

## MODELAGEM DE FENÔMENOS ACOPLADOS EM MEIOS POROSOS

**Moreno, Rosângela Zanoni**

**Trevisan, Osvair Vidal**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica

Cx. P. 6052 – 13081-970 – Campinas, SP, Brasil

***Resumo.** Este trabalho apresenta uma estrutura consistente para o estudo de fenômenos diretos e acoplados baseada na teoria de termodinâmica de não equilíbrio. O procedimento foi desenvolvido visando a análise de processos de remoção de contaminantes de aquíferos e resulta em um grupo de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado do sistema (pressão, temperatura, potencial elétrico e concentração de espécies químicas). As parcelas dos fenômenos acoplados são adimensionalizadas em relação aos fenômenos diretos, possibilitando a análise da contribuição relativa de cada fenômeno nas respectivas equações de transporte. O sistema de equações apresentado é expresso na forma discreta pelo método de diferenças finitas e resolvido numericamente por meio de um código em linguagem FORTRAN. Os resultados proporcionam um entendimento dos fenômenos físicos envolvidos nos processos complexos de transporte associados à técnica de remediação eletrocinética de aquíferos e podem ser utilizados para auxiliar na análise preliminar de viabilidade de aplicação da mesma.*

***Palavras-chave:** Fenômenos Acoplados, Termodinâmica de Não-Equilíbrio, Remoção de contaminantes de Aquíferos, Meio Poroso.*

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo de fenômenos acoplados tem estimulado diversos pesquisadores da área geotécnica devido ao seu uso potencial na caracterização de sistemas porosos e no planejamento de estratégias de contenção, separação e/ou remoção de contaminantes de sistemas de sub-superfície. Em particular, a aplicação de potencial elétrico, associado ou não a gradientes externos de pressão e de concentração tem sido considerada uma opção efetiva para melhorar a eficiência de remoção de contaminantes do solo ou até mesmo viabilizá-la quando as técnicas tradicionais apresentam limitações (Mitchell, 1991), (Alshawabkeh, 1994), (Yeung, 1994). A técnica de tratamento eletrocinético consiste basicamente em aplicar uma diferença de potencial elétrico entre eletrodos, geralmente inertes, inseridos em uma massa de solo saturado. O campo elétrico gerado pode induzir escoamentos simultâneos de fluido, corrente elétrica, espécies com carga e calor. Além disso, os produtos das reações de eletrólise, induzidas no ânodo e no cátodo, podem migrar e interagir com substâncias inicialmente presentes dentro do meio poroso.

Quando a força motriz e o fluxo são do mesmo tipo, o fenômeno de transporte é denominado direto. Opostamente, quando um escoamento de um tipo é induzido por uma força de outro tipo, tais como escoamento de fluidos ou transporte de compostos iônicos

induzidos por um gradiente de potencial elétrico, dá-se o nome de escoamento acoplado. Estes fenômenos, diretos e acoplados, têm sido observados experimentalmente e leis fenomenológicas lineares têm sido estabelecidas para descrevê-los (Tabela 1) (Mitchell,1991).

**Tabela 1- Fenômenos Diretos e Acoplados**

| Fluxo J  | Gradiente X                        |                                |                                  |                                      |
|----------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
|          | Hidráulico                         | Elétrico                       | Químico                          | Térmico                              |
| Fluido   | Condução Hidráulica (Lei de Darcy) | Eletrosmose                    | Osmose Normal                    | Termo-osmose                         |
| Corrente | Potencial de Escoamento            | Condução Elétrica (Lei de Ohm) | Difusão e potenciais de membrana | Termo-Eletricidade (Efeito Thompson) |
| Íons     | Corrente de escoamento             | Migração Iônica                | Difusão (Lei de Fick)            | Efeito Soret                         |
| Calor    | Transferência de Calor Isotérmica  | Efeito Peltier                 | Efeito Dufour                    | Condução Térmica (Lei de Fourier)    |

Segundo Alshawabkeh & Acar (1996), com o aumento da demanda de uso de campos elétricos na restauração ambiental, vários modelos que incorporam gradientes elétricos no transporte de espécies têm sido introduzidos. Alguns modelos são desenvolvidos incluindo-se o escoamento eletrosmótico (Bruell et al., 1992) ou eletromigração de espécies com carga na equação de difusão-convecção-retardação (Wilson et al., 1995). Entretanto, todos os efeitos relacionados ao escoamento de espécies através do sistema poderiam ser incorporados na equação tradicional, através do formalismo da termodinâmica de processos irreversíveis (Mitchell,1991). Segundo De Groot & Mazur (1984), o objetivo desta teoria, também chamada termodinâmica de não equilíbrio, é englobar dentro de um esquema único uma grande classe de tratamentos fenomenológicos para processos irreversíveis. Modelos para o tratamento de solos contaminados desenvolvidos a partir desta teoria são apresentados em Yeung & Mitchell (1993), Alshawabkeh (1994); Yeung & Datla (1995); Alshawabkeh & Acar (1996); entre outros. Contudo, devido a inexistência do gradiente externo ou à magnitude dos coeficientes de acoplamento, nem todos os fenômenos apresentados na Tabela 1 tem sido considerados.

