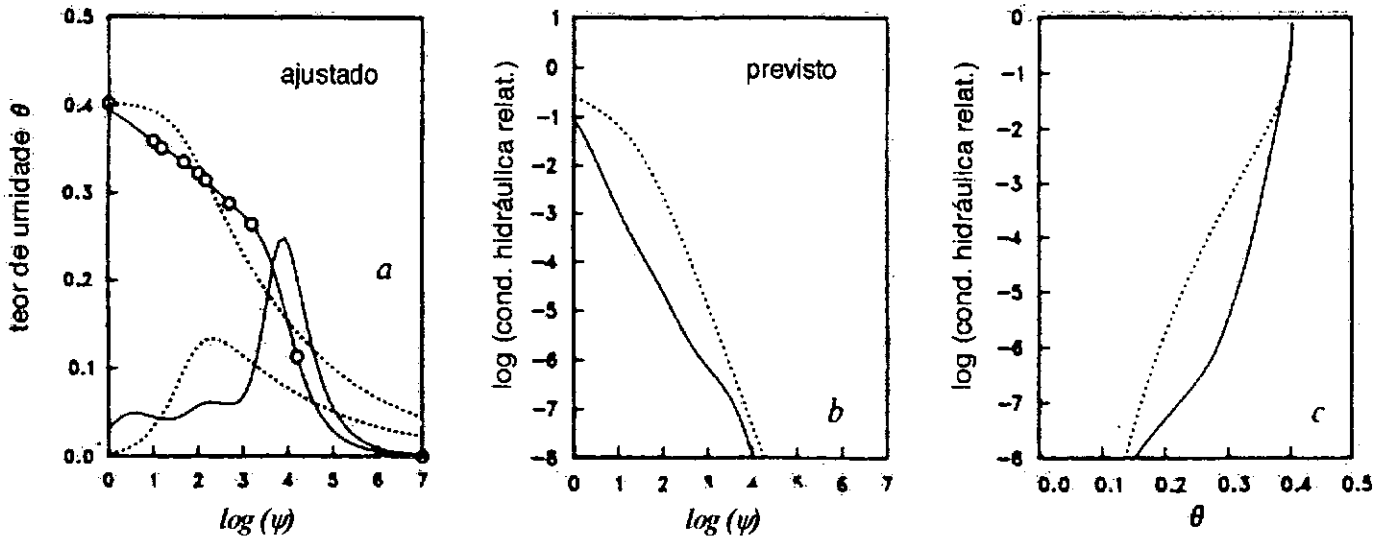


Figura 2.3: Propriedades hidráulicas de um solo arenoso de acordo com a formulação de van Genuchten (linhas tracejadas) e de Durner (linhas sólidas) medidas e previstas: (a) umidade medida (pontos) e ajustada, $\theta(\psi)$, e curvas de distribuição do tamanho dos poros associadas, $\frac{d\theta}{d(\log(\psi))}$; (b) funções de previsão de condutividade hidráulica $k_r(\psi)$; (c) funções de previsão de condutividade $k_r(\theta)$. O teor de umidade saturado foi igualado ao maior valor medido. Os parâmetros utilizados foram os seguintes:

Curva unimodal de van Genuchten:

$$\theta_s = 0.403 \quad \theta_r = 0.0 \quad \alpha = 0.0215 \quad n = 1.181$$

Curva multimodal de Durner:

$$\begin{array}{lllll} \theta_s = 0.403 & \theta_r = 0.0 & w = 0.20 & \alpha = 0.57 & n = 1.421 \\ & & w = 0.20 & \alpha = 0.0097 & n = 1.415 \\ & & w = 0.60 & \alpha = 0.00017 & n = 1.415 \end{array}$$

(Adaptado de Durner [24])

de subcurvas do tipo de van Genuchten:

Durner [24]:

$$\Theta = \sum_{i=1}^p w_i \left[\frac{1}{1 + (\alpha_i |\psi|)^{n_i}} \right]^{m_i} \quad (2.12)$$

onde p é o número de curvas de van Genuchten e w_i são fatores que representam o peso de cada subcurva, sujeitos às restrições $0 < w_i < 1$ e $\sum w_i = 1$.

Em [24], Durner combinou esta versão da curva de retenção com o modelo de condutividade de Mualem já citado anteriormente.

A figura 2.3 mostra um exemplo comparando as curvas obtidas através da formulação de van Genuchten e de Durner, observando o melhor ajuste desta aos dados experimentais de retenção (a).

Trata-se de um solo melhor representado por uma distribuição granulométrica multimodal. Na figura 2.3-a, os pontos são dados de retenção medidos, a linha tracejada representa a formulação de van Genuchten, e a linha contínua representa a formulação de Durner.

2.5 Equação de Richards

Reichardt [11] cita que Darcy foi o primeiro a verificar que a densidade de fluxo era proporcional ao gradiente de potencial da água, permitindo estabelecer uma quantificação de seu movimento em materiais porosos, primeira-

mente saturados, e posteriormente adaptada por Richards para solos não saturados:

$$\mathbf{q} = -k(\psi)\nabla\theta(\psi) \quad (2.13)$$

q = densidade de fluxo (L^3/T)

k = condutividade hidráulica não saturada (L/T)

$\nabla\theta(\psi)$ = gradiente de potencial matricial

A equação de continuidade para a umidade do solo através de um elemento de volume pode ser estabelecida como: a variação do teor volumétrico de água com relação ao tempo equivale à soma das variações do fluxo de água entrando e saindo do elemento.

$$\frac{\partial\theta(\psi)}{\partial t} = -\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial\theta(\psi)}{\partial t} = -\nabla\mathbf{q} \quad (2.15)$$

Combinando as equações 2.13 e 2.15, obtém-se a equação de Richards:

$$\frac{\partial\theta(\psi)}{\partial t} = \nabla(k(\psi)\nabla\theta(\psi)), \quad (2.16)$$

que em uma dimensão assume a forma:

$$\frac{\partial\theta(\psi)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k(\psi) \frac{\partial\theta(\psi)}{\partial z} \right] \quad (2.17)$$

2.6 Fluxo saturado x Fluxo não saturado

O processo de percolação de água através do solo se processa em função de um *gradiente de potencial* da água do solo, dirigindo-se de uma zona de maior potencial para a de menor potencial.

O **fluxo saturado** ocorre quando os poros estão completamente cheios de água, enquanto o **fluxo não saturado** se processa quando os poros estão parcialmente cheios de água.

O fluxo saturado é função de dois fatores principais: a carga hidráulica que propulsiona a água e o modo por que os poros possibilitam sua movimentação. A força motora da água em solos saturados é o **gradiente hidráulico**.

Num solo não saturado, sob certas condições, os macroporos estão cheios de ar, e os microporos têm água e uma certa quantidade de ar. A irregularidade dos poros acarreta a descontinuidade entre os bolsões de água. A movimentação sob essas condições é muito mais lenta, se comparada à que ocorre sob saturação. A força motora da água em solos não saturados é o **gradiente de tensão** ou **sucção**, que provoca o fluxo de uma zona de **baixa tensão** (elevado potencial matricial) para outra de **elevada tensão** (baixo potencial matricial).

Em geral, tensões matriciais baixas (próximas de zero) são características de solos saturados, conduzindo a valores de condutividade hidráulica elevados, e tensões altas ca-racterizam solos não saturados, conduzindo a valores de

condutividade mais baixos. Tendo este fato em vista, a níveis reduzidos de tensão, a condutividade hidráulica é mais elevada em solos arenosos do que na argila. A níveis mais elevados de tensão a condutividade é mais elevada na argila do que em solos arenosos. Isso se explica pelo fato de que a predominância de poros grandes na areia ajuda o fluxo saturado (tensão baixa), e a predominância de poros finos (capilares) na argila ajuda o fluxo não saturado (tensão alta).

Capítulo 3

Transporte de Solutos

Neste capítulo faz-se uma revisão dos modelos matemáticos de fluxo em meios porosos mais utilizados na literatura técnica. Apresenta-se um resumo dos mecanismos e processos envolvidos no transporte de contaminantes, descrevendo os processos em si e as reações químicas desencadeadas pela passagem do fluido, e uma análise sobre o caráter atenuante desses processos, no sentido de retardar ou diminuir a concentração da molécula livre do contaminante para percolação através do solo.

Em seguida, é descrita a modelagem propriamente dita para cada um dos mecanismos envolvidos, e a equação geral para o transporte de contaminantes em meios porosos, abrangendo todos os processos descritos.

3.1 Processos Físicos

O transporte de contaminantes através de meios porosos é regido por uma grande variedade de processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos primários que governam o transporte de contaminantes são a advecção, a difusão e a dispersão mecânica.

A **difusão** ou **difusão molecular** ocorre quando o soluto em água se move de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, mesmo que o fluido não esteja se movendo. A força diretriz de difusão molecular é o gradiente de potencial químico [25].

A **advecção** ocorre quando o soluto é transportado através do fluxo de água. A quantidade de soluto que é transportada é uma função de sua concentração e da quantidade de água fluindo. A **velocidade de advecção média** é a taxa do volume de água pela unidade de área do espaço dos poros. Fetter [12] enfatiza que esta não é a taxa média a que as moléculas de água se movem através de caminhos individuais. Esta é maior do que a velocidade de advecção devido ao fator **tortuosidade**, que interfere na velocidade média.

A água subterrânea se move a taxas que podem ser maiores e menores do que a velocidade de advecção média. Numa escala macroscópica, há três causas básicas para esse fenômeno (ver figura 3.1):

- à medida que o fluido se move através dos poros, o deslocamento será mais rápido no centro dos mesmos do que próximo à superfície dos grãos;

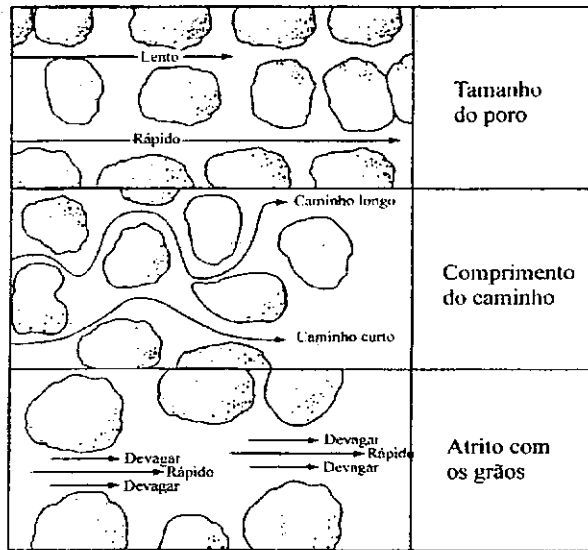


Figura 3.1: Há três causas básicas para o fato da água subterrânea se mover a velocidades diferenciadas: o fluido se move mais rápido através dos poros mais largos; algumas partículas do fluido percorrem caminhos mais longos; o deslocamento é mais rápido no centro dos poros do que próximo à superfície dos grãos (Adaptado de Fetter [12])

- algumas das partículas do fluido vão ser transportadas ao longo de caminhos mais longos no meio poroso do que outras, percorrendo a mesma distância linear;
- alguns poros são mais largos do que outros, o que permite ao fluido se mover mais rapidamente através dos primeiros.

Portanto, a água subterrânea, ao se deslocar através dos poros em subsuperfície, não se desloca à mesma velocidade em todos os pontos. Misturas acontecem ao longo do caminho de fluxo. Esta mistura é chamada **dispersão mecânica**, e, na presença de um contaminante, o resultado é a diluição do soluto à medida que a frente de contaminação avança. A força diretriz da dispersão mecânica é a formação de vórtices e flutuações microscópicas no

meio por dissipação de energia cinética, conforme Lerman [25].

A mistura que ocorre ao longo da direção do caminho de fluxo é chamada **dispersão longitudinal**, conceito estreitamente relacionado à velocidade de fluxo em meios porosos.

Pode-se considerar a dispersão longitudinal como o processo por que algumas moléculas de água e soluto se movem mais rapidamente e outras mais devagar que a velocidade média de fluxo.

Fetter [12] afirma que uma frente de contaminação tenderá a se espalhar também na direção normal à direção do fluxo, pois seu caminho pode divergir, na escala dos poros. O resultado do espalhamento na direção normal ao caminho do fluxo é chamado **dispersão transversal**, mas seu efeito sobre o transporte em solos é muito menor do que o produzido pela dispersão longitudinal. Daí o **coeficiente de dispersão transversal** (D_T) ser algumas ordens de magnitude menor do que o coeficiente de dispersão na direção do fluxo (D_L). Ribeiro [26] afirma que a dispersão transversal tende a se anular ao longo do percurso do líquido através do solo. A existência de dispersão transversal, ainda segundo ele, não seria devida ao fluxo, e sim à difusão molecular.

Uma observação importante é que a difusão tende a ser o processo de transporte dominante em situações onde a taxa de fluxo é relativamente baixa, como em barreiras de argila usadas para contenção de rejeitos. A advecção e a dispersão são processos que dominam em situações em que a taxa de fluxo

é alta, como na migração de contaminantes através de um aquífero.

O processo de difusão molecular não ocorre, na prática, independentemente da dispersão mecânica no fluxo de água subterrânea. Deve-se levar em consideração então os processos descritos acima em conjunto para a modelagem do transporte de contaminantes através de meios porosos.

O fenômeno combinado difusão + dispersão é genericamente chamado de **dispersão hidrodinâmica** ([12]).

Na seção 3.3 comenta-se mais detalhadamente sobre cada um dos processos físicos citados, e como é a abordagem tradicionalmente utilizada da combinação de seus efeitos para a formulação matemática do fenômeno de fluxo.

Os processos descritos (advecção, difusão e dispersão mecânica) são resumidos na tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3.1: Processos Físicos que regem o Transporte de Contaminantes

(Adaptado de Shackelford & Rowe [3])

Processo	Definição	Importância
Advecção	Transporte de massa devido a fluxo de água	Processo de transporte dominante em meios com alta taxa de fluxo
Difusão	Espraiamento de massa devido a gradiente de concentração	Processo de transporte dominante em meios com baixa taxa de fluxo
Dispersão	Espraiamento de massa devido a heterogeneidades no campo de fluxo	Espraiamento de massa maior do que o causado pela advecção

3.2 Processos Químicos e Biológicos

Os processos químicos e biológicos comumente considerados no meio científico por afetarem potencialmente a migração de contaminantes através do solo são resumidos e sistematizados na tabela 3.2. Processos como adsorção, decaimento radioativo, precipitação, hidrólise e biodegradação são considerados como *processos de atenuação*, em que a massa do soluto é removida da fase líquida. Entretanto, há casos em que alguns desses processos de atenuação podem não atuar efetivamente no sentido de reduzir o potencial de impacto do contaminante. Na tabela a seguir vê-se exemplos desses processos:

Tabela 3.2: Processos Químicos e Biológicos que afetam o Transporte de Contaminantes (Adaptado de Shackelford & Rowe [3])

Processo	Definição	Importância
Sorção	Transferência do soluto da fase líquida para a superfície das partículas sólidas	Redução da taxa de concentração do contaminante para migração através dos poros
Decaimento Radioativo	Declínio irreversível na atividade de núclídeos radioativos	Importante mecanismo de atenuação quando a meia-vida para o decaimento é \leq tempo de permanência da espécie no sistema de fluxo
Dissolução/Precipitação	Reações que resultam em liberação do contaminante da fase sólida ou remoção do contaminante como sólido	Dissolução é importante na fonte ou na frente de migração; precipitação é um mecanismo de atenuação importante em sistemas de elevado pH ($\text{pH} > 7$)
Ácido/Base	Reações envolvendo transferência de protons H^+	Importante no controle de outras reações
Complexação	Combinação de ânions e cátions numa forma mais complexa	Afeta a sorção, solubilidade, etc.

Processo	Definição	Importância
Hidrólise/ Substituição	Reações de compostos orgânicos halogenados com água ou um componente iônico da água (hidrólise) ou com outro ânion (substituição)	Torna um composto orgânico mais suscetível à biodegradação e mais solúvel
Oxidação/ Redução (Redox)	Reações envolvendo a transferência de elétrons	Importante mecanismo de atenuação no sentido de que controla a precipitação de metais
Biodegradação	Reações controladas por microorganismos	Importante mecanismo de atenuação para compostos orgânicos

O decaimento radioativo do contaminante inicial é um exemplo de *processo de atenuação* que pode não reduzir a concentração da substância, dando origem a subprodutos que também podem representar um impacto ambiental adverso em potencial. Do mesmo modo, a dessorção de um contaminante previamente adsorvido ou a dissolução do contaminante previamente precipitado também trazem impactos ambientais negativos.

3.3 Equações

Embora todos os processos listados sejam reconhecidos, apenas os processos físicos de advecção, difusão e dispersão e os processos químicos de sorção e de-

caimento radioativo são incluídos na modelagem de situações práticas. Apesar de terem sido formulados, de acordo com Shackelford e Rowe [3], alguns modelos que incluem processos químicos mais complicados - oxidação/redução, precipitação, hidrólise, complexação e biodegradação -, não são considerados convenientes em situações práticas.

Algumas definições são importantes para a formulação teórica dos processos de transporte de substâncias. Conforme citado em Boscov [27], delimitando-se um domínio dentro da região de fluxo, define-se fluxo de massa como a variação de massa por unidade de área da seção transversal ao fluxo por unidade de tempo:

$$F = \frac{\Delta m}{A\Delta t} \quad (3.1)$$

onde:

F = fluxo de massa (M/L^2T)

m = massa do soluto

Δm = variação de massa no domínio no intervalo de tempo Δt considerado
(M)

A = área da seção transversal ao fluxo do domínio (L^2)

Δt = intervalo de tempo (T)

Define-se concentração como a quantidade de massa do soluto por unidade de volume de poros:

$$c = \frac{\Delta m}{nV} \quad (3.2)$$

onde:

c = concentração (M/L^3)

n = porosidade (L^3/L^3)

V = volume do domínio considerado (L^3)

3.3.1 Advecção

Para o fluxo unidimensional normal à unidade de área de um meio poroso, a quantidade de água fluindo é igual à *velocidade de advecção média* vezes a *porosidade efetiva*, que é definida como a porosidade através da qual o fluxo pode ocorrer. Portanto poros não interconectados não são incluídos na porosidade efetiva.

Tem-se então pela definição de velocidade de advecção média e pela Lei de Darcy:

$$v_z = \frac{v}{n_e} \quad (3.3)$$

$$v = ki = k \frac{dh}{dl} \quad (3.4)$$

$$v_z = \frac{k}{n_e} \frac{dh}{dl} \quad (3.5)$$

onde:

v_z = velocidade de advecção média (L/T)

v = velocidade de percolação (de Darcy) (L/T)

k = condutividade hidráulica (L/T)

n_e = porosidade efetiva (L^3/L^3)

$i = dh/dl$ = gradiente hidráulico (L/L)

h = carga hidráulica (L)

l = comprimento através de que ocorre o fluxo (L)

O fluxo de massa unidimensional (F_z) devido à advecção é igual à quantidade de água fluindo vezes a concentração de sólidos dissolvidos.

$$F_z = v_z n_e c \quad (3.6)$$

Segundo a lei de conservação de massa, a diferença entre o fluxo de soluto que entra e que sai do domínio estudado deve ser igual à variação de concentração do soluto no intervalo de tempo considerado, isto é

$$n_e \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.7)$$

São consideradas as seguintes hipóteses para determinação da equação de fluxo:

- v_z uniforme

- meio homogêneo e isotrópico
- validade da Lei de Darcy
- meio saturado

Para o fluxo advectivo, temos então:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F_z}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z}(v_z n_e c) \\
 \frac{\partial F_z}{\partial z} &= v_z n_e \frac{\partial c}{\partial z} \\
 \frac{\partial c}{\partial t} &= -v_z \frac{\partial c}{\partial z}
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

3.3.2 Difusão

A primeira Lei de Fick descreve o fenômeno da difusão para espécies químicas em solução, sendo “transportada” para o contexto da mecânica dos solos como expresso abaixo, isto é, a massa do soluto sofrendo difusão é proporcional ao gradiente de concentração [12]:

$$F_z = -n_e D_d \frac{dc}{dz}
 \tag{3.9}$$

onde:

F_z = fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo
 (M/L^2T^1)

D_d = coeficiente de difusão (L^2/T)

c = concentração do soluto (M/L^3)

$\frac{dc}{dz}$ = gradiente de concentração ($M/L^3/L$)

A segunda Lei de Fick refere-se à condição de regime transiente e relaciona a derivada da concentração em função do tempo com a segunda derivada da concentração em função do espaço e uma constante característica do solo (D_d).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.10)$$

Em meios porosos, a difusão ocorre mais lentamente do que na água, pois os íons percorrem caminhos mais longos ao “circundarem” os grãos de minerais. Desse modo, um *coeficiente de difusão efetivo* (D^*) é mais apropriado para a modelagem do processo [12]:

$$D^* = wD_d \quad (3.11)$$

w = coeficiente de tortuosidade

Fetter [12] afirma que a **Tortuosidade** é uma medida do efeito do caminho de fluxo seguido pelas moléculas de água num meio poroso. Ela é função da porosidade e da razão entre o raio molecular ou iônico da espécie (r) e a dimensão média dos poros (r_p); sendo um coeficiente empírico sempre menor do que um.

Se $\frac{r}{r_p} \rightarrow 0$ (isto é, $r_p \gg r$), o fluxo químico através do solo se aproxima da

condição de fluxo químico em solução aquosa livre.

À medida que $\frac{r}{r_p}$ aumenta, cresce o efeito da tortuosidade.

Com isso, a equação 3.9 pode ser escrita como [12]

$$F = -n_e D^* \frac{dc}{dz} \quad (3.12)$$

3.3.3 Dispersão Mecânica

Assumindo-se que a dispersão mecânica também pode ser descrita pela primeira Lei de Fick e, além disso, que a quantidade de dispersão mecânica é função da velocidade de advecção média, é necessário introduzir o *coeficiente de dispersão mecânica*, definido como sendo a *dispersividade* (α), que por sua vez é uma propriedade do meio, vezes a velocidade de advecção média:

$$D_m = \alpha v_z \quad (3.13)$$

Tem-se, analogamente à expressão para difusão, a seguinte representação para o fluxo de massa por unidade de área por unidade de tempo:

$$F_z = -n_e D_m \frac{dc}{dz} \quad (3.14)$$

3.3.4 Fenômeno Combinado

Como a difusão molecular e a dispersão mecânica dificilmente ocorrem separadamente, reúnem-se os dois mecanismos em uma única equação de fluxo,

redefinindo-se o coeficiente de dispersão. O fluxo químico de uma espécie dissolvida devido à dispersão através dos poros é dado então por:

$$F_z = -n_e D \frac{dc}{dz} \quad (3.15)$$

$D = D^* + D_m$ = coeficiente de dispersão hidrodinâmica

Considerem-se as hipóteses feitas anteriormente para o meio poroso, a validade da Lei de Darcy, a Lei de Conservação de Massa, e um elemento de volume do meio. A velocidade de advecção tem componentes v_x, v_y e v_z , para o caso tridimensional. Como no é este o caso, considera-se apenas a componente v_z .

O soluto será transportado por advecção e pela dispersão hidrodinâmica. Na direção z as contribuições de cada um desses mecanismos são dadas por:

$$\text{advecção} = v_z n_e c dA \quad (3.16)$$

$$\text{dispersão} = n_e D \frac{\partial c}{\partial z} dA \quad (3.17)$$

onde dA é o elemento de área normal à direção de fluxo e z é esta direção.

A massa de soluto total por unidade de área transportada na direção z por unidade de tempo, F_z , é a soma dos transportes advectivo e dispersivo e é dada por:

$$F_z = v_z n_e c - n_e D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3.18)$$

A quantidade total de soluto entrando no elemento de volume é dada por:

$$F_z dx dy$$

A quantidade total de soluto deixando o elemento de volume é dada por:

$$\left(F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx dy$$

A diferença entre a massa que entra e a que sai do elemento de volume é dada por:

$$\frac{\partial F_z}{\partial z} dz$$

Pela Lei de Conservação de Massa, a variação de concentração do soluto no intervalo de tempo considerado dada por:

$$-n_e \frac{\partial c}{\partial t} dz$$

é igual à diferença de massa do soluto entrando e saindo. Então tem-se que

$$\frac{\partial F_z}{\partial z} = -n_e \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.19)$$

A equação 3.18 pode ser usada para calcular o valor de F_z . Este valor são substituídos na equação 3.19, obtendo-se então a equação de transporte de massa em uma dimensão para espécies químicas *conservativas*, isto é, que não interagem com o meio que atravessam:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (v_z c) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.20)$$

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.21)$$

Num meio homogêneo com um campo de velocidades uniforme, a equação 3.21 para fluxo bidimensional com a direção de fluxo paralela ao eixo x (horizontal) se torna:

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.22)$$

3.3.5 Fator de Retardamento

Solutos dissolvidos na água intersticial estão sujeitos a um grande número de processos pelos quais podem ser removidos da fase líquida. Podem ser adsorvidos na superfície dos grãos dos minerais, sofrer precipitação química, biodegradação, participar de reações de oxi-redução, entre outros exemplos citados por Fetter [12], sem contar os processos de decaimento radioativo. Como resultado dos processos de sorção em geral, alguns solutos vão se

mover mais lentamente através do aquífero. Este efeito é conhecido genericamente como *retardamento* do avanço da espécie através do solo, que tanto pode implicar em alterações da forma química de ocorrência da espécie em questão, perdendo ou reduzindo sua toxicidade potencial, ou, genericamente, na redução da concentração da molécula livre do contaminante disponível para migração através dos poros.

As reações físico-químicas que são desencadeadas quando da passagem de uma espécie química não conservativa através do solo, isto é, a espécie interage com o meio que atravessa, podem resultar também em produção, ao invés de eliminação, do contaminante. Isto é, as reações são tais que liberam íons do próprio solo para a água intersticial, aumentando a concentração da espécie, independentemente do fluxo.

Para representar estes dois fenômenos matematicamente, acrescenta-se um termo na equação geral de transporte, designado como *fator de retardamento* (embora nem sempre retarde a migração da espécie como dito no parágrafo anterior).

Consideremos a equação geral de fluxo em uma dimensão, acrescida do fator de retardamento:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \pm \mathfrak{R} \quad (3.23)$$

onde $+\mathfrak{R}$ significa reações de produção da espécie (dessorção, dissolução, etc) e $-\mathfrak{R}$ significa reações de remoção da espécie (adsorção, precipitação, etc) da

fase líquida. Cabe ressaltar que a interação entre o solo e a espécie química é um processo dinâmico, que deve ser expresso como uma função e não por um fator constante, o que só contribui para a inadequação do nome “fator de retardamento” ao que ele representa.

As reações mais estudadas até o momento, segundo Boscov [27], são a adsorção e desadsorção de íons na superfície das partículas de argila, descritas pelo grau de adsorção S , definido como massa do contaminante retirada do solo por unidade de massa do solo, pela velocidade de adsorção $\frac{\partial S}{\partial t}$ e pela divisão do soluto entre fases líquida e sólida $\frac{\partial S}{\partial c}$.

Reporta-se ao termo geral \mathfrak{R} como sendo a variação da massa de soluto por unidade de volume no domínio em questão devida à adsorção:

$$\mathfrak{R} = \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\rho}{n} K_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.24)$$

onde

ρ = densidade seca do solo (M/L^3)

K_d = coeficiente de distribuição (L/M^3)

n = porosidade do solo (M/M)

A divisão do soluto entre fases líquida e sólida em um meio poroso determinada em ensaios de laboratório é normalmente apresentada por uma isoterma de adsorção, que é a representação gráfica da massa de soluto adsorvida por unidade de sólidos em função da concentração de soluto na solução após o equilíbrio. A mais simples é a isoterma de sorção linear, baseada na hipótese

de adsorção proporcional à concentração de íons disponíveis.

A isoterma linear é expressa por

$$S = K_d c \quad (3.25)$$

Daí

$$\frac{\partial S}{\partial c} \cong \frac{dS}{dc} = K_d \quad (3.26)$$

Um exemplo de formulação para o fator de retardamento é dado por Shackelford e Rowe [3]:

$$R_d = 1 + \left(\frac{\rho}{n}\right) K_d \quad (3.27)$$

R_d , segundo Shackelford e Rowe [3], representa o atraso da frente de migração do contaminante devido à adsorção linear, instantânea e reversível para a fase sólida do solo. O valor de R_d depende do tipo e forma do soluto, do tipo de solo e seus constituintes, e da composição química da água dos poros. Consequentemente, R_d varia em várias ordens de magnitude.

Substituindo 3.24 na equação 3.23 obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\rho}{n} K_d \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{n} K_d\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.29)$$

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.30)$$

Esta última expressão constitui a equação diferencial geral de transporte de substâncias dissolvidas através do solo, considerando apenas reações químicas devidas à adsorção, conhecida como modelo advectivo-dispersivo-reativo de fluxo (advection-diffusion-reaction equation: ADRE). Sua resolução depende do estabelecimento das condições iniciais e de contorno pertinentes ao problema e da determinação dos parâmetros relevantes para o solo e o percolado. Boscov [27] afirma que a equação 3.30 é bastante restritiva, mas pode ser usada satisfatoriamente para muitos casos reais onde o fluxo é predominantemente unidimensional, o solo saturado e os poluentes não reativos.

Pode-se incluir ainda na equação geral do fluxo um fator relativo ao decaimento radioativo de algumas espécies químicas, que atua também como processo de atenuação, embora não necessariamente conduza à redução do potencial de impacto do contaminante:

$$\Lambda = \lambda_w + \lambda_s(R_d - 1) \quad (3.31)$$

onde:

λ_w = coeficiente de decaimento radioativo para processo de 1ª ordem na fase líquida

λ_s = coeficiente de decaimento radioativo para processo de 1ª ordem na fase

sólida

A equação 3.30 pode ser então reescrita como:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} - \Lambda c \quad (3.32)$$

3.3.6 Soluções

A modelagem matemática de escoamentos em meios porosos é dada por um sistema de equações diferenciais parciais no tempo e no espaço, como visto anteriormente. Para que um sistema tenha solução única, é necessário estabelecer condições de contorno e condições iniciais. Desta forma, pode-se obter um problema bem posto e procurar soluções exatas ou aproximadas. Soluções analíticas podem ser obtidas em casos onde o domínio e as condições de contorno e iniciais são regulares. Nos demais casos, soluções aproximadas obtidas por métodos numéricos podem ser utilizadas.

Métodos analíticos

Soluções analíticas para resolução de 2.17 podem ser obtidas se as seguintes simplificações forem feitas: k é uma função analítica de θ ou ψ ; a histerese é desconsiderada; o meio é homogêneo e isotrópico; o fluxo é estacionário ou considerado como uma sucessão de situações de equilíbrio dinâmico (abordagem quasiestacionária); a força da gravidade também não é considerada ([9], [28], [29])

Métodos numéricos

São métodos utilizados para resolver aproximadamente, e computacionalmente as equações diferenciais que modelam algum fenômeno físico, químico, biológico, etc. Para os processos físicos, o domínio em que o problema está definido é dividido em subdomínios para os quais as equações devem ser satisfeitas. O problema aproximado, portanto, fica definido de modo discreto, e não mais contínuo, como estabelecido inicialmente.

Dentre os métodos que mais se destacam estão [28], [29]: diferenças finitas, elementos finitos, elementos de contorno, volumes finitos. Esses métodos têm em comum apresentarem soluções em pontos discretos do domínio, e que estão associados à solução de um sistema algébrico de equações lineares.

A precisão da solução aproximada é dada pelo número de subdomínios em que se discretiza o domínio original. As variáveis do problema estão associadas a cada subdomínio, sendo que a cada uma corresponde uma equação de um sistema algébrico linear.

A eficiência dos métodos numéricos está diretamente relacionada a suas propriedades de estabilidade e precisão. Métodos estáveis devem conduzir a soluções mais precisas quando se utiliza uma discretização do domínio mais fina, com subdomínios menores. Para problemas não estacionários, a combinação adequada de discretização espacial e temporal é de suma importância.

Soluções com alto grau de refinamento requerem um grande esforço com-

putacional na solução do sistema de equações algébricas resultante. Esta é outra característica em comum dos métodos numéricos. Frequentemente, este aspecto é um limitador para soluções muito refinadas, principalmente para modelos tridimensionais, o que não é o caso dos modelos analisados neste trabalho.

Condições iniciais

Para o fenômeno de fluxo transiente através do solo, Feddes [9] determina como condições iniciais teores de umidade à capacidade de campo ou na condição de equilíbrio com o lençol freático.

Condições de contorno

(i) Superior: o fluxo através do solo é limitado à capacidade de transporte de sua matriz (relacionada à condutividade hidráulica e ao potencial matricial) e à capacidade de infiltração. Se a taxa de infiltração excede este valor, parte da água escoar superficialmente. Consequentemente condições de fronteira superior são obtidas maximizando o fluxo absoluto, através da estimativa da evapotranspiração potencial.

(ii) Inferior: O lençol freático, superfície em que as condições de pressão são atmosféricas, é normalmente tomado como fronteira inferior para problemas de fluxo através da zona não saturada. Definem-se as condições de fronteira dependendo da situação que estiver sendo analisada. Uma idéia abrangente é dada por Feddes [9].