No trabalho apresentado aqui, toda a matriz de escoamentos diretos e acoplados é considerada e as parcelas dos fenômenos acoplados são adimensionalizadas em relação aos fenômenos diretos. Isto possibilita a análise da contribuição relativa de cada fenômeno nas respectivas equações de transporte associadas ao processo de descontaminação de aquíferos. O sistema em estudo é um meio poroso homogêneo e isotrópico, totalmente saturado, no qual os efeitos viscosos são negligenciáveis. A fase fluida é constituída de água (solvente) e componentes dissolvidos (soluto). Os componentes da fase aquosa podem sofrer reações e o equilíbrio é instantâneo. Todos os escoamentos são considerados funções lineares dos respectivos gradientes de potencial. Os parâmetros do sistema são considerados efetivos, de maneira que as perdas são negligenciadas ou os parâmetros são corrigidos. Além disso, são assumidas condições unidimensionais de escoamento. A estrutura geral do tratamento é baseada na teoria de termodinâmica de processos irreversíveis lineares, e resulta em um grupo de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado do sistema (pressão, temperatura, potencial elétrico e concentração de espécies químicas) que pode ser resolvido com condições iniciais e de contorno.

## 2. TRATAMENTO

### 2.1 Produção de Entropia e Equações Fenomenológicas

Através da formulação local da segunda lei, dada pela termodinâmica de não equilíbrio, pode-se relacionar explicitamente a produção de entropia ( $\sigma$ ) a vários processos irreversíveis que ocorrem no sistema.

Inserindo-se as equações de balanço local de massa, de momentum e de energia na relação termodinâmica de Gibbs, e comparando-se a expressão resultante com a equação de balanço de entropia local, pode-se identificar duas parcelas, a saber: uma relacionada ao fluxo de entropia e outra relacionada à produção de entropia devido à fenômenos irreversíveis, dentro do elemento de volume. É possível observar então, que a produção de entropia  $\sigma$  (ou a função dissipação  $\psi = \sigma T$ ) é uma soma de produto de dois fatores. Um destes fatores é uma quantidade de escoamento (fluxo difusivo de calor  $\vec{J}_q^d$ , fluxo difusivo de massa dos componentes  $i$   $\vec{J}_i^d$  ( $i=1, \dots, k$ ), fluxo de fluido por unidade de área por unidade de tempo  $\vec{J}_v$ , densidade de corrente elétrica  $\vec{I}$  e taxa de reação química  $\vec{J}_j$ ), enquanto que o outro, chamado força termodinâmica ou afinidade  $X$ , está relacionado a um gradiente de uma variável de estado (pressão  $p$ , temperatura  $T$ , potencial químico  $\mu_i$ ) ou a uma força externa (por exemplo, potencial elétrico  $E$ ).

Seguindo-se os passos descritos acima, negligenciando-se os efeitos viscosos, expressando-se o potencial químico do sistema em termos das parcelas de pressão, de temperatura e de concentração e definindo-se os fluxos difusivos de calor e massa de cada componente  $i$ , a produção de entropia do sistema em estudo é dada por:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q^d \cdot \text{grad}(T) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{n-1} \vec{J}_i^d \cdot \text{grad}(\mu_i^c) - \frac{1}{T} \vec{J}_v \cdot \text{grad}(p) - \frac{1}{T} \vec{I} \cdot \text{grad}(E) \quad [1]$$

A função produção de entropia pode ser escrita sob formas diferentes, entretanto, qualquer escolha particular deve levar aos mesmos resultados físicos.

Na equação [1] aparecem os fluxos e as forças termodinâmicas conjugados apropriados, necessários para o estabelecimento das equações fenomenológicas, genericamente expressas por:

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \quad [2]$$

onde as quantidades  $L_{ik}$  são denominadas coeficientes fenomenológicos e para as quais valem as relações de Onsager ( $L_{ik} = L_{ki}$ ) (De Groot & Mazur, 1984).

Devido às relações recíprocas de Onsager, para  $n$  fenômenos (diretos e acoplados), existem  $[(n+1)n]/2$  coeficientes fenomenológicos independentes. Estes coeficientes representam as taxas de condutividade, mobilidade e difusividade do sistema e podem ser relacionados a quantidades medidas experimentalmente se o sistema está sob as seguintes condições: (1) duas forças e um escoamento ou (2) uma força e dois escoamentos, pois desta forma o problema se reduz a fenômenos já estudados e descritos por relações empíricas conhecidas. A escolha da configuração (1) ou (2) para descrever o sistema depende das considerações de conveniência e clareza física. Mas é sempre possível passar de um sistema de coeficientes para outro, por regras de álgebra matricial.

O conjunto de equações fenomenológicas associado à produção de entropia expressa na equação [1] é resumido na Tabela 2. Na primeira coluna e na primeira linha da matriz aparecem, respectivamente, os fluxos e as forças termodinâmicas, enquanto que nas outras células são apresentados os coeficientes fenomenológicos. A definição de cada parâmetro e

suas respectivas unidades são apresentadas na Tabela 3. Os parâmetros  $\kappa^*$ ,  $\mathfrak{S}$  e  $c_i$  representam respectivamente a condutividade elétrica efetiva do sistema [S/m], a constante de Faraday e a concentração do componente i [mol/m<sup>3</sup>].

**Tabela 2- Coeficientes Fenomenológicos Diretos e Acoplados**

| Fluxo J       | Gradiente X                    |                               |                                |       |                                |                         |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------------------------|
|               | $grad(-p)$                     | $grad(-E)$                    | $grad(-\mu_i^c)$               | . . . | $grad(-\mu_k^c)$               | $\frac{grad(-T)}{T}$    |
| $\vec{J}_v$   | $\frac{k_f}{\mu_f}$            | $k_e$                         | $\omega c_i \frac{k_f}{\mu_f}$ | . . . | $\omega c_k \frac{k_f}{\mu_f}$ | $\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$ |
| $\vec{I}$     | $k_e$                          | $\kappa^*$                    | $\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_i$  | . . . | $\frac{z_k}{ z_k } u_k^* c_k$  | $\pi_P$                 |
| $\vec{J}_i^d$ | $\omega c_i \frac{k_f}{\mu_f}$ | $\frac{z_i}{ z_i } u_i^* c_i$ | $\frac{c_i}{RT} D_{ii}^*$      | . . . | $\frac{c_k}{RT} D_{ik}^*$      | $c_i T D'$              |
| ⋮             | ⋮                              | ⋮                             | ⋮                              | ⋮     | ⋮                              | ⋮                       |
| $\vec{J}_k^d$ | $\omega c_k \frac{k_f}{\mu_f}$ | $\frac{z_i}{ z_i } u_k^* c_k$ | $\frac{c_i}{RT} D_{ki}^*$      | . . . | $\frac{c_k}{RT} D_{kk}^*$      | $c_k T D'$              |
| $\vec{J}_q^d$ | $\frac{k_f}{\mu_f} Q^*$        | $\pi_P$                       | $c_i T D'$                     | . . . | $c_k T D'$                     | $T\lambda$              |

$$(*) \kappa^* = \mathfrak{S} \sum_{i=1}^{nc} |z_i| u_i^* c_i \quad [\text{a}], \quad u_i^* = u_i / \tau \quad [\text{b}], \quad D_{ii}^* = D_{ii} / \tau \quad [\text{c}]$$

O cálculo da produção de entropia como apresentado pela equação [1], resultando na matriz apresentada na Tabela 2, facilita a interpretação dos coeficientes de acoplamento, já que a matriz de coeficientes, neste caso, é simétrica.

Entretanto, em termos práticos é mais conveniente expressar o fluxo difusivo de massa em termos do gradiente de concentração do componente do que em função do gradiente de potencial químico. Assim sendo, a matriz de fenômenos acoplados pode ser rearranjada e as equações fenomenológicas podem ser reescritas na forma:

$$\vec{J}_v = \frac{k_f}{\mu_f} \nabla(-p) + k_e \nabla(-E) + \omega \frac{k_f}{\mu_f} \nabla(\pi) + \frac{k_f}{\mu_f} \frac{Q^*}{T} \nabla(-T) \quad [3a]$$

$$\vec{I} = k_e \nabla(-p) + \kappa^* \nabla(-E) + RT \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \nabla(-c_i) + \frac{\pi_P}{T} \nabla(-T) \quad [3b]$$

$$\vec{J}_i^d = \omega \frac{k_f}{\mu_f} c_i \nabla(-p) + \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* c_i \nabla(-E) + \sum_{k=1}^{nc} \frac{c_i}{c_k} D_{ik}^* \nabla(-c_k) + D' c_i \nabla(-T) \quad [3c]$$

$$\vec{J}_q^d = \frac{k_f}{\mu_f} Q^* \nabla(-p) + \pi_P \nabla(-E) + D' T \nabla(\pi) + \lambda \nabla(-T) \quad [3d]$$

onde também foi usada a relação de Van't Hoff para o cálculo da pressão osmótica ( $\pi$ ):

$$\nabla(\pi) = RT \sum_{i=1}^{nc} \nabla(-c_i)$$

## 2.2 Equações de Balanço

Inserindo-se as equações de fluxo apresentadas acima nas equações de conservação, e considerando-se condições unidimensionais de escoamento, vem:

- Balanço de massa da fase fluida

$$\phi c_i \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + k_e \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \omega \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2} + \frac{k_f}{\mu_f} \frac{Q^*}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad [4]$$

- Balanço de massa do componente I

$$\frac{\partial \phi c_i}{\partial t} = D_{ii}^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (\vec{J}_v^* c_i) + \phi R_i \quad [5]$$

onde

$$\vec{J}_v^* = - \left[ \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial p}{\partial x} + \left( k_e + \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \right) \frac{\partial E}{\partial x} + \omega \frac{k_f}{\mu_f} \frac{\partial \pi}{\partial x} + \left( \frac{k_f}{\mu_f} \frac{Q^*}{T} + D' \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad [6]$$

e  $R_i$  [mol/(m<sup>3</sup>.s)] é a produção ou consumo do componente i por unidade de volume por unidade de tempo.

- Balanço de carga

$$C_P \frac{\partial E}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \kappa \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + RT \sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i}{|z_i|} u_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\pi_P}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad [7]$$

- Balanço de energia

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \sum_{i=1}^n h_i \vec{J}_i \right) - \rho c_V \vec{J}_v^{**} \frac{\partial T}{\partial x} - p \frac{\partial \vec{J}_v}{\partial x} + \vec{I} \frac{\partial E}{\partial x} \quad [8]$$

onde

$$\vec{J}_v^{**} = - \left[ \frac{k_f}{\mu_f} \left( 1 + \frac{Q^*}{u} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \left( k_e + \frac{\pi_P}{u} \right) \frac{\partial E}{\partial x} + \left( \omega \frac{k_f}{\mu_f} + \frac{D'T}{u} \right) \frac{\partial \pi}{\partial x} \right] \quad [9]$$

e  $u = \rho c_V T$  é a energia interna de referência,  $\rho$  é a densidade do sistema [mol/m<sup>3</sup>] e  $c_V$  é a capacidade térmica a volume constante [J/(K mol)].

- Reações químicas e eletroquímicas

Os termos fontes, devidos a reações químicas, que aparecem na equação [5] devem ser calculados para cada espécie, considerando-se as reações possíveis na situação específica a ser analisada. Neste artigo, o sistema modelo apresentado será um meio poroso contaminado com uma solução de NaCl e então somente reações de eletrólise, no cátodo e no ânodo e de auto-ionização de água serão consideradas:

$$c_H^{\text{ânodo}} = \frac{I^{\text{total}} t}{\mathfrak{S}} \quad [10]$$

$$c_{OH}^{\text{cátodo}} = - \frac{I^{\text{total}} t}{\mathfrak{S}} \quad [11]$$

$$c_H c_{OH} = K_w \quad [12]$$

onde  $I^{total}$  é a corrente total [A/m<sup>3</sup>] e  $K_w$  é a constante de equilíbrio da água.

### 2.3 Condições Iniciais e de Contorno

As equações diferenciais parciais apresentadas, descrevendo os transportes direto e acoplado de massa, carga e energia, são equações de valor inicial e de contorno. Para determinar a solução deste sistema de equações é necessário especificar as propriedades físicas do sistema (condutividades, mobilidades e difusividades), as taxas de geração de cada componente reativo  $i$ , e as condições iniciais e de contorno para cada uma das variáveis de estado, a saber:  $p$ ,  $T$ ,  $E$ ,  $c_i$  ( $i=1, \dots, Nc$ ).

No exemplo apresentado neste trabalho, considera-se que no instante inicial ( $t=0$ ) o meio poroso está homogeneamente saturado com solução aquosa NaCl 100 M e sujeito a condições estabilizadas de temperatura ambiente, pressão atmosférica e de distribuição de cargas elétricas (qualquer  $x$ ). Em seguida, o meio poroso pode ser submetido a ação isolada ou combinada de gradientes externos de pressão, de potencial elétrico e de concentração. Supõe-se que estes gradientes sejam aplicados na extremidade  $x=0$  e sejam constantes. Na extremidade  $x=L$  são mantidas condições de pressão e de potencial elétrico estabilizadas e iguais às iniciais. Nenhum gradiente externo de temperatura é aplicado ao sistema.