Capítulo 4

Balanço Hídrico

Neste capítulo faz-se um breve resumo dos componentes do balanço hídrico de uma região. Apresentam-se, ainda, como exemplo, as especificidades meteorológicas de países que apresentam clima temperado como a Alemanha e um clima predominantemente tropical como o Brasil.

4.1 Equação Geral

O balanço hídrico de uma região é o somatório das quantidades de água que entram e saem de um elemento de volume de solo. Baseia-se na lei de conservação de massa e no balanço de energia para estabelecer as condições hídricas a que determinado tipo de solo está sujeito.

Consideram-se os fluxos que contribuem para o *ganho* de água por parte do solo, e aqueles que contribuem para a *perda* de água. Ao primeiro grupo pertencem a precipitação pluvial (P) e, no caso de uma plantação, por exemplo,

o fluxo de irrigação (I). Ao segundo grupo pertencem o deflúvio superficial (R) - run-off - e a evapotranspiração (ET).

É necessário estabelecer os limites da camada de solo, e o intervalo de tempo em que se fará o balanço hídrico. No limite da camada também podem ocorrer ganhos por ascensão capilar (AC) ou perdas por drenagem profunda (DP). Estes dois mecanismos serão chamados simplesmente por *drenagem* (D).

Se a quantidade de água que entra (Q_e) no solo considerado no período de tempo $t_1 - t_0$ for maior do que a quantidade que sai (Q_s), o saldo de água no solo será positivo. Caso contrário, será negativo. Este saldo é obtido pela variação de armazenagem de água (ΔA) do perfil no intervalo considerado.

$$\Delta A = Q_e - Q_s \quad (4.1)$$

$$Q_e = P + I + AC \quad (4.2)$$

$$Q_s = D_p + ET + R \quad (4.3)$$

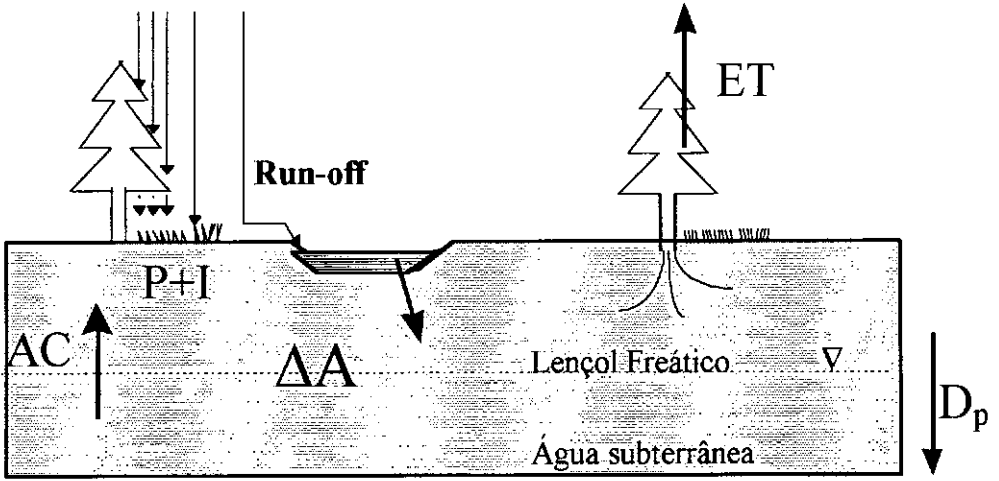


Figura 4.1: Representação simplificada do balanço hídrico

(Adaptado de Mahler [30])

Fica-se então com [11]:

$$\Delta A = P + I \pm D - ET - R \quad (4.4)$$

Os termos desta equação podem ser obtidos, respectivamente, por:

$$\Delta A = \int_0^L \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \theta}{\partial t} dt dz \quad (4.5)$$

$$P = \int_{t_0}^{t_1} f_p dt \quad (4.6)$$

$$I = \int_{t_0}^{t_1} f_i dt \quad (4.7)$$

$$D = \int_{t_0}^{t_1} q_z dt \quad (4.8)$$

$$ET = \int_{t_0}^{t_1} q_e dt \quad (4.9)$$

$$R = \int_{t_0}^{t_1} d_s dt \quad (4.10)$$

onde:

f_p = fluxo de precipitação

f_i = fluxo de irrigação

q_z = fluxo vertical

q_e = intensidade de evapotranspiração

d_s = intensidade de deflúvio superficial

Tem-se então a equação geral, com os termos expressos em altura de água por unidade de tempo, que é a mesma equação 4.4 escrita na forma integral:

$$\int_{t_0}^{t_1} (f_p + f_i - d_s - q_e \pm q_z) dt = \int_0^L \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial \theta}{\partial t} dt dz \quad (4.11)$$

O balanço hídrico pode ser determinado com o auxílio de lisímetros, instalações que permitem o estudo da velocidade, quantidade e composição de substâncias percoladas através do solo. Eles compreendem um ou mais blocos de solo, de dimensões bem maiores do que as usuais em ensaios de laboratório, vegetação e condições ambientais naturais, razoavelmente bem monitoradas através de instrumentação conveniente para medição dos diversos fatores que

determinam o balanço hídrico de uma região. Os lisímetros mais eficientes são os equipados com unidades e sistemas de drenagem interligados que permitem medidas contínuas de evapotranspiração e percolação. Os lisímetros mais simples compreendem a medida volumétrica de toda a água que entra e sai do sistema. Lisímetros mais sofisticados podem indicar a direção e magnitude do gradiente hidráulico do perfil, através de medidas com tensiômetros.

4.2 Precipitação

A precipitação em forma de chuva é a forma principal por que a água retorna da atmosfera para o solo nas regiões tropicais e subtropicais. A chuva pode ser retida, e posteriormente evaporada, retornando à atmosfera, nas folhas, ramos e caules das plantas (intercepção), e a parte que atinge o solo é chamada chuva efetiva. Dependendo da intensidade da chuva, da declividade do terreno e do tipo de solo, parte da chuva efetiva não penetra no solo e escoia superficialmente (run-off). Da parte que se infiltra, uma porcentagem fica nos poros do solo, mantida por forças matriciais, donde pode ser absorvida pelas raízes das plantas e depois transpirada, e uma outra percola mais profundamente, alcançando o lençol freático. Com o excesso de chuva, o reservatório constituído pelos poros do solo se enche, atingindo a capacidade máxima de campo, e o excesso percola para camadas mais profundas, saindo da zona radicular das plantas e contribuindo para a recarga dos aquíferos subterrâneos.

As medições das quantidades e intensidades de precipitação são de importância

relevante, pois determinam o tipo de vegetação e são o principal fator de classificação de climas. Por essa razão também o balanço hídrico é basicamente uma função da pluviosidade.

Tanto a quantidade (medida em termos de volume de precipitação por unidade de área) quanto a intensidade (volume de água precipitada por unidade de área por unidade de tempo) de precipitação são medidas através de pluviógrafos instalados no campo.

4.3 Drenagem

A drenagem é medida em milímetros de água, e resulta da integração do fluxo a uma determinada profundidade, que por sua vez é determinado pela lei de Darcy:

$$v = -ki \quad (4.12)$$

Necessita-se portanto da condutividade hidráulica $k(\theta)$ e do gradiente hidráulico $i = \frac{\Delta h}{\Delta z}$; onde Δh é a diferença de potencial total entre dois pontos com diferença de cota Δz .

A condutividade hidráulica pode ser obtida experimentalmente, ou determinada por expressões empíricas, como visto no capítulo 2.

Se o gradiente de potencial for negativo, o fluxo é ascendente - **ascensão capilar** -, e se for positivo o fluxo é descendente - **drenagem profunda**.

Ambas são obtidas a partir da integração do fluxo de água no solo a uma determinada profundidade, em dado intervalo de tempo (equação 4.8).

Quando o gradiente de potencial é positivo, resultando em fluxo negativo, está ocorrendo saída de água da camada de solo considerada para o balanço.

Há algumas situações em que ocorre um gradiente de potencial negativo, como períodos sem chuva, em que o fluxo tem sentido de baixo para cima, indicando que a água entra na camada de solo. Esta situação ocorre somente depois que a drenagem profunda cessou e o gradiente matricial passa a ser negativo e de intensidade maior do que o gravitacional. Estas condições de fluxo ascendente ocorrem geralmente em condições de solo com a umidade menor do que a capacidade de campo [31].

4.4 Evapotranspiração

A evapotranspiração é a transferência de água na forma de vapor da superfície do solo (evaporação) e da superfície das plantas (transpiração) para a atmosfera. O fluxo é medido em geral em *mm/dia*.

Fatores que afetam a evapotranspiração:

- radiação solar: energia necessária
- vento
- umidade do ar

- condições do solo (gradiente de potencial e condutividade hidráulica)

O controle da evaporação deve ser feito na superfície do solo. O fluxo de água solo-atmosfera aparece devido ao gradiente de potencial, proveniente por sua vez da diferença de potencial total da água na atmosfera, bem menor, e no solo, obedecendo, portanto, à equação de Darcy e dependente da condutividade hidráulica do solo.

A evapotranspiração depende diretamente da energia disponível para o processo de evaporação da água. Porém, a absorção de energia não é total, pois há diversos fatores que interferem no processo, podendo restringí-lo ou acelerá-lo, dependendo do caso. O vento, por exemplo, e a umidade do ar, são fatores que interferem diretamente na absorção de energia, assim como a presença de diferentes coberturas vegetais modifica a superfície exposta à radiação solar. Por isso, define-se uma evapotranspiração de referência ET_0 ou evapotranspiração potencial pET como sendo “a quantidade de água evapotranspirada na unidade de tempo e de área por uma cultura de baixo porte, verde, cobrindo totalmente o solo, de altura uniforme e sem deficiência de água”. Define-se também a evapotranspiração máxima ET_m de determinado tipo de vegetação, relacionada à evapotranspiração de referência através de um coeficiente de cultura, que não será tratado aqui. Maiores detalhes consultar Reichardt [32].

A evapotranspiração real ET_a é a que realmente ocorre. Se houver água disponível no solo e o fluxo de água na planta atender à demanda atmosférica, ET_a será igual a ET_m . Se houver restrição de água no solo e a demanda

atmosférica não for atendida, ET_a será menor do que ET_m .

A evapotranspiração de referência ET_0 depende exclusivamente de condições climáticas, e vários métodos empíricos fornecem uma estimativa para seu valor. Os métodos de Thornthwaite (anexo F.1) e de Penman (anexo F.3) são alguns exemplos destes métodos indiretos, o primeiro a partir de dados de temperatura do ar e da latitude, o segundo de dados de radiação solar, vento e umidade do ar.

4.5 Dados climatológicos

4.5.1 Lisímetro de St. Arnold

Instalado numa pequena localidade no noroeste da Alemanha (Münster), o lisímetro de St. Arnold está em funcionamento há mais de 25 anos, sendo composto por três unidades de 20m x 20m de dimensões e 3.50m de profundidade, cada uma com um determinado tipo de vegetação.

O lisímetro fornece dados climatológicos diários: precipitação (mm), temperatura ($^{\circ}C$), umidade relativa, velocidade (m/s) e direção do vento, incidência de radiação solar (h) e radiação de ondas curtas ($cal/cm^2/dia$).

4.5.2 Estação Agrometeorológica da UFRJ

Trata-se de uma estação experimental localizada no Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza (CCMN), UFRJ, Rio de Janeiro, onde se encontram

oito pequenos tanques com dimensões de 2m x 2m x 0,8m, para a medição de taxas de infiltração e drenagem. Há ainda instrumentos meteorológicos para medição da precipitação, temperatura, pressão, umidade do ar, etc.

A estação foi criada em 1985 e estava abandonada desde 1990, conforme mencionado em Silva [33], e a partir de fevereiro de 1996 vêm sendo feitos registros diários (exceto nos fins-de-semana) nos tensiômetros e pluviômetros localizados no interior da estação, segundo Fernandes [34].

A coleta de dados assim como a instrumentação são ainda muito precários, mas há um projeto de revitalização da estação para um trabalho em parceria com a Universidade de Osnabrück (Instituto de Pesquisa de Sistemas Ambientais) financiado pela Fundação Volkswagen para um melhor aproveitamento da estrutura já existente e o desenvolvimento de estudos relacionados aos processos hidrológicos e a aplicabilidade de tais estudos a problemas práticos como o transporte de substâncias através do solo.

4.5.3 Dados de temperatura, evapotranspiração e precipitação

Dados meteorológicos médios da Ilha do Fundão, no Rio de Janeiro, e de St. Arnold do ano de 1986 são utilizados para a visualização das diferenças climatológicas das duas regiões.

Os gráficos na figura 4.2 foram adaptados de Mahler [30] e indicam valores

médios ao longo de vinte anos, e a média mensal ao longo do ano de 1986.

A evapotranspiração é calculada de acordo com a fórmula de Penman (anexo F.3).

A figura 4.2(1) compara a temperatura nas duas regiões. Ela é praticamente constante no Rio de Janeiro, enquanto diminui muito nos meses de inverno na Alemanha.

A precipitação (figura 4.2(3)) no Rio de Janeiro ocorre principalmente no verão (dezembro a março). A evapotranspiração potencial (figura 4.2(2)) é diretamente relacionada à temperatura, reduzindo-se no inverno à metade de seus valores no verão.

Na Alemanha, a precipitação (figura 4.2(3)) é predominantemente constante com um máximo menos pronunciado no verão (junho a setembro). As temperaturas são muito menores no inverno, praticamente desaparecendo a evapotranspiração (figura 4.2(2)) nesta estação e ocorrendo predominantemente no verão.

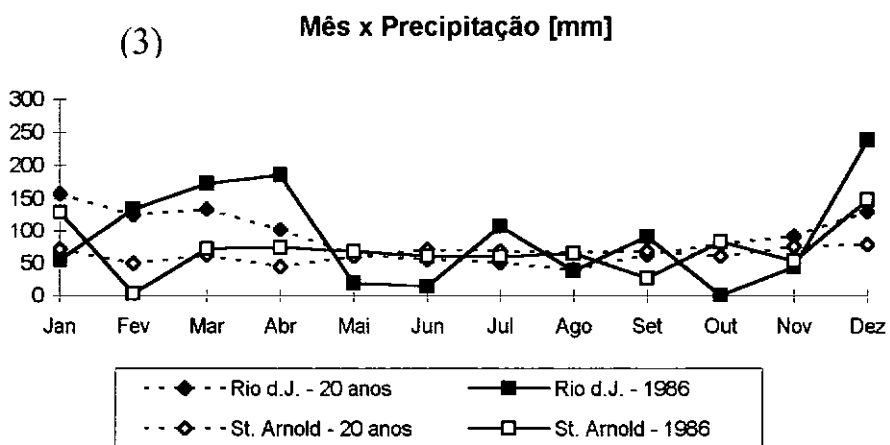
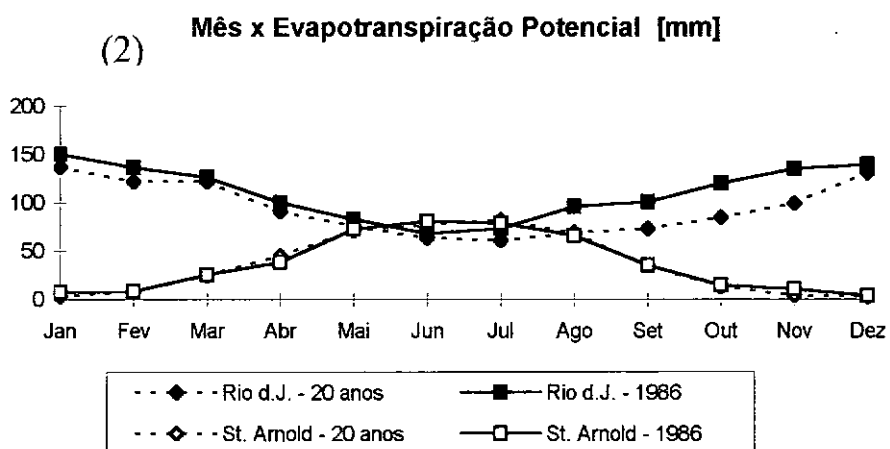
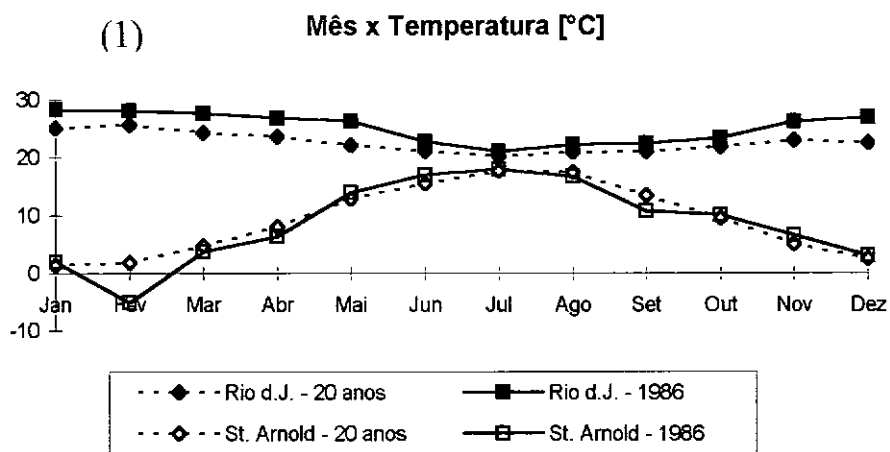


Figura 4.2: Comparação de dados climatológicos no Rio de Janeiro e em St. Arnold: (1)Temperatura; (2)Evapotranspiração; (3)Precipitação (Adaptado de Mahler [30])

Capítulo 5

Programa

Há vários programas desenvolvidos em centros de pesquisa de diversos países. É apresentado neste capítulo o programa alemão CemoS, utilizado nas simulações do trabalho, e descritos sucintamente nos anexos C, D e E, respectivamente, os programas LEACHM, desenvolvido na Universidade de Cornell, EUA, HELP, desenvolvido também nos EUA, e o programa que calcula o balanço hídrico BALAN, desenvolvido na Universidade de La Coruña, Espanha.