### 2.3 Forma Adimensional do Sistema de Equações

Definindo-se um grupo de variáveis adimensionais como a razão entre seu valor e um valor de referência, escolhido como a diferença entre o seu valor inicial e o valor externo aplicado ao sistema, o grupo de equações [4] a [9] pode ser reescrito na forma:

$$\frac{\partial \Delta p_D}{\partial t_D} = \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \left( \frac{k_e}{k_f / \mu_f} \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \omega \frac{\partial^2 \Delta \pi_D}{\partial x_D^2} + \left( \frac{Q^*}{T} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \quad [13]$$

$$\frac{\partial c_{iD}}{\partial t_D} = \left[ \frac{D_{ii}^*}{\alpha_f} \right] \frac{\partial^2 c_{iD}}{\partial x_D^2} - \left[ \frac{\vec{J}_v^{ref} c_i^{ref}}{\vec{J}_i^{ref}} \right] \frac{\partial}{\partial x_D} (\vec{J}_{vD}^* c_{iD}) + \left[ \frac{R_i^{ref} L}{\vec{J}_i^{ref}} \right] R_{iD} \quad [14]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta E_D}{\partial t_D} = & \left( \frac{\alpha_z}{\alpha_f} \right) \left[ \left( \frac{k_e}{\kappa^*} \frac{\Delta p^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta p_D}{\partial x_D^2} + \kappa_D \frac{\partial^2 \Delta E_D}{\partial x_D^2} + \right. \\ & \left. - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\mathcal{S} z_i D_{ii}^* \Delta c_i^{ref}}{\kappa^* \Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 c_{iD}}{\partial x_D^2} + \left( \frac{\pi_P}{T \kappa} \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta E^{ref}} \right) \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} \right] \end{aligned} \quad [15]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta T_D}{\partial t_D} = & \left[ \frac{\alpha_Q}{\alpha_f} \right] \left\{ \frac{\partial^2 \Delta T_D}{\partial x_D^2} - \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\vec{J}_i^{ref} h_i^{ref}}{\vec{J}_q^{ref}} \right) \frac{\partial}{\partial x_D} (h_{iD} \vec{J}_{iD}) \right] + \right. \\ & \left. - \left( \frac{\vec{J}_v^{ref} \Delta u^{ref}}{\vec{J}_q^{ref}} \right) \vec{J}_{vD}^* \frac{\partial \Delta T_D}{\partial x_D} + \left( \frac{\vec{J}_v^{ref} \Delta p^{ref}}{\vec{J}_q^{ref}} \right) \Delta p_D \frac{\partial \vec{J}_{vD}}{\partial x_D} + \left( \frac{\vec{I}^{ref} \Delta E^{ref}}{\vec{J}_q^{ref}} \right) \vec{I}_D \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} \right\} \end{aligned} \quad [16]$$

onde

$$\begin{aligned} \bar{J}_{vD}^* = & - \left\{ \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[ \left( \frac{k_e}{k_f/\mu_f} + \frac{z_i}{|z_i|} \frac{u_i^*}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \right. \\ & \left. + \omega \frac{\partial \Delta \pi_D}{\partial x_D} + \left[ \left( \frac{Q^*}{T} + \frac{D'}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta T^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta T_D}{\partial x_D} \right\} \end{aligned} \quad [17]$$

e

$$\bar{J}_{vD}^{**} = - \left\{ \left( 1 + \frac{Q^*}{u} \right) \frac{\partial \Delta p_D}{\partial x_D} + \left[ \left( \frac{k_e}{k_f/\mu_f} + \frac{\pi_p/u}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\Delta E^{ref}}{\Delta p^{ref}} \right] \frac{\partial \Delta E_D}{\partial x_D} + \left( \omega + \frac{(D'T)/u}{k_f/\mu_f} \right) \frac{\partial \Delta \pi_D}{\partial x_D} \right\} \quad [18]$$

Para permitir a comparação dos resultados das diversas equações de balanço, a variável tempo foi adimensionalizada em termos do tempo de convecção, onde  $\alpha_f$  representa a difusividade hidráulica do sistema e é expressa por  $\alpha_f = k_f / (\phi \mu_f c_t)$ . O parâmetro  $c_t$  é a compressibilidade volumétrica total do sistema [Pa<sup>-1</sup>].

Note-se que se nenhuma força acoplada estiver atuando no sistema, as equações acima se reduzem a equações de difusão e difusão-convecção tradicionalmente abordadas na literatura.