5.1 CemoS

O programa CemoS - Chemodynamics and Environmental Modeling - é composto por diversos submodelos, dependendo do tipo de simulação que se deseje realizar. São eles os modelos WATER, SOIL, BUCKETS, AIR, PLUME,

PLANT, CHAIN, LEVEL1 e LEVEL2.

Os submodelos SOIL e BUCKETS são os que interessam para as simulações pretendidas neste trabalho.

5.1.1 SOIL

O programa resolve analiticamente a equação de advecção-difusão-dispersão, combinada com um termo de decaimento de primeira ordem, assumindo um balanço hídrico em equilíbrio dinâmico:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_z \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \lambda c \quad (5.1)$$

Soluções analíticas desta equação dependem de condições iniciais e de fronteira, que são as definidas por cada uma das seguintes situações: (i) contribuição pontual, (ii) camada contaminada ou (iii) injeção contínua.

(i) Contribuição pontual

A solução para a equação 5.1 segundo as condições iniciais e de fronteira dadas por esta situação é a seguinte [4]:

$$c(z, t) = \frac{m_0/A}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{\left[-\frac{(z-ut)^2}{4Dt}\right]} e^{(-\lambda t)} \quad (5.2)$$

onde:

c = concentração total a uma profundidade z no instante t (kg/m^3)

z = coordenada vertical na direção do fluxo (m)

t = tempo após a liberação da substância (s)

m_0 = massa inicial (kg)

A = área superficial (m^2)

D = coeficiente de difusão/dispersão (m^2/s)

u = velocidade de fluxo na direção z (m/s)

λ = constante de decaimento de primeira ordem (s^{-1})

E as condições são as seguintes:

- D é constante;
- a quantidade inicial m_0 é liberada considerando-se $z = 0$ e no instante $t = 0$;
- a área A é constante;
- a fração dos poros preenchida por água, a umidade, e a porosidade total são constantes;
- toda a água do solo é móvel;
- a velocidade de fluxo u é constante;
- $c(\infty, t) = 0$.

(ii) Camada contaminada

Esta situação fornece a solução [4]:

$$c(z, t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \frac{z - ut + h}{\sqrt{4Dt}} - \operatorname{erf} \frac{z - ut - h}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (5.3)$$

A função $erf(z)$ é definida por:

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (5.4)$$

Esta função apresenta as seguintes propriedades:

$$erf(-z) = -erf(z); 1 - erf(z) = erfc(z); erf(0) = 0; erf(\infty) = 1$$

A concentração inicial da substância na camada $-h < z < h$ é $c = c_0$, sendo $c = 0$ em qualquer outro ponto. Considerando uma degradação de primeira ordem, substitui-se c_0 na equação 5.3 por $c_0 e^{-\lambda t}$.

(iii) Injeção contínua

A injeção contínua de uma substância no topo de uma coluna de solo apresenta as condições iniciais

$$c = 0 \text{ para } t \leq 0 \text{ e } z \geq 0$$

$$c = c_0 \text{ para } t > 0 \text{ e } z = 0$$

A condição de fronteira inferior é novamente $c(\infty, t) = 0$ para todo t .

A solução é dada por [4]:

$$c(z, t) = \frac{c_0}{2} e^{[uz/2D]} \left\{ e^{-z\beta} erfc \frac{z - t\sqrt{u^2 + 4\lambda D}}{\sqrt{4Dt}} \right. \\ \left. + e^{z\beta} erfc \frac{z + t\sqrt{u^2 + 4\lambda D}}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (5.5)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{u^2}{4D^2} + \frac{\lambda}{D}} \quad (5.6)$$

Para $t \rightarrow \infty$ a solução estacionária é dada por ($erfc(\infty) = 0$, $erfc(-\infty) = 2$):

$$c(z) = c_0 e^{\left[\frac{uz}{2D} - z\beta \right]} \quad (5.7)$$

A hipótese de que o balanço hídrico está em equilíbrio dinâmico pode subestimar a previsão de percolação de substâncias, já que a precipitação, assim como a infiltração, ocorrem de forma descontínua. O movimento de água depende também da capacidade de armazenamento do solo, e, em particular após fortes chuvas, o transporte pode ser relativamente rápido.

5.1.2 BUCKETS

Este submodelo simula o fluxo não estacionário, utilizando uma solução numérica. Nele, o solo é dividido em uma série de camadas, que têm um limite superior e inferior para a capacidade de estocagem de água. O limite superior para o teor de umidade é a capacidade de campo (CC), e o limite inferior é o Ponto de Murcha Permanente (PMP), se houver vegetação, ou o limite da evaporação (LE), se não houver vegetação. O PMP, também conhecido como “wilting point”, pode ser entendido como o teor de umidade a partir do qual o solo começa a “puxar” água da vegetação. Sua definição formal diz que é o teor volumétrico de água associado ao limite de transpiração das plantas. O limite da evaporação, por sua vez, é definido como o teor de

umidade em que cessa o movimento capilar.

Assume-se um fluxo não contínuo. As camadas de solo são consideradas como “baldes” que podem ser preenchidos até a capacidade de campo, após o que eles emborcam e esvaziam. Neste modelo, o transporte de água e solutos ocorre somente quando o teor de umidade da camada encontra-se acima da capacidade de campo, e, além disso, não são considerados os processos de difusão e dispersão, assim como o transporte de compostos muito voláteis, isto é, $K_{AW} > 10^{-3}$ (ver A.1). Apenas o transporte advectivo é descrito.

Somente a fração dissolvida (f_w) de um composto químico é móvel, isto é, passível de ser transportada por advecção na fase aquosa do solo. A fração adsorvida à matriz do solo é considerada imóvel. A difusão na fase gasosa afeta a fração da substância dissolvida no ar do solo (f_g), daí f_g não ser considerado no modelo.

Considera-se uma coluna de solo com n camadas de espessura d , e m passos no tempo com duração Δt .

Considera-se que, no início da simulação, todas as camadas têm o mesmo teor de umidade inicial θ_0 , e além disso possuem a mesma capacidade de campo. A quantidade de água numa certa camada é dada por

$$W(i) = \theta(i)d \quad (5.8)$$

A quantidade de água infiltrada por intervalo de tempo (q) é calculada através

do balanço hídrico, sendo sua unidade $10^{-3}m/d$ quando a unidade de precipitação é de litros por dia. Desse modo, após o primeiro intervalo de tempo, a quantidade de água na camada superior será a soma da quantidade inicial com a quantidade infiltrada:

$$W(1) = W_0(1) + q \cdot 10^{-3} \Delta t \quad (5.9)$$

O esquema de cálculo para **infiltração** e **percolação** de água é simples. A questão é saber quando a camada atingiu a capacidade de campo (CC). Após o início da simulação, se a primeira camada atinge a CC , sua nova quantidade de água será $W(1) = CCd$, e o excesso de água que vai percolar para a camada seguinte será portanto $W(1) - CCd$. Tem-se então para a segunda camada que $W(2) = W_0(2) + [W(1) - CCd]$.

Tem-se então o seguinte esquema:

Se a camada não atingiu a capacidade de campo,

$$\begin{cases} W(i) = W_0(i) + [W(i-1) - CCd] \\ W(i+1) = W_0(i+1) \end{cases} \quad (5.10)$$

e se atingiu

$$\begin{cases} W(i) = CCd \\ W(i+1) = W_0(i) + [W(i) - CCd] \end{cases} \quad (5.11)$$

O excesso de água após percorrer a coluna de solo e após um intervalo de tempo ($W_{out,1}$) pode ser calculado:

$$W_{out,1} = W(n) - CCd \quad (5.12)$$

E o total de água percolada será

$$W_{out,m} = \sum_{j=1}^m W_{out,j} \quad (5.13)$$

O esquema para a **evaporação** é semelhante. Considera-se como hipótese simplificadora que o limite de evaporação (LE) é constante para todas as camadas. Tem-se agora para a camada superior após um intervalo de tempo Δt :

$$W(1) = W_0(1) - |q|.10^{-3}\Delta t \quad (5.14)$$

A questão agora é saber se o LE foi atingido. A idéia é a seguinte: uma camada atinge o limite de evaporação, e “puxa” água da camada imediatamente inferior para suprir a demanda de água, caso seja necessário. A quantidade de água numa camada qualquer é dada então por:

$$W(i) = [W_0(i) - LE d] - |W(i-1) - LE d| \quad (5.15)$$

O primeiro módulo do lado direito da equação 5.15 refere-se à diferença entre

a quantidade inicial na camada e o limite de evaporação, isto é, o que não é removido do solo. O segundo módulo refere-se ao que faltou na camada imediatamente superior, isto é, a demanda de água quando atingido o LE desta camada.

Este processo se repete até atingir uma camada k tal que $W(k) > LE$. Para essa camada tem-se que

$$W(k) = W_0(k) - |W(k - 1) - LE| \quad (5.16)$$

Analogamente à quantidade de água total que infiltra, calcula-se a quantidade de água que evapora após um intervalo de tempo:

$$W_{out,1} = W(k) - LE \quad (5.17)$$

E a quantidade total será o somatório

$$W_{out,m} = \sum_{j=1}^m W_{out,j} \quad (5.18)$$

Tanto para a infiltração como para a evaporação, o teor volumétrico de umidade para cada camada é calculado como

$$\theta(i) = \frac{W(i)}{d} \quad (5.19)$$

Para o **transporte de substâncias**, como frisado anteriormente, apenas o

processo de advecção é considerado, e somente a fração dissolvida (f_w) da espécie química é móvel.

A fração da substância dissolvida na camada i do solo, no modelo BUCKETS, é dada por (ver A.2):

$$f_w(i) = \frac{\theta(i)}{[K_{MW} + \theta(i)]} \quad (5.20)$$

onde:

K_{MW} : coeficiente de partição linear adimensional entre a matriz do solo e a água

A concentração da substância em cada camada vai depender da taxa de infiltração e/ou evaporação da água do solo. A concentração na camada superior após um intervalo de tempo Δt , considerando a concentração da substância na água infiltrada c_l (kg/m^3 água), é dada por:

$$\begin{aligned} c(1) &= c_0(1)e^{-\lambda\Delta t} \\ &+ c_l q \cdot 10^{-3} \Delta t / d \\ &- c_0(1) \frac{f_w(1) [W(1) - CCd]}{\theta(1) d} \end{aligned} \quad (5.21)$$

O termo $c_0(1) \frac{f_w(1)}{\theta(1)}$ refere-se à concentração da substância na solução da primeira camada.

Para as demais camadas, e se o balanço hídrico é positivo (infiltração), tem-se

$$\begin{aligned}
c(i) &= c_0(i)e^{-\lambda\Delta t} \\
&+ c_0(i-1)\frac{f_W(i-1)}{\theta(i-1)}\frac{[W(i-1) - CCd]}{d} \\
&- c_0(i)\frac{f_W(i)}{\theta(i)}\frac{[W(i) - CCd]}{d}
\end{aligned} \tag{5.22}$$

Se o balanço hídrico é negativo,

$$\begin{aligned}
c(i) &= c_0(i)e^{-\lambda\Delta t} \\
&+ c_0(i+1)\frac{f_W(i+1)}{\theta(i+1)}\frac{[W(i+1) - LE d]}{d} \\
&- c_0(i)\frac{f_W(i)}{\theta(i)}\frac{[W(i) - LE d]}{d}
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Se há um excesso de água que percola pela última camada, pode carrear a substância consigo. A quantidade do composto percolada após o primeiro intervalo de tempo ($S_{out,1}$) é dada por:

$$S_{out,1} = W_{out,1}c_0(n)\frac{f_W(n)}{\theta(n)} \tag{5.24}$$

E a quantidade total

$$S_{out,m} = \sum_{j=1}^m S_{out,j} \tag{5.25}$$

Estabilidade da solução

A dispersão numérica não pode ser evitada, uma vez que $W(i)$, $f_W(i)$ e $\theta(i)$ variam para cada camada. BUCKETS calcula a dispersão numérica máxima e a fornece como dado de saída, que deve ser da mesma ordem (ou menor) do que o coeficiente de difusão da substância.

Deve-se escolher um passo no tempo de modo que $\frac{u\Delta t}{\Delta x} \leq 1$ (número de Courant $CR = \frac{u\Delta t}{\Delta x}$)

A dispersão numérica pode ser avaliada usando a expressão

$$D_n = \frac{1}{2}[ud - u^2\Delta t] \quad (5.26)$$

Uma descrição mais detalhada do emprego deste programa é apresentada no capítulo 6 e nos anexos B.1 e B.2.

Capítulo 6

Simulações

Pretende-se com as simulações feitas e os gráficos gerados analisar a influência da variação de determinados parâmetros sobre o movimento de substâncias no solo, além de estudar problemas relacionados ao transporte de substâncias em locais de caracterizações climáticas e propriedades físico-químicas dos solos bastante distintas.

O gerenciamento da água inclui a compreensão do processo de movimentação da água de forma natural. Para uma superfície plana devem ser considerados os principais fenômenos relativos ao balanço hídrico da região, como evapotranspiração, evaporação das plantas e do solo, e precipitação, e os processos relativos ao fluxo da água no solo. Tal gerenciamento exige, portanto, métodos que quantifiquem esses processos e as taxas de fluxo em condições climáticas diferentes, variadas utilizações do solo para agricultura e condições do mesmo, para prever com maior precisão e poder comparar

diferentes cenários.

Modelos matemáticos podem simular os processos mecânicos de movimento das águas, dependentes da calibração de determinados parâmetros. O processo de simulação é dinâmico, devendo as partes mais importantes do processo geral serem incluídas, através de equações particulares. As influências de fatores locais, como clima, precipitação, tipo de solo e vegetação, permitem a simulação do processo como um todo, incluindo aí a consideração do balanço hídrico. Se associado a isso ocorrer a ação pontual, intermitente ou contínua da contribuição de um poluente, orgânico ou não orgânico, isto deverá ser incluído no processo, e conseqüentemente na formulação. O programa CEMOS [4] faz isso com uma maior preocupação com os poluentes que entram no processo e busca identificar o tempo de distribuição ao longo do perfil estudado. Todas as análises são unidimensionais, sendo que o subprograma SOIL usa uma solução analítica para a equação de fluxo, e o BUCKETS uma solução numérica, pelo Método das Diferenças Finitas. Não é um programa voltado para apresentar resultados relativos ao balanço hídrico, embora o mesmo esteja incluso no processo.

Analisando especificamente os resultados fornecidos por esse programa, gerou-se uma série de gráficos, com dados climatológicos referentes ao Rio de Janeiro, através do programa que soluciona analiticamente as equações de fluxo, SOIL, e numericamente, BUCKETS, comparando-as com curvas obtidas utilizando dados climatológicos de Osnabrück, na Alemanha.

6.1 Dados

Para o estudo pretendido neste trabalho, realizou-se, primeiramente, algumas simulações com o programa CemoS [4] utilizando como substâncias a água, um tipo de pesticida (atrazina) e um constituinte de produtos derivados de petróleo (benzeno), como por exemplo a gasolina, variando alguns parâmetros considerados relevantes para uma análise paramétrica do problema de fluxo.

Para levar a cabo uma simulação, é necessário fornecer os dados relativos à substância, climatológicos e do solo, conforme descrito nos anexos B.1 e B.2. Os valores utilizados nas simulações aparecem nas tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 (seguindo a notação dos anexos B.1 e B.2).

Os dados climatológicos foram adotados a partir de médias mensais fornecidas pelas estações da UFRJ e de Osnabrück.

Optou-se por valores iguais para o escoamento superficial (runoff) na tabela 6.2 por não ter sido expressiva a variação deste dado para as simulações feitas, preferindo-se estudar a variação de outros parâmetros.

As tabelas 6.2 e 6.3 referem-se às simulações com os dados fornecidos pelo próprio programa (padrão), aos dados do Brasil (2ª coluna) e da Alemanha (3ª coluna). Para estes dois últimos, variou-se alguns parâmetros, que encontram-se especificados em cada gráfico.

Cabe observar que os valores de K_d iguais a zero que aparecem nas tabelas

6.2 e 6.3 referem-se às simulações apenas com a água. Para as outras duas substâncias ele é calculado pelo programa pela fórmula:

$$OC * K_{OC} * \text{Fator de correção para o pH},$$

onde:

K_{OC} = coeficiente de partição entre fase hidrofóbica (óleo, lipídeos, etc.) e a água (cm^3/g)

OC = teor de carbono orgânico (kg/kg)

sendo seu valor 4.45 para a atrazina e 1.78 para o benzeno.

Tabela 6.1: Dados relativos às substâncias [4]

Nome	un.	água	atrazina	benzeno
F. molecular	-	H_2O	$C_8H_{14}ClN_5$	C_6H_6
M	g/mol	18.01528	215.685660	78.11364
bp	K	100	-	353.15
mp	K	0	447.15	278.65
K_{AW}	-	$2.34315 \cdot 10^{-5}$	$7.86627 \cdot 10^{-8}$	0.23
K_{OC}	cm^3/g	22.4750565	22.638363	89
$\log K_{OW}$	-	1.73785897	2.58	2.12
BCF	-	7.41800598	4	10
Deg_{Water}	l/d	0	0.008	0.044
Deg_{Soil}	l/d	0	0.01	0.021
Deg_{Plant}	l/d	0	0.1	-
Deg_{Air}	l/d	0	0.6	0.0475
D_a	m^2/d	2.21905833	0.64132562	1.06567748
D_w	m^2/d	$2.30302 \cdot 10^{-4}$	$6.65592 \cdot 10^{-5}$	$1.106 \cdot 10^{-4}$
VP	Pa	3.17	$4 \cdot 10^{-5}$	10100
pKa	-	13.995	1.68	-
ws	g/l	1	0.045	1.76

Tabela 6.2: Parâmetros de entrada do programa BUCKETS [4]

Dados	un.	padrão	RJ	Osnabrück
d	m	0.1	0.1	0.1
Wiltingpoint	m^3/m^3	0.05	0.05	0.05
Fieldcapacity	m^3/m^3	0.35	0.35	0.35
Input	kg/m^3	0.1(0)	0.1(0)	0.1(0)
Time steps	d	20	20	20
Porosity	m^3/m^3	0.5	0.5	0.5
K_d	cm^3/g	-	0	0
OC	kg/kg	0.02	0.02	0.02
pH	-	6	7	7
DepthFrom	m	0	0	0
DepthTo	m	2	2	2
Capillary rise	-	<i>on</i>	<i>off</i>	<i>off</i>
$V[1]$	m^3/m^3	0.3	0.3	0.3
$C[1]$	kg/m^3	0(0.1)	0(0.1)	0(0.1)
Precipitation	mm/d	2.1	3.01	2.3
Evaporation	mm/d	1.6	3.64	1.21
Runoff	mm/d	0.2	0.2	0.2

Tabela 6.3: Parâmetros de entrada do programa SOIL [4]

Dados	un.	padrão	RJ	Osnabrück
Precipitation	<i>mm/d</i>	2.1	3.01	2.30
Evaporation	<i>mm/d</i>	1.6	3.64	1.21
Runoff	<i>mm/d</i>	0.2	0.2	0.2
<i>u</i>	<i>m/d</i>	-	-	-
pore	<i>m³/m³</i>	0.3	0.2	0.3
Porosity	<i>m³/m³</i>	0.5	0.21	0.5
<i>L_{disp}</i>	<i>m</i>	0.05	0.05	0.05
<i>D</i>	<i>m²/d</i>	-	-	-
<i>K_d</i>	<i>cm³/g</i>	0	0	0
<i>OC</i>	<i>kg/kg</i>	0.02	0.02	0.02
<i>pH</i>	-	7	7	7
Inputfunction	-	<i>Soil3</i>	<i>Soil3</i>	<i>Soil3</i>
<i>C_o</i>	<i>kg/m³</i>	0.1	0.1	0.1
<i>z</i>	<i>m</i>	2	2	2
<i>t</i>	<i>d</i>	160	160	160

6.2 Resultados

O subprograma SOIL fornece gráficos de concentração X profundidade, enquanto o subprograma BUCKETS fornece dois tipos de gráfico: um, como o SOIL, de concentração X profundidade, e um outro de umidade X profundidade ao longo do perfil, tendo-se adotado para todos eles um período de

simulação de 160 dias.

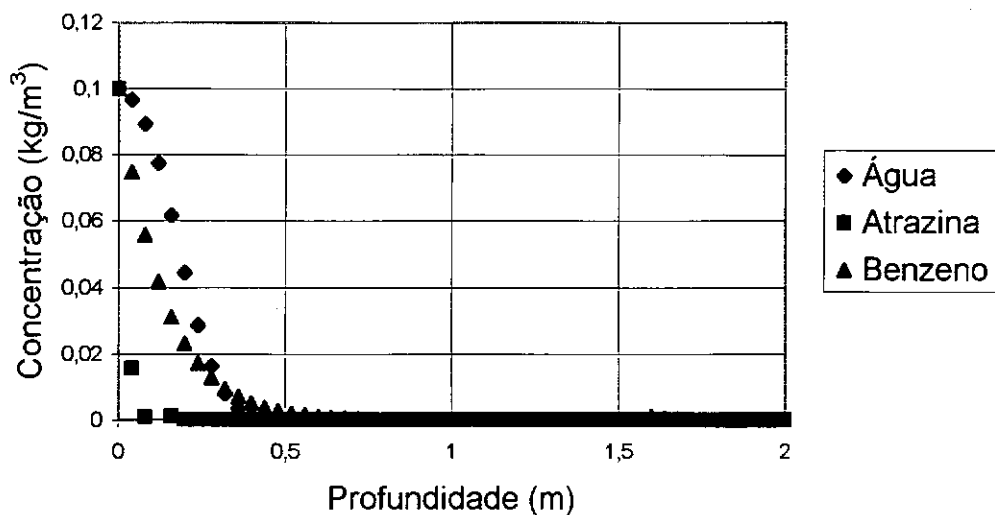
A figura 6.1 mostra gráficos de concentração X profundidade para a simulação padrão, isto é, utilizando dados do banco de dados do programa, comparando as saídas de SOIL e BUCKETS. Para este último foi utilizado o passo no tempo indicado pelo programa ($\Delta t = 20$). Além disso, foram utilizados para o *input* (concentração da substância na precipitação) e $C[1]$ (concentração inicial da substância na primeira camada) os valores 0 e 0.1, respectivamente, para haver coerência com os dados correspondentes no programa SOIL.

Vê-se no resultado de SOIL comportamentos semelhantes para as três substâncias. Antes de chegar a 0.5m de profundidade, a água, a atrazina e o benzeno já apresentam concentração nula. Elas ficam retidas nas camadas superiores do solo. A atrazina aparentemente é a substância que menos infiltra. O gráfico de BUCKETS mostra um comportamento idêntico para as três substâncias, o que indica que a solução numérica não é uma boa aproximação para o problema.

A figura 6.2 refere-se a simulações com dados da Alemanha apenas. Variou-se apenas a porosidade (de 0.1 a 0.4), mantendo-se fixa uma umidade de 0.1. Percebe-se poucas modificações de uma curva para outra, o que indica uma pouca influência da porosidade para o fenômeno, com exceção do benzeno, que aparentemente atinge camadas inferiores mais rapidamente com o acréscimo da porosidade.

Nos gráficos da figura 6.3, manteve-se fixa uma porosidade de 0.5 e variou-

Padrão para Soil



Padrão para Buckets

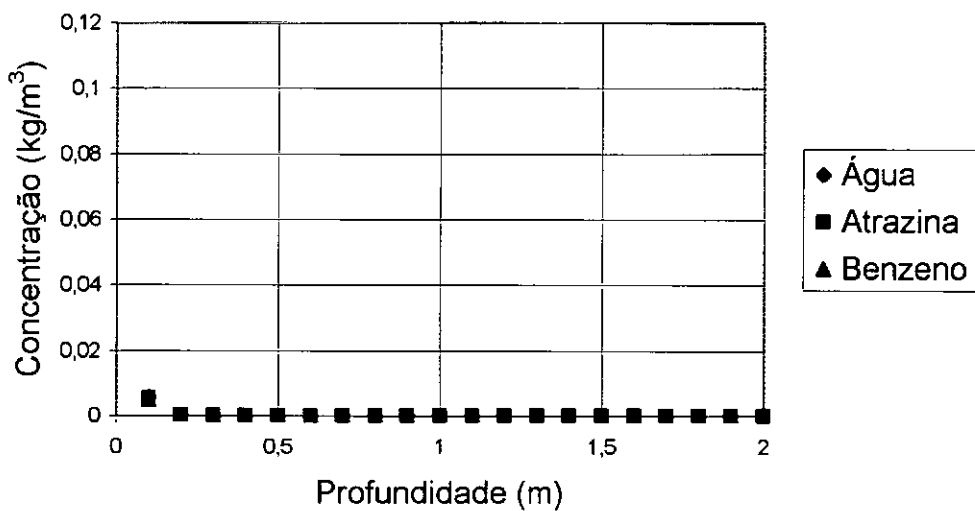


Figura 6.1: Resultados fornecidos pelo programa CEMOS

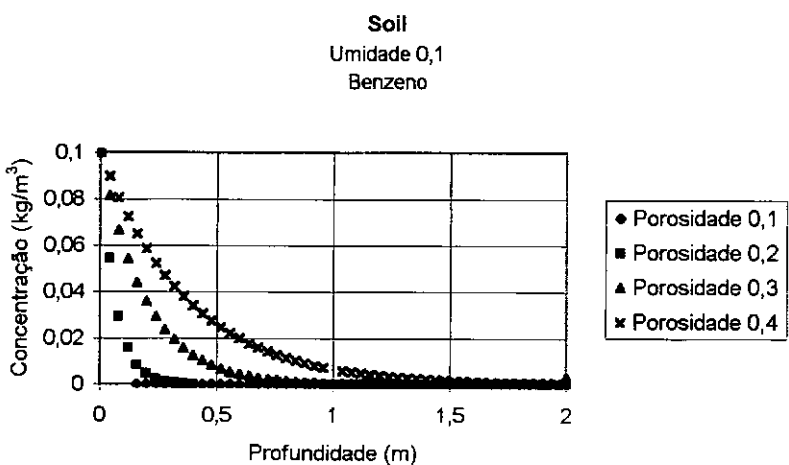
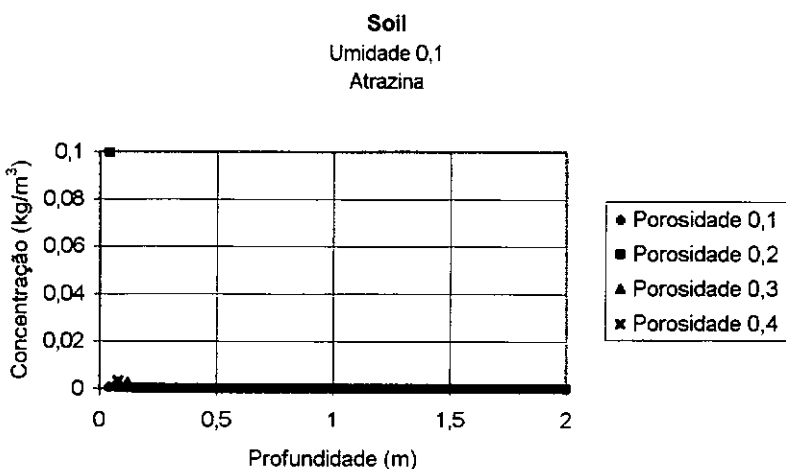
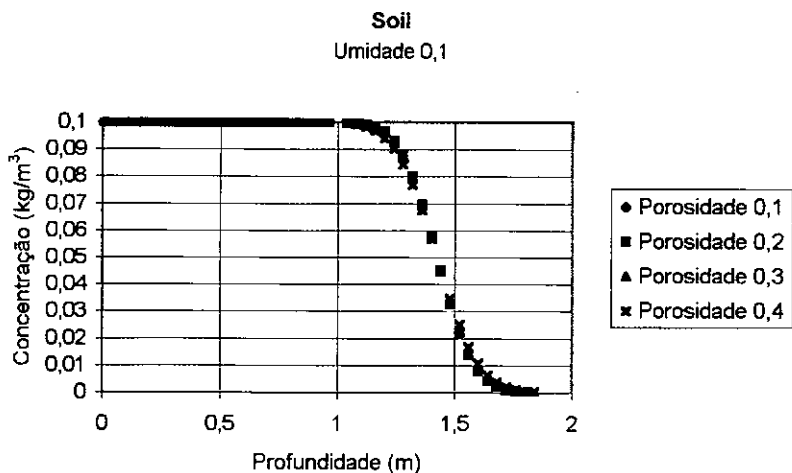


Figura 6.2: Resultados utilizando programa SOIL e dados climatológicos de St. Arnold: variação da porosidade, mantendo-se fixa uma umidade de 0,1, para as substâncias água, atrazina e benzeno

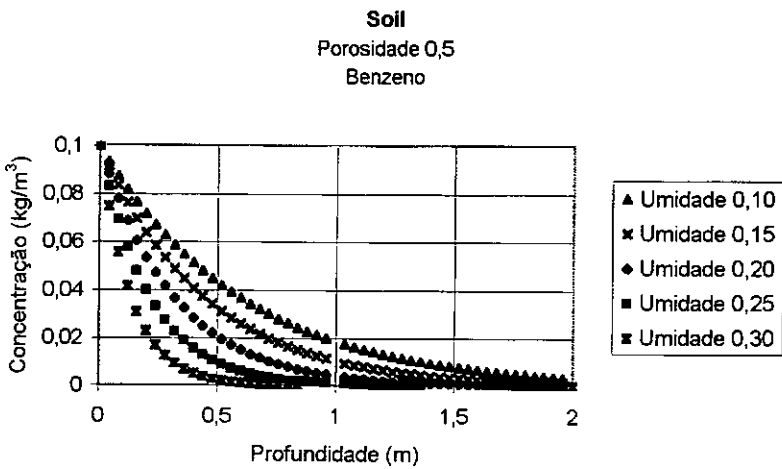
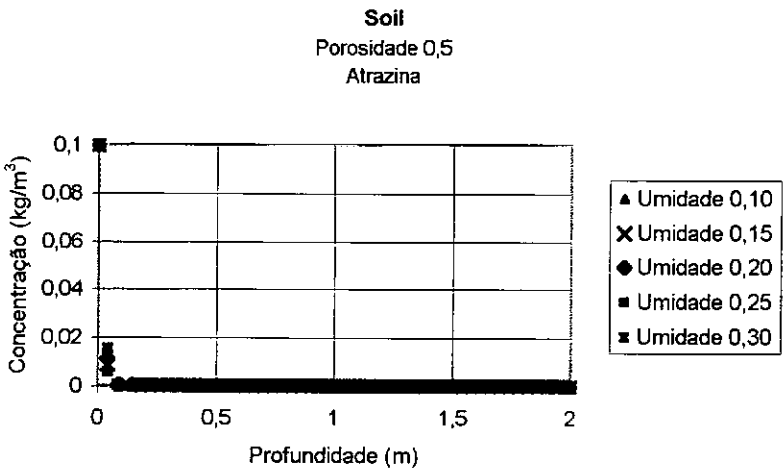
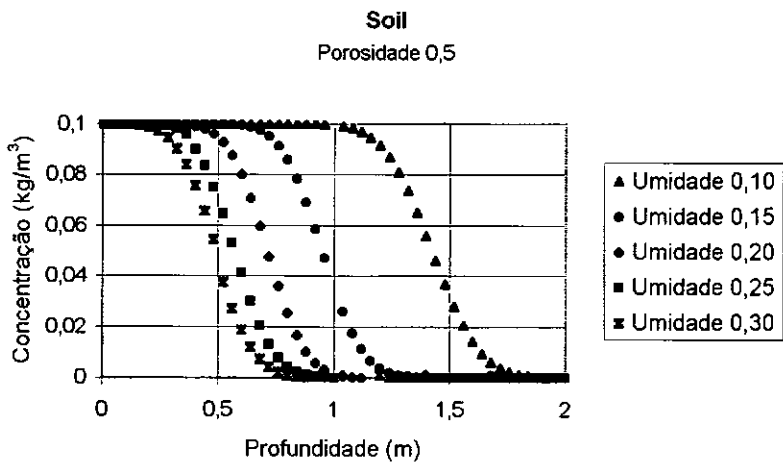