### 3. SIMULAÇÃO NUMÉRICA

O sistema de equações apresentado é escrito na forma discreta através do método de diferenças finitas. Os termos difusivos são aproximados por discretização central, de segunda ordem no espaço, enquanto os termos convectivos são aproximados por um ponto a montante e os termos temporais por diferenças regressivas, de primeira ordem. As equações são resolvidas implícita e simultaneamente, utilizando-se malha uniforme. A fim de facilitar o esquema de soluções, quando necessário, as forças acopladas, envolvidas na solução de uma dada equação, são explicitadas no passo de tempo. Uma vez aplicado o procedimento descrito, cada equação diferencial parcial se reduz à forma matricial tri-diagonal. Desta forma, o sistema de equações pode ser resolvido aplicando-se o método de eliminação de Gauss para triangularizar a matriz de coeficientes e o método de substituição retrógrada para determinar os valores do vetor W no instante  $t = t^{n+1}$ . Os coeficientes do primeiro e do último nó são definidos de forma a representar as condições de contorno dadas para o problema em estudo (Tabela 4).

Na Tabela 3 são apresentados os dados de entrada do programa e as respectivas unidades. Resultados na forma dimensional também são gerados pelo algoritmo desenvolvido em linguagem FORTRAN.

### 4. RESULTADOS

Os resultados apresentados aqui descrevem o tratamento de uma amostra de meio poroso contaminada com cloreto de sódio. Os parâmetros do sistema modelo são apresentados na Tabela 3.

A remoção do sal é proporcionada injetando-se “água limpa” (0.1 M de NaCl) na extremidade  $x=0$  da amostra. O processo de injeção é realizado aplicando-se um gradiente de pressão constante ao sistema (cerca de 0,03 atm/m), combinado (casos B e C) ou não (caso A) a gradientes de potencial elétrico. As condições iniciais e de contorno dos casos A, B e C são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 3 – Parâmetros do Sistema Modelo**

| <b>Meio Poroso e Fluido:</b>           |                             |   |   |                                     |
|--|-----------------------------|---|---|-------------------------------------|
| Comprimento ( $L$ )                    | 0.30 m                      | Coeficiente de seletividade osmótica ( $\omega$ ) |   | 0.0                                 |
| Diâmetro ( $D_n$ )                     | 0.0762 m                    | Coeficiente de Difusão Térmica ( $D^*$ )          |   | 1.E-12 m <sup>2</sup> /(Ks)         |
| Porosidade ( $\phi$ )                  | 0.2                         | Difusividade Hidráulica ( $\alpha_f$ )            |   | 1.E-6 m <sup>2</sup> /s             |
| Tortuosidade ( $\tau$ )                | 2.0                         | Difusividade Elétrica ( $\alpha_e$ )              |   | 1.E-4 m <sup>2</sup> /s             |
| Permeabilidade Hidráulica ( $k_f$ )    | 0.3E-12 m <sup>2</sup>      | Difusividade Térmica ( $\alpha_Q$ )               |   | 1.E-4 m <sup>2</sup> /s             |
| Permeabilidade Eletrosmótica ( $k_e$ ) | 5.E-9 m <sup>2</sup> /(V.s) | Viscosidade ( $\mu_f$ )                           |   | 1.E-3 Pa.s                          |
| Coeficiente de Peltier ( $\pi_p$ )     | 5.E-8 A/m                   | Número de componentes ( $i=1,2,\dots, NC$ )       |   | 4                                   |
| Condutividade Térmica ( $\lambda$ )    | 3.0 W/(m.K)                 | Entalpia de formação da solução ( $h_f$ )         |   | -285830 J/mol                       |
| Calor de Transferência ( $Q^*$ )       | 1.E-20 J/m <sup>3</sup>     |   |   |                                     |
| <b>Contaminantes:</b>                  |                             |   |   |                                     |
| Espécie ( $i$ )                        | Carga ( $z_i$ )             | Coef.Dif. ( $D_{ii}$ ) [m <sup>2</sup> /s]        | Mob. Iônica ( $u_i$ ) [m <sup>2</sup> /(V.s)] | Entalpia de Form. ( $h_i$ ) [J/mol] |
| H                                      | 1.D0                        | 9.32E-9   | 362.5E-9                                      | 0.d0                                |
| OH                                     | -1.D0                       | 5.29E-9   | 204.8E-9                                      | -230015                             |
| Na                                     | 1.D0                        | 2.48E-10  | 51.9E-9                                       | -240340                             |
| Cl                                     | -1.D0                       | 3.79E-10  | 79.1E-9                                       | -167080                             |