Figura 6.3: Resultados utilizando programa SOIL e dados climatológicos de St. Arnold: variação da umidade, mantendo-se fixa uma porosidade de 0,5, para as substâncias água, atrazina e benzeno

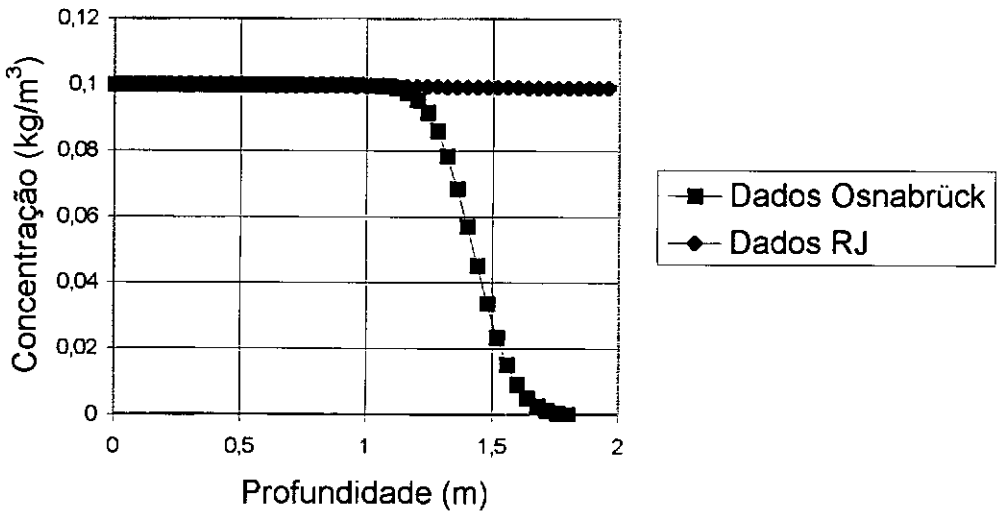
se a umidade de 0.10 a 0.30. Percebe-se nesses gráficos que a “frente” da curva vai recuando à medida em que a umidade do solo vai aumentando, exceto para a atrazina. Isto significa que a substância atinge profundidades inferiores quando a umidade aumenta, contrariando o que se discutiu na seção 2.6: em solos não saturados, a tendência da água é ficar retida nas camadas superiores, enquanto em solos com teor de umidade elevado ela penetra numa velocidade maior para as camadas mais profundas.

A figura 6.4 compara os resultados dos programas SOIL e BUCKETS utilizando dados de Osnabrück e do Rio de Janeiro.

A figura 6.5 compara os teores de umidade utilizando dados de Osnabrück e do Rio de Janeiro.

A figura 6.6 compara os resultados obtidos com a variação da capacidade de campo para os dados de Osnabrück.

Soil



Buckets

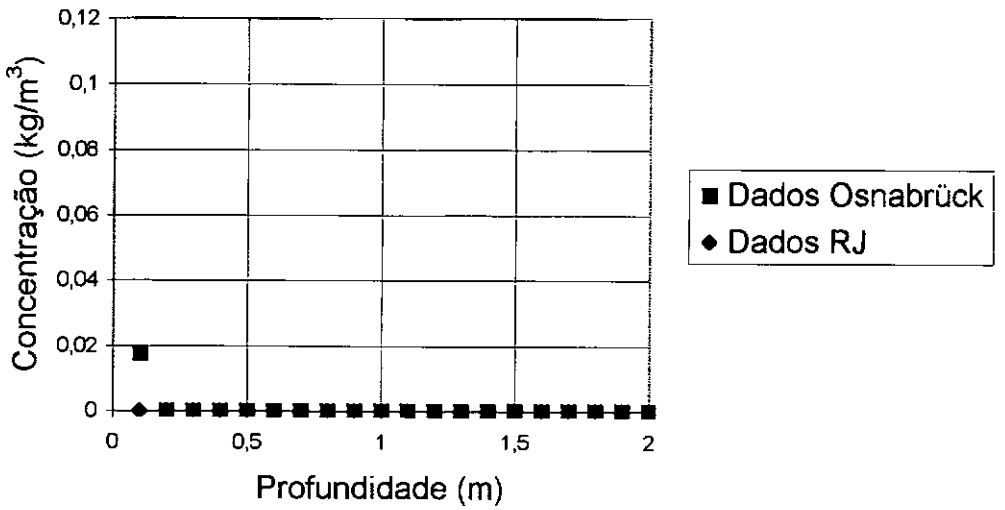


Figura 6.4: Resultados utilizando programa SOIL e BUCKETS, com dados de Osnabrück e Rio de Janeiro

Buckets

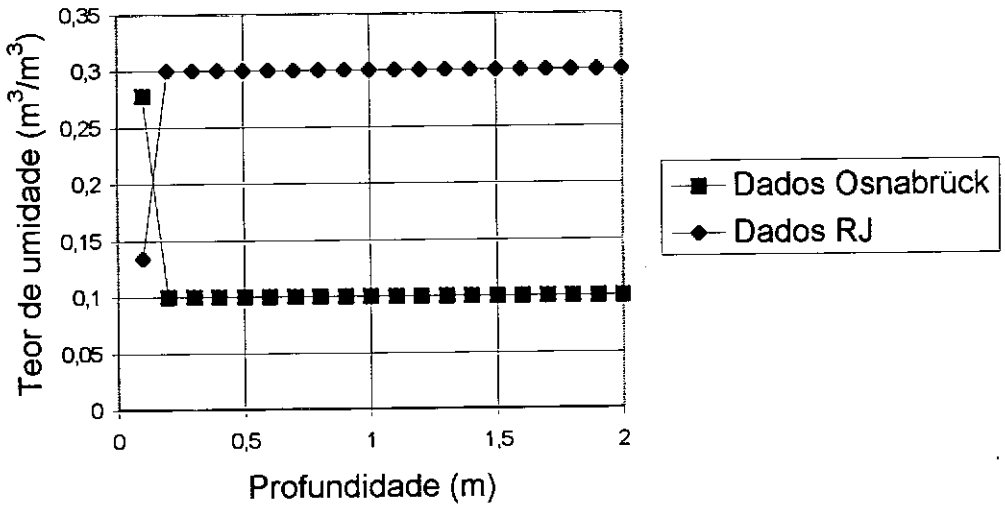
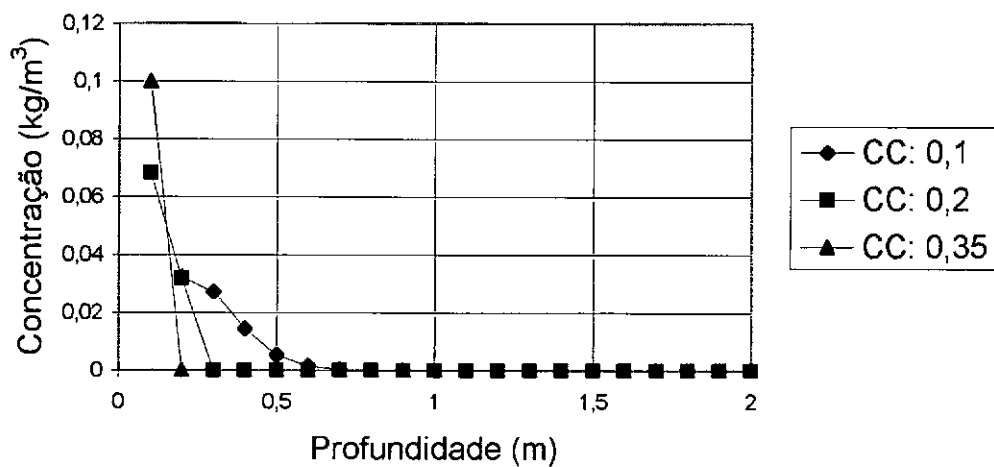


Figura 6.5: Resultados utilizando programa BUCKETS: gráficos de teor de umidade X profundidade

Buckets Dados Osnabrück



Buckets Dados Osnabrück

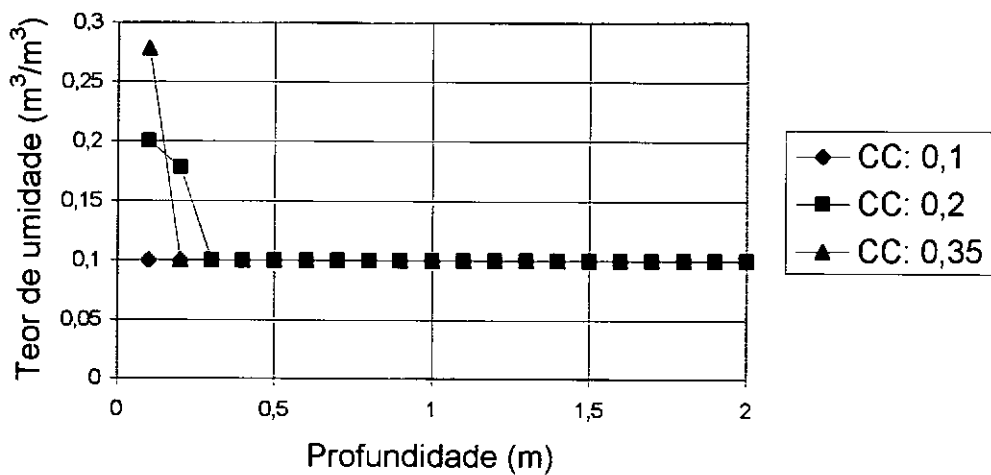


Figura 6.6: Resultados utilizando programa BUCKETS variando a capacidade de campo, utilizando dados de St. Arnold

Capítulo 7

Conclusões

Sumário

- Buscou-se no presente trabalho estudar a modelagem do transporte de poluentes em meios não saturados. Para isso estudou-se as diferentes formulações matemáticas existentes para representar o fenômeno e alguns softwares disponíveis no mercado acadêmico e tecnológico. Dentre os programas analisados, optou-se por trabalhar e adaptar o programa CemoS, desenvolvido no Instituto de Pesquisas Ambientais da Universidade de Osnabrück. Os resultados obtidos indicaram pouca sensibilidade do subprograma SOIL [4] para a variação dos parâmetros umidade, porosidade e capacidade de campo, o cálculo numérico em BUCKETS [4] não demonstrou boa aproximação com relação aos resultados analíticos e diferença sensível quando utilizados dados do Rio de Janeiro e Osnabrück.
- Há dificuldades práticas para a obtenção de parâmetros que sejam re-

presentativos da situação real, como é o caso da condutividade hidráulica. Uma solução é a utilização de formulações empíricas nos modelos teóricos propostos.

Sugestões para pesquisas futuras

- Uma grande variedade de abordagens para descrição do movimento de água e solutos através do solo vem sendo observada nos últimos anos. Um elevado número de modelos foram propostos, variando tanto em sua abordagem conceitual quanto em grau de complexidade, sendo fortemente influenciados pelo ambiente, instrução e experiência de quem os idealizou. Os programas computacionais criados a partir de tais modelos teóricos poderiam fornecer descrições precisas para a variabilidade de água e substâncias no campo. Sugere-se a utilização dos demais programas descritos no trabalho, variando-se alguns parâmetros, para comparação com os resultados obtidos neste trabalho.
- Torna-se necessária uma acurada descrição dos efeitos das espécies químicas sobre os solos e água subterrânea para uma correta avaliação dos possíveis danos causados à natureza, e ao homem em última instância. Para isso, faltam áreas adequadamente instrumentadas que permitam a obtenção periódica de dados climatológicos, velocidade, quantidade e composição de substâncias químicas percoladas, bem como um acompanhamento da variação de importantes parâmetros para os programas, como a umidade e a condutividade hidráulica. Assim, uma integração da utilização dos programas com aplicações e exemplos nos

lisímetros em fase de colocação em funcionamento na UFRJ seria uma pesquisa valiosa e interessante.

- O campo de pesquisa envolvendo transporte de substâncias em solos é extenso e complexo, e a modelagem dos processos em conjunto pode se tornar bastante complicada. Há pesquisas atualmente que buscam acoplar as formulações para o escoamento, as reações químicas desencadeadas resultantes da interação solo-percolado quando da passagem de substância reativa e ainda a análise do estado de tensões, isto é, as deformações a que o solo está sujeito ou sofre no processo. Sugere-se o desenvolvimento de novos programas ou a utilização dos já existentes nos quais os fenômenos aqui citados sejam acoplados.
- Sugere-se por fim a realização de um estudo mais aprofundado de integração entre os processos abordados no trabalho: balanço hídrico, fluxo em solos não saturados e o fenômeno de transporte de solutos, ressaltando-se a importância da unificação desses processos para uma análise global do problema de fluxo e tratando o assunto diferentemente da forma fragmentada com que vem sendo estudado.

Bibliografia

- [1] Shackelford, C. D. *Modelling and Analysis in Environmental Geotechnics: an Overview of Pratical Applications*. In: Report of the Second International Congress on Environmental Geotechnics, pp. 141-171, November 5-8, 1996, Japan, 1996.
- [2] Matthies, M. "Transport and Behavior in Soil". In: Calamari, D. (ed), *Chemical Exposure Predictions*, chapter 7, USA, Lewis Publishers, 1993.
- [3] Shackelford, C. D. and Rowe, R. K. "Contaminant Transport Modelling". In: *Proceedings of the third International Congress on Environmental Geotechnics*, vol.3, pp. 939-956, Lisboa, Portugal, September 7-11, 1998.
- [4] Trapp, S. and Matthies, M. *Chemodynamics and Environmental Modeling: an introduction*. 1^a ed., Osnabrück, Springer, 1997.
- [5] Hutson, J.L. and Wagenet, R.J. *Leaching Estimation and Chemistry Model*. Version 3, New York, Cornell University, 1992.

- [6] Schroeder, P. R. *Hydrologic of Landfill Performance*. USAE Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, 1986.
- [7] Samper, J. e Garcia Vera, M. A. *Programa Balan: Manual do Usuário*. Universidade de La Coruña, Barcelona, 1996.
- [8] Fredlund, D.G. "The scope of unsaturated soil mechanics: an overview". *Keynote Adress*, First International Conference on Unsaturated Soils, vol.3, September 6-8, Paris, France, 1995.
- [9] Feddes, R., A., Kabat, P., van Bakel, P. J. T., Bronswijk, J. J. B. and Halbertsma, J. "Modelling Soil Water Dynamics in the Unsaturated Zone - State of the Art". *Journal of Hydrology*, 100, pp. 69-111, 1998.
- [10] Brady, N. C. *Natureza e Propriedade dos Solos*. 7ª ed., Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989.
- [11] Reichardt, K. *Processos de Transferência Solo-Planta-Atmosfera*. 4ªed., Piracicaba, SP, Fundação Cargill, 1985.
- [12] Fetter, C. W. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan, Publishing Co, New York, 1993.
- [13] Durner, W. *Vorhersage der hydraulischen Leitfähigkeit strukturierter Böden*. Tese de D.Sc., Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth, Bayreuth, Alemanha, 1991.
- [14] Durner, W. "Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure". *Water Resour. Res.*, 30, nº 2, pp. 211-223, 1994.

- [15] Brooks, R. H., and Corey, A. T. *Hydraulic properties of porous media*. Hydrologic Paper, n^o 3, Colorado State University, Fort Collins, CO, 1964.
- [16] van Genuchten, M.Th. "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils". *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 44, pp. 892-898, 1980.
- [17] Zhang, R. and van Genuchten, M. Th. "New models for unsaturated soil hydraulic properties". *Soil Science*, 158, n^o 2, pp. 77-85, 1994.
- [18] Childs, E. C. and Collis-george, N. "The permeability of of porous materials". In: *Proc. R. Soc. London*, Ser. A 201:392-405, 1950.
- [19] Burdine, N. T. "Relative permeability calculations from pore-size distributions data." In: *Petrol. Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 198:71-77, 1953.
- [20] Gardner, W. R. "Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table". *Soil Sci.* 85:228:232, 1958.
- [21] Millington, R. J., and Quirk, J. P. "Permeability of porous solids." *Trans. Faraday Soc.* 57:1200-1206, 1961.
- [22] Mualem, Y. "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media." *Water Resour. Res.* 12:513-522, 1976.
- [23] Campbell, G. S. "A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data." *Soil Sci.* 117:311-314, 1974.

- [24] Durner, W. "Predicting the unsaturated hydraulic conductivity using multi-porosity water retention curves". In *Proceedings of the International Workshop, Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, edited by M.Th. van Genuchten, F.J. Leij, and L.J. Lund, pp. 185-202, University of California, Riverside, 1992.
- [25] Lerman, A. *Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [26] Ribeiro, S. G. S. *Numerical analysis of migration and accumulation of solute in porous saturated media*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- [27] Boscov, M.E.G. *Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando solos Lateríticos*. Tese de D.Sc, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1997.
- [28] Ames, W. F. *Numerical methods for partial differential equations*. Academic Press, 1992.
- [29] Golub, G., and Ortega, J. *Scientific computing and differential equations (an introduction to numerical methods)*. Academic Press, 1992.
- [30] Mahler, C.F., Trapp, S., Matthies, M. and Klein, M. "Soil Water Dynamics in Central Europe and Brazil". Submetido à Revista da ABES, Saneamento Ambiental, 1999.
- [31] Libardi, P.L. *Dinâmica da água no solo*. 1ªed., Piracicaba, SP, o autor, 1995.

- [32] Reichardt, K. *A água em sistemas agrícolas*. 1ªed., São Paulo, SP, Ed Manole, 1987.
- [33] Silva, E.R. *Propriedades Físicas e Características Hidrológicas dos Solos da Estação de Agrometeorologia da UFRJ*. Monografia, Departamento de Geografia/IGEO/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.
- [34] Fernandes, N.F., Thurler, E.R. e Gomes, R.A.T. “Infiltração e Drenagem nos Solos da Estação de Agrometeorologia da UFRJ”. Em: *Anais do 1º Simpósio Nacional de Geomorfologia*, pp.293-297, Uberlândia, 1996.

Anexo A

Partição de substâncias no meio ambiente

A.1 Coeficientes de Partição

A divisão de substâncias químicas nas diversas fases de que é composto o solo faz necessária a quantificação de sua concentração em cada uma, para uma melhor descrição dos processos envolvidos no transporte de líquidos através do solo, uma vez que permitem estimar a tendência da partição de determinada espécie química. Os **coeficientes de partição** ou **constantes de equilíbrio** exprimem a razão de concentração em fases adjacentes.

$$K_{ij} = \frac{c_i}{c_j} \quad (\text{A.1})$$

onde

K : coeficiente de partição ou constante de equilíbrio

c : concentração de equilíbrio

i, j : índices de fases adjacentes

Os coeficientes de partição são deduzidos das leis da termodinâmica. Para este trabalho, interessam os seguintes coeficientes de partição:

$$K_{AW} = \frac{c_A}{c_W} = \frac{H}{RT} \quad (\text{A.2})$$

$$K_{OW} = \frac{c_O}{c_W} \quad (\text{A.3})$$

$$K_d = \frac{c_M}{c_W} \quad (\text{A.4})$$

$$K_d = K_{OC} \cdot OC \quad (\text{A.5})$$

onde:

K_{AW} : coeficiente de partição entre ar e água

K_{OW} : coeficiente de partição entre uma fase hidrofóbica (óleo, lipídeos, etc.)
e a água

K_d : coeficiente de sorção linear ou coeficiente de distribuição

K_{OC} : coeficiente de partição entre carbono orgânico e água

c_M : concentração sorvida à matriz do solo

c_A : concentração de equilíbrio no ar

c_W : concentração de equilíbrio na água

c_O : concentração de equilíbrio em n-octanol

H : constante de Henry

R : constante universal dos gases

T : temperatura

OC : teor de carbono orgânico da água

Há expressões que relacionam K_{OC} a K_{OW} . K_d pode ser visto como a inclinação da isoterma linear de adsorção/desadsorção, para pequenas concentrações da substância. Desse modo, $x/m_M = c_M = K_d c_W$, onde x é a quantidade de substância adsorvida e m_M a massa de solo. Para maiores detalhes, consultar [4].

A.2 Frações

As frações descrevem a quantidade de substância dissolvida, na fase gasosa ou sorvida por metro cúbico de solo.

$f_W = c_W/c_T$: fração dissolvida

$f_G = c_G/c_T$: fração gasosa

$f_M = c_M/c_T$: fração sorvida à matriz

c_T , c_M , c_W e c_G representam as concentrações da substância por unidade de volume de solo.

f_W é transportada por advecção da água do solo e dispersão na fase aquosa. A difusão afeta somente f_G , enquanto f_M é considerada imóvel. As frações são calculadas assumindo um equilíbrio instantâneo local.

A concentração total é dada por:

$$c_T = c_M + c_W + c_G \quad (\text{A.6})$$

Relacionando agora as concentrações ao volume da fase correspondente, obtém-se:

$$c_T = X_M + \theta X_W + (\epsilon - \theta) X_G \quad (\text{A.7})$$

onde X representa a massa da substância por volume de fase, θ o teor de umidade e ϵ a porosidade. Utilizando agora os coeficientes de partição vistos em A.1 tem-se:

$$c_T = K_{MW} X_W + \theta X_W + (\epsilon - \theta) K_{AW} X_W \quad (\text{A.8})$$

Desse modo, as frações são expressas por:

$$f_W = \theta / [K_{MW} + \theta + (\epsilon - \theta) K_{AW}] \quad (\text{A.9})$$

$$f_G = (\epsilon - \theta) K_{AW} / [K_{MW} + \theta + (\epsilon - \theta) K_{AW}] \quad (\text{A.10})$$

$$f_M = K_{MW} / [K_{MW} + \theta + (\epsilon - \theta) K_{AW}] \quad (\text{A.11})$$

Além disso,

$$f_W + f_M + f_G = 1 \quad (\text{A.12})$$

Anexo B

CemoS

B.1 SOIL

SOIL descreve o transporte e prevê o destino de poluentes no solo. Ele contém a solução analítica de três situações de contaminação: contribuição uma única vez - pontual - do poluente na superfície do solo (pulse input), uma camada inteira do solo recebendo o poluente (contaminated layer) e a injeção contínua de poluente (continuous injection). Para esta última utiliza-se uma solução estacionária.

A velocidade de transporte e os coeficientes de difusão/dispersão podem ser estimados ou fornecidos explicitamente. Por isso o submodelo SOIL pode ser usado para processos de transporte fora do solo.

Abaixo têm-se os resultados fornecidos pelo modelo:

Descrição	Unidade	Notação
Concentração	kg/m^3	C_1
Concentração (eq. dinâmico)	kg/m^3	C_2
Fração na fase aquosa	-	f_W
Fração na fase gasosa	-	f_G
Fração na matriz do solo	-	f_M
Velocidade de transporte	m/d	u
Coefficiente de dispersão	m^2/d	D

É feita a correção padrão para o coeficiente K_{AW} automaticamente quando um valor de pH é fornecido. Os seguintes cálculos são realizados pelo programa:

$$OM = 1.724OC \quad (B.1)$$

$$Densidade = (1 - porosidade)(OM.1400 + (1 - OM)2650) \quad (B.2)$$

$$K_{MW} = K_d.Densidade.10^{-3} \quad (B.3)$$

$$f_W = \frac{poro}{K_{MW} + poro + (Porosidade - poro).K_{AW}} \quad (B.4)$$

$$f_G = \frac{(Porosidade - poro).K_{AW}}{K_{MW} + poro + (Porosidade - poro).K_{AW}} \quad (B.5)$$

$$f_M = \frac{K_{MW}}{K_{MW} + poro + (Porosidade - poro).K_{AW}} \quad (B.6)$$

Soil 1 (contribuição pontual):

$$C_1 = \frac{m}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-Deg_{soil} \cdot t} \quad (B.7)$$

Soil 2 (camada contaminada):

$$h = h/2 \quad (B.8)$$

$$C_1 = 0.5C_0 \left(\operatorname{erf} \frac{z - ut + h}{\sqrt{4Dt}} - \operatorname{erf} \frac{z - ut - h}{\sqrt{4Dt}} \right) e^{-Deg_{soil} \cdot t} \quad (B.9)$$

Soil 3 (injeção contínua):

$$\beta = \sqrt{\frac{u^2}{4D^2} + \frac{Deg_{soil}}{D}} \quad (B.10)$$

$$C_1 = \frac{C_0}{2} e^{uz/2D} \left(e^{-z\beta} \operatorname{erfc} \frac{z - t\sqrt{u^2 + 4 \cdot Deg_{soil} \cdot D}}{\sqrt{4Dt}} + e^{z\beta} \operatorname{erfc} \frac{z + t\sqrt{u^2 + 4 \cdot Deg_{soil} \cdot D}}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (B.11)$$

$$C_2 = C_0 e^{\frac{uz}{2D} - z\beta} \quad (B.12)$$

onde

Notação	Descrição	Unidade
K_{MW}	Coefficiente de partição matriz/água	-
$D_{W,eff}$	Coefficiente de difusão efetivo na água	m^2/d

Notação	Descrição	Unidade
$D_{G,eff}$	Coefficiente de difusão efetivo no ar	m^2/d
$D_{W,a}$	Coefficiente de difusão/dispersão aparente	m^2/d
OM	Teor de matéria orgânica	-
<i>Densidade</i>	Peso específico do solo	kg/m^3
Deg_{solo}	Taxa de degradação de 1ª ordem no solo	l/d
<i>poro</i>	Fração dos poros preenchida com água	m^3/m^3
<i>Porosidade</i>	Porosidade do solo	m^3/m^3

Há dados físico-químicos para cada substância analisada. Cada valor pode ser fornecido com um comentário. O método utilizado para estimar algum desses valores, se for estimado, pode aparecer na janela de comentários.

CemoS não aceita qualquer valor para cada parâmetro. Se valores fora de limites razoáveis pré-estabelecidos forem fornecidos, avisos de advertência aparecem na tela, assim como não é possível entrar com valores fisicamente inexistentes.

Descrição dos dados relativos à substância:

Notação	Unidade	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Nome	-	-	-
Nome ou outra especificação para a substância			

Notação	Unidade	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
CAS	-	-	-
Chemical Abstract Service (número da substância)			
Fórmula molecular	-	-	-
Fórmula da soma da substância			
M	<i>g/mol</i>	[1; 1000]	[1; ∞[
Massa molar da substância			
bp	<i>K</i>	[<i>mp</i> ; 5000]	[<i>mp</i> ; ∞[
ponto de ebulição da substância			
mp	<i>K</i>	[0; 5000]	[0; ∞[
Ponto de fusão da substância			
K_{AW}	-	[0; 100]	[0; ∞[
K_{OC}	<i>cm³/g</i>	[0; 10 ⁹]	[0; ∞[
$\log K_{OW}$	-] - ∞; 15]] - ∞; 15]
Este valor descreve a lipofilidade da substância			
BCF	-	[1; 10 ¹⁵]	[1; 10 ¹⁵]
Fator de bioconcentração (conc. nos peixes/conc. na água)			

Notação	Unidade	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Deg_{Water}	l/d	[0; 36]	[0; 36]
Taxa de degradação de 1ª ordem na água			
Deg_{Soil}	l/d	[0; 36]	[0; 36]
Taxa de degradação de 1ª ordem no solo			
Deg_{Plant}	l/d	[0; 36]	[0; 36]
Taxa de degradação de 1ª ordem nas plantas			
Deg_{Air}	l/d	[0; 36]	[0; 36]
Taxa de degradação de 1ª ordem no ar			
D_a	m^2/d]0; 10]]0; 10]
Coeficiente de difusão no ar			
D_w	m^2/d]0; 10 ⁻³]]0; 10 ⁻³]
Coeficiente de difusão na água			
VP	Pa	[0; 110000]	[0; ∞[
Pressão de vapor a 20°C			
pKa	-	[0; 14]	[-10; 24]
Logaritmo decimal negativo da constante de dissociação			
ws	g/l	[0; 500]	[0; ∞[
Solubilidade na água			
Protolysis	-	-	-
Protólise da substância			

Notação	Unidade	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Comment	-	-	-
Comentários gerais sobre a substância. Recomenda-se adicionar aqui a data e o nome da pessoa que entrou com os dados.			

Estes são os parâmetros de entrada discriminados:

Notação	Unidade	Padrão	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Precipitation	<i>mm/d</i>	2.1	[0; 2000]	[0; ∞[
Evaporation	<i>mm/d</i>	1.6	[0; 1999]	[0; ∞[
Runoff	<i>mm/d</i>	0.2	[0; 1999]	[0; ∞[
<i>u</i>	<i>m/d</i>	desconhecido	[0; 1]	[0; 3.10 ⁸]
Velocidade de transporte vertical da substância				
pore	<i>m³/m³</i>	0.3]0; 1]]0; 1]
Fração dos poros preenchida com água				
Porosity	<i>m³/m³</i>	0.5]0; 1]]0; 1]
<i>L_{disp}</i>	<i>m</i>	0.05	[0; 100]	[0; ∞[
Extensão da dispersão				
D	<i>m²/d</i>	desconhecido]0; 100]]0; ∞[
Coeficiente de dispersão/difusão total				

Notação	Unidade	Padrão	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
K_d	cm^3/g	desconhecido	$[0; 10^6]$	$[0; \infty[$
Coeficiente de distribuição matriz/água				
OC	kg/kg	0.02	$[0; 1]$	$[0; 1]$
Teor de carbono orgânico do solo				
pH	-	6	$[2; 12]$	$[0; 14]$
pH da fase aquosa				
Inputfunction -		<i>Soil1</i>	-	-
Tipo do modelo (Soil 1, Soil 2, Soil 3)				
m	kg/m^2	0.001	$[0; 500]$	$[0; 1300]$
Quantidade de substância (apenas para Soil 1)				
C_o	kg/m^3	0.1	$[0; 500]$	$[0; 1300]$
Concentração inicial (apenas para Soil 2 e Soil 3)				
z	m	2	$]0; 50]$	$]0; 6300.10^3]$
Profundidade da camada em consideração				
h	m	0.25	$]0; 50]$	$]0; 6300.10^3]$
Espessura da camada contaminada (apenas Soil 2)				
t	d	160	$]0; 36500]$	$]0; \infty[$
Período de tempo em dias				

B.2 BUCKETS

BUCKETS é um modelo para simulação de transporte advectivo de poluentes através do solo, que utiliza o método de diferenças finitas. A dispersão numérica é evitada adotando-se um CR adequado ($CR = 1$ ou $\Delta t = d/u$). Ele permite a simulação de camadas não homogêneas e de condições hidrológicas não estacionárias. O modelo não pode ser usado para compostos com alta volatilidade (elevado K_{AW}).

O usuário pode optar pela simulação com ou sem ascensão capilar. Os parâmetros teor de umidade, concentração de solutos, precipitação, evaporação e runoff devem ser inseridos explicitamente para cada camada e passo no tempo, respectivamente, e os parâmetros “field capacity” e “wilting point” são idênticos para cada camada.

Os dados de saída consistem na concentração de soluto e teor de umidade para cada camada. Frações da substância na fase aquosa e matriz do solo são fornecidas, e a quantidade total de água e soluto percolados e o total de água evaporada são calculados. O número de Courant e a dispersão numérica também são calculados.