**Tabela 4 – Condições Iniciais e de Contorno**

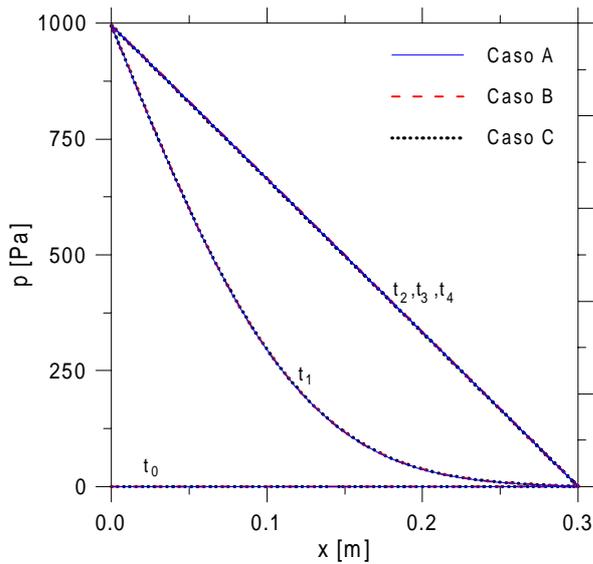
| Força Especificada (*) | Condições Iniciais | Condições de Contorno |          |           |          |           |          |
|------------------------|--------------------|-----------------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                        |                    | Caso A                |          | Caso B    |          | Caso C    |          |
|                        |                    | x=0                   | x=L      | x=0       | x=L      | x=0       | x=L      |
|                        | t=0                |                       |          |           |          |           |          |
| Concentração de H      | 1.004E-4           | 1.004E-4              | 1.004E-4 | 1.004E-4  | 1.004E-4 | 1.004E-4  | 1.004E-4 |
| Concentração de OH     | 1.004E-4           | 1.004E-4              | 1.004E-4 | 1.004E-4  | 1.004E-4 | 1.004E-4  | 1.004E-4 |
| Concentração de Na     | 100.0              | 0.1D0                 | 100.0    | 0.1D0     | 100.0    | 0.1D0     | 100.0    |
| Concentração de Cl     | 100.0              | 0.1D0                 | 100.0    | 0.1D0     | 100.0    | 0.1D0     | 100.0    |
| Pressão                | 1.0E5              | 100995.36             | 1.0E5    | 100995.36 | 1.0E5    | 100995.36 | 1.0E5    |
| Potencial Elétrico     | 0.001              | 0.001                 | 0.001    | 6.0       | 0.001    | 15.0      | 0.001    |
| Temperatura            | 298.0              | 298.0                 | 298.0    | 298.0     | 298.0    | 298.0     | 298.0    |

(\*) Concentrações em [mol/m<sup>3</sup>], pressão em [Pa], potencial elétrico em [V] e temperatura em [K]

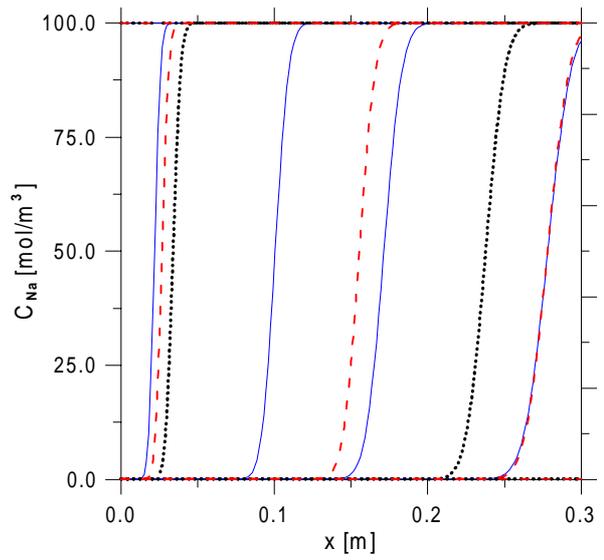
Nas Figuras 1 a 6 são apresentados os seguintes perfis: (1) pressão, (2) potencial elétrico, (3) pH, (4) concentração dos cátions (Na), (5) concentração dos ânions (Cl) e (6) temperatura. Em cada gráfico, são desenhadas cinco curvas para cada caso, correspondendo a diferentes instantes do tratamento ( $t=0$ ,  $t=4608$  s,  $t=73730$  s,  $t=145700$  s e  $t=253700$  s). As linhas contínuas correspondem ao caso A, enquanto que as tracejadas e as pontilhadas correspondem, respectivamente, aos casos B e C.