Abaixo vê-se os resultados fornecidos discriminados:

Descrição	Unidade	Notação
Concentração de soluto	kg/m^3	$C[2]$
Teor de umidade	m^3/m^3	$V[2]$

Descrição	Unidade	Notação
Fração na fase aquosa	-	f_w
Fração na matriz do solo	-	f_M
Quantidade percolada		
teor de umidade	m^3/m^2	W_{OutI}
teor de soluto	kg/m^2	S_{OutI}
Quantidade evaporada		
teor de umidade	m^3/m^2	W_{OutE}
Número de Courant	-	CR
Dispersão numérica	m^2/d	D_{Num}

E os parâmetros de entrada:

Notação	Unidade	Padrão	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
d	m	0.1	[0.01; 50]	[0.01; $6.3 \cdot 10^5$]
Espessura da camada				
Wiltingpoint	m^3/m^3	0.05	[0; 1]	[0; 1]
Ponto de murcha: concentração de água mínima para evaporação				
Fieldcapacity	m^3/m^3	0.35	[0; 1]	[0; 1]
Capacidade de campo: teor de umidade máximo da camada				
Input	kg/m^3	0.1	[0; 500]	[0; 1300]
Concentração da substância presente na precipitação				
Time steps	d	20	[1; ∞ [[1; ∞ [
Passo no tempo				

Notação	Unidade	Padrão	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Porosity	m^3/m^3	0.5]0; 1]]0; 1]
Porosidade do solo				
K_d	cm^3/g	desconhecido	[0; 10^6]	[0; ∞ [
Coeficiente de distribuição matriz/água				
OC	kg/kg	0.02	[0; 1]	[0; 1]
Teor de carbono orgânico				
pH	-	6	[2; 12]	[0; 14]
pH do solo: somente necessário para corrigir o valor de K_{AW}				
DepthFrom	m	0	[0; 50]	[0; $6.3 \cdot 10^5$]
Profundidade inicial para a simulação				
DepthTo	m	2	[0.01; 50]	[0.01; $6.3 \cdot 10^5$]
Profundidade final para a simulação				
Capillary rise	-	<i>on</i>	-	-
Determina se a ascensão capilar compreende ou não transporte de material				
V[1]	m^3/m^3	0.3]0; 1]]0; 1]
Teor volumétrico de umidade da camada antes da simulação				
C[1]	kg/m^3	0	[0; 500]	[0; 1300]
Concentração do soluto na camada antes da simulação				
Precipitation	mm/d	2.1	[0; 2000]	[0; ∞ [
Quantidade de precipitação em cada passo de tempo				

Notação	Unidade	Padrão	Intervalo de advertência	Intervalo de erro
Evaporation	<i>mm/d</i>	1.6	[0; 1999]	[0; ∞[
Quantidade de evaporação em cada passo de tempo				
Runoff	<i>mm/d</i>	0.2	[0; 1999]	[0; ∞[
Escoamento superficial em cada passo de tempo				

Se a condição de simulação para substâncias não muito voláteis for satisfeita ($K_{AW} < 10^{-3}$), uma série de cálculos é iniciada pelo programa, envolvendo os processos de infiltração, evaporação e ascensão capilar descritos no capítulo 5. Os detalhes podem ser encontrados em [4]. Indicações de erro são dadas para as seguintes condições:

Condição	Argumentação
K_{AW} da substância $\leq 10^{-3}$.	O modelo não deve ser empregado para materiais que são transportados primordialmente na fase gasosa.
O número de Courant é maior do que 1	Uma simulação com os atuais parâmetros não é possível. Deve-se aumentar a espessura das camadas.

Condição	Argumentação
O teor de umidade é maior do que a capacidade de campo.	Não é possível iniciar a simulação se o teor de umidade é maior do que a capacidade de campo.
O teor de umidade é menor do que o ponto de murcha.	Não é possível iniciar a simulação se o teor de umidade é menor do que o ponto de murcha.

Anexo C

LEACHM

O programa é composto na verdade de cinco versões que descrevem o regime hídrico e o transporte de solutos em solos não saturados ou parcialmente saturados a uma profundidade de aproximadamente dois metros. Essas versões utilizam soluções numéricas semelhantes para simular o movimento de água e substâncias químicas, diferindo na essência do problema a ser estudado. O LEACHN descreve o transporte e transformação do nitrogênio, o LEACHP simula o deslocamento e degradação de pesticidas, o LEACHC descreve o movimento de íons inorgânicos, o LEACHB a dinâmica de população microbiana e o LEACHW o regime hídrico.

Para cada uma das versões, um programa principal inicializa variáveis, chama subrotinas e calcula o balanço de massa. As subrotinas, algumas gerais e outras específicas para cada versão, lidam com evapotranspiração, fluxo de água, movimento de solutos, fontes e sumidouros (degradação, transformação, volatilização, crescimento microbiano), crescimento de folhas e raízes,

temperatura e absorção de solutos pelas plantas.

As equações são resolvidas numericamente pelo método das diferenças finitas. O perfil de solo é dividido num determinado número de segmentos horizontais de mesma espessura. Os nós estão situados no centro de cada segmento, e são considerados mais dois nós adicionais, um acima da superfície e um abaixo do segmento mais profundo, usados para manter as condições de fronteira. Para um perfil de 1m, dividido em 10 segmentos de 0.1m, haverá então 12 nós, um para cada segmento e dois nós de "fronteira". O balanço de massa é feito utilizando os nós relativos a cada segmento, que neste exemplo são os nós 2 a 11.

LEACHM utiliza a equação de Richards 2.17 na forma de diferenças finitas para calcular teor de umidade, fluxos e potenciais. As características hidrológicas do solo (relações $k - \theta - h$), condições de fronteira e termos e funções associadas às fontes e sumidouros pertinentes ao problema (chuva, irrigação, evaporação, transpiração) precisam ser calculados ou definidas, respectivamente.

Uma vez estimados os fluxos hidrológicos, o fluxo de substâncias químicas pode ser estimado usando uma solução numérica para a equação de advecção-difusão-reação 3.30, levando em consideração fontes e sumidouros da substância, sorção na fase sólida e difusão na fase gasosa se a substância for volátil.

Todas as versões do LEACHM requerem os seguintes dados de entrada, lidos

de arquivos construídos apropriadamente para cada versão:

- Propriedades do solo e condições iniciais para cada segmento do solo
 - Teor de umidade ou potencial matricial
 - Condutividade hidráulica ou distribuição do tamanho das partículas
 - Propriedades físico-químicas do solo e substância, se for o caso
- Condições de fronteira superior
 - Quantidade de chuva e irrigação
 - Temperaturas médias
 - Evaporação potencial
- Detalhes sobre a cobertura vegetal, se existir
 - Tempo de plantação
 - Maturidade
 - Parâmetros de crescimento de raízes e cobertura
 - Potenciais do solo e das plantas para extração da água pela cobertura
 - Outras constantes usadas para determinar condições de fronteira inferior, passos no tempo, coeficientes de difusão e dispersão, reações químicas

O programa fornece como resultado três arquivos, cada um contendo os seguintes dados:

1.
 - Condutividade hidráulica e teor de umidade para cada camada do solo a determinados valores de potencial matricial
 - Totais acumulados e balanço de massa para a água e solutos considerados
 - Um resumo por segmento de teor de umidade, potencial matricial, fluxo hídrico entre as camadas, temperatura do solo, evapotranspiração, concentração e massa das espécies químicas
 - Um resumo por segmento de absorção de água e soluto pelas raízes das plantas
2. Um resumo contendo dados de umidade e fluxo a curtos intervalos de tempo
3. Gráfico contendo volume de poros e concentração do percolado a determinados níveis de tensão com relação ao tempo

Anexo D

HELP

O programa HELP (Hydrologic Evaluation of Landfill Performance) consiste na simulação de fluxo de água através de três tipos de barreiras, a ser escolhida dependendo do problema.

Ele pede inicialmente dados climatológicos - temperatura, radiação solar, precipitação - e do solo, a serem fornecidos pelo usuário ou buscados no banco de dados do programa. Os tipos de barreira a serem escolhidos são designados por percolação vertical, definida como uma camada de permeabilidade moderada a alta sem sistema de coleta de drenagem, drenagem lateral, como sendo simplesmente uma camada que permita drenagem, lateral ou vertical, e uma camada de solo, compactado ou não, o chamado *soil liner*. Deve ser fornecido também o número de camadas em consideração.

Algumas restrições são impostas às barreiras: a camada do topo não pode ser um liner; um liner não pode estar adjacente a outro; uma camada de per-

colação vertical não pode ser colocada imediatamente abaixo de uma barreira de drenagem lateral.

Os resultados são fornecidos em escala diária ou mensal, a optar, assim como o tempo total de "saída" que se deseja.

Para cada camada, o arquivo de saída contém a espessura, porosidade, capacidade de campo, ponto de murcha permanente, teor de umidade inicial e condutividade hidráulica saturada. Fornece ainda dados gerais a respeito da simulação e os totais anuais, mensais e diários de precipitação, runoff, evapotranspiração, drenagem lateral e percolação para cada camada considerada.

Anexo E

BALAN

Este programa faz o balanço hídrico em solos parcialmente saturados e aquíferos de determinada região, requerendo como dados de entrada informações climatológicas, evidentemente, e seus resultados são dados de entrada para programas que façam cálculos de percolação e simulação de fluxo. Ele não utiliza, portanto, a formulação de fluxo em solos saturados e não saturados.

Os principais componentes do balanço hídrico são:

- precipitação
- runoff
- evapotranspiração
- fluxos hipodérmico e subterrâneo
- variação de umidade

- variação do nível de água do aquífero

A evapotranspiração real (*ETR*) se obtém a partir da evapotranspiração potencial (*ETP*), por sua vez obtida a partir de métodos empíricos como por exemplo os métodos de Thornthwaite (anexo F.1), Blaney-Cridlle (anexo F.2) e Penman (anexo F.3).

O programa principal é composto de quatro fases: (i) leitura dos arquivos de dados de entrada; (ii) opção do método de determinação da (*ETP*); (iii) balanço hidrometeorológico, onde são realizados todos os cálculos dos componentes envolvidos e o balanço nos diversos perfis considerados; (iv) saída dos resultados.

Anexo F

Métodos para estimativa da evapotranspiração potencial

F.1 Método de Thornthwaite

O método de Thornthwaite depende do conhecimento da temperatura do ar (valor médio do dia e média anual) e da latitude, para se estimar o comprimento do dia. Como o método é simples, baseando-se praticamente apenas na temperatura do ar, as estimativas podem desviar bastante do valor real. Observou-se, porém, que quanto maior o intervalo de tempo considerado, mais precisas elas serão.

Tabela F.1: Evapotranspiração de referência ET_0 , em mm/dia , segundo
Thornthwaite

		$T_a(^{\circ}C)$													
$T_p(^{\circ}C)$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
10	1.3	1.2	1.1	0.9	0.8	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	
11	1.4	1.3	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	
12	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	
13	1.8	1.7	1.6	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.6	0.6	0.4	0.4	
14	2.0	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.5	0.5	
15	2.2	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.3	1.2	1.1	1.0	0.8	0.6	0.6	
16	2.4	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.8	
17	2.6	2.4	2.3	2.2	2.0	2.0	1.9	1.8	1.7	1.5	1.3	1.2	1.0	1.0	
18	2.8	2.6	2.5	2.4	2.3	2.3	2.1	2.0	1.9	1.8	1.6	1.4	1.1	1.1	
19	3.0	2.8	2.7	2.6	2.5	2.5	2.4	2.3	2.1	1.9	1.8	1.7	1.5	1.4	
20	3.2	3.1	3.0	2.8	2.8	2.8	2.6	2.4	2.3	2.2	2.1	2.0	1.9	1.8	
21	3.4	3.3	3.2	3.1	3.0	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.4	2.3	2.2	2.2	
22	3.6	3.5	3.4	3.3	3.3	3.3	3.1	3.1	3.0	2.9	2.7	2.6	2.5	2.5	
23	3.8	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.5	3.4	3.3	3.3	3.2	3.0	2.9	2.8	
24	4.0	3.9	3.9	3.9	3.8	3.8	3.7	3.7	3.5	3.5	3.4	3.3	3.2	3.2	
25	4.2	4.1	4.1	4.1	4.0	4.1	4.0	4.0	4.0	3.9	3.8	3.8	3.7	3.7	

Tabela F.2: Duração média do dia, em horas, em função da latitude, para o hemisfério sul

Latitude	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
Equador	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
5°	12.3	12.2	12.1	12.0	11.9	11.8	11.9	12.0	12.1	12.2	12.3	12.4
10°	12.6	12.4	12.1	11.9	11.7	11.5	11.6	11.8	12.0	12.3	12.6	12.7
15°	12.8	12.6	12.2	11.8	11.5	11.3	11.4	11.6	12.0	12.4	12.8	12.9
20°	13.2	12.8	12.2	11.6	11.2	10.9	11.0	11.4	12.0	12.5	13.2	13.3
25°	13.6	12.9	12.3	11.5	10.8	10.5	10.7	11.3	11.9	12.7	13.4	13.8
30°	13.9	13.1	12.3	11.4	10.6	10.2	10.4	11.0	11.9	12.8	13.6	14.1
35°	14.3	13.4	12.4	11.2	10.2	9.7	10.0	10.7	11.9	13.0	14.0	14.6
40°	14.7	13.6	12.4	11.1	9.9	9.3	9.6	10.5	11.8	13.1	14.3	15.0

T_a : temperatura média anual

T_p : temperatura média diária

Considera-se um dia “ideal” como tendo 12 horas de duração.

ET_0 = valor obtido da tabela F.1 x correção obtida da tabela F.2.

F.2 Método de Blaney-Criddle

Este método baseia-se na separação dos efeitos do clima, somente, e das características da vegetação e/ou cultivo da área.

$$pET = K_c \cdot ET \quad (\text{F.1})$$

ET se obtém a partir de uma função f influenciada pela temperatura (T) em $^{\circ}C$ e porcentagem de horas diurnas (p), levando em consideração umidade relativa e insolação.

$$f = p(0.46T + 8.13) \quad (\text{F.2})$$

K_c depende do tipo de vegetação/cultivo e da etapa de desenvolvimento em que se encontra a planta.

F.3 Método de Penman

$$pET = C[wR_n + (1 - w)f(n)(e_a - e_d)] \quad (\text{F.3})$$

C : fator de ajuste para compensar efeitos de temperatura durante o dia e à noite

$(1 - w)f(n)(e_a - e_d)$: termo aerodinâmico, função do vento, umidade do ar e temperatura

$$f(n) = 0.27 \left(1 + \frac{u}{100} \right) \quad (\text{F.4})$$

u : velocidade do vento em km/dia a $2m$ de altura

$$e_d = e_a \frac{HR}{100} \quad (\text{F.5})$$

HR : umidade relativa média

e_a : pressão de saturação à temperatura média

e_d : pressão de vapor saturante

wR_n : termo relacionado à energia

w : fator de ponderação

$$w = \frac{\Delta}{\Delta + \gamma} \quad (\text{F.6})$$

γ : constante psicrométrica

Δ : inclinação da curva de saturação por temperatura média diária do ar

$$R_n = R_{nc} - R_{nl} \quad (\text{F.7})$$

$$R_{nc} = (1 - \alpha)R_s \quad (\text{F.8})$$

$$R_s = \left(0.25 + 0.5 \frac{n}{N}\right) R_a \quad (\text{F.9})$$

$$R_{nl} = f(T)f(e_d)f\left(\frac{n}{N}\right) \quad (\text{F.10})$$

$$f(T) = \sigma T_k^4 \quad (\text{F.11})$$

$$f(e_d) = 0.34 - 0.44\sqrt{e_d} \quad (\text{F.12})$$

$$f\left(\frac{n}{N}\right) = 0.1 + 0.9 \frac{n}{N} \quad (\text{F.13})$$

R_n : energia disponível no solo

R_{nc} : idem, ondas curtas

R_{nl} : idem, ondas longas

R_s : radiação recebida na superfície

R_a : radiação "ideal" (sem a presença da atmosfera)

n : número de horas diárias de sol

N : número de horas diárias teóricas de sol

σ : constante de Stephan

T_k : temperatura em graus Kelvin

Os dados para realizar o cálculo de evapotranspiração potencial pelo método de Penman se encontram em estações meteorológicas completas. Necessita-se conhecer a latitude e altitude da área, e os seguintes dados climatológicos:

- Temperatura média
- Número de horas de sol
- Velocidade do vento
- Umidade relativa do ar
- Relação entre velocidade do vento durante o dia e à noite

Anexo G

Descrição das substâncias

G.1 Atrazina

Os pesticidas são materiais usados para prevenir ou controlar formas de vida indesejáveis para a agricultura. Eles podem ser divididos quimicamente em três grupos: inorgânicos, orgânicos naturais e orgânicos sintéticos. A atrazina faz parte de um subgrupo deste último grupo (os chamados *pesticidas s-triazine*), sendo um dos herbicidas mais utilizados nos EUA. É de difícil biodegradação e comumente detectado em águas subterrâneas e superficiais em áreas de cultivo.

Há um índice nos EUA que mede o nível máximo de contaminação (MCL) de uma determinada substância no meio ambiente. Para a atrazina, este valor é de $3\mu\text{g}/\text{l}$.

G.2 Benzeno

O benzeno é um hidrocarboneto, que por sua vez é um dos subgrupos dos chamados compostos orgânicos alifáticos. Há duas séries de hidrocarbonetos. A série de que o benzeno faz parte, ou a série do benzeno, como é conhecida, são compostos usados como solventes e em sínteses químicas, além de serem constituintes de produtos derivados do petróleo, como a gasolina. Já foram observadas concentrações de 10 a mais de 1000mg/l em água residual e lixiviados para compostos do grupo chamado BTEX, que inclui o benzeno e outros hidrocarbonetos. Esses compostos são frequentemente detectados em água subterrânea, provenientes principalmente de vazamentos de tanques de gasolina. São bastante prejudiciais à saúde humana, podendo causar leucemia, no caso do benzeno, ou outros tipos de câncer.

O nível máximo de contaminação permitida para água potável é de $5\mu\text{g/l}$ para o benzeno, segundo as leis americanas.