Os resultados indicam que o efeito de eletrosmose não é significativo uma vez que o perfil de pressão não apresenta alteração perceptível com a aplicação do campo elétrico (Fig. 1), entretanto o efeito de migração iônica influencia significativamente o transporte das espécies iônicas, antecipando a remoção de Na (Fig. 4) e retardando a remoção de Cl (Fig. 5). Devido à direção do fluxo convectivo, o pH do meio é rapidamente reduzido e a taxa de redução é maior para um gradiente de potencial elétrico mais elevado (Fig. 3). Pode ser notado também que o aumento de temperatura está diretamente relacionado à potência elétrica aplicada ao sistema (Fig. 6).

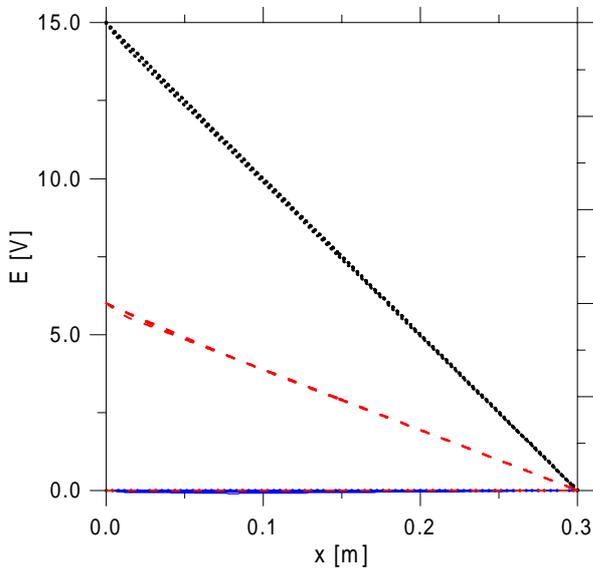
Embora simulados dentro de um modelo mais completo, os resultados aqui obtidos estão em concordância com aqueles apresentados na literatura (Alshawabkeh,1994), (Mitchell, 1991), Yeung (1994), (Wilson et al., 1995), (Acar & Alshawabkeh, 1996). Tem sido reportado que o mecanismo de eletromigração é o mais importante no transporte de espécies iônicas através de meio poroso saturado sob ação de campos elétricos, enquanto que o fenômeno eletrosmótico é considerado mais importante em sistema com permeabilidade muito baixa ( $k_f \approx 1 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup> ou menor). Já os efeitos térmicos são considerados pequenos no caso de solos saturados.



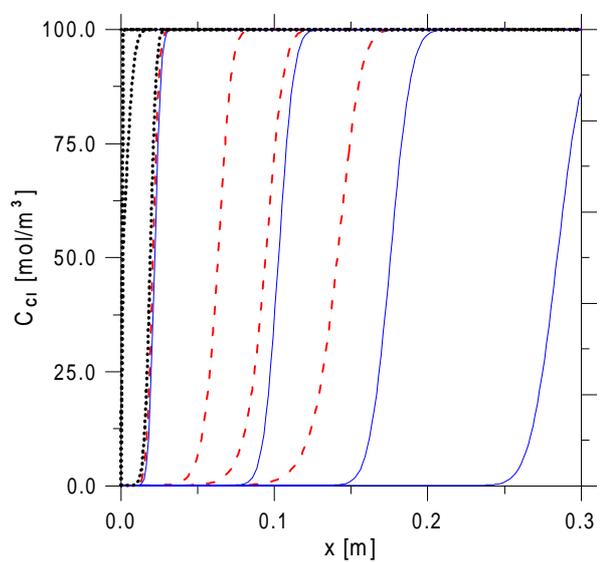
**Figura 1 – Pressão**



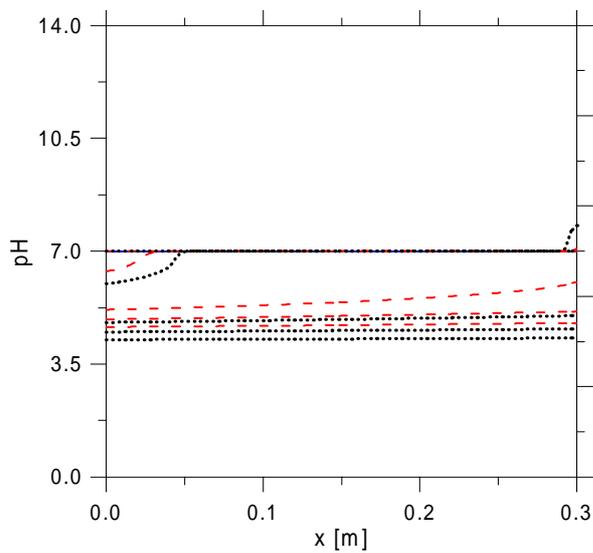
**Figura 4 – Concentração de Na**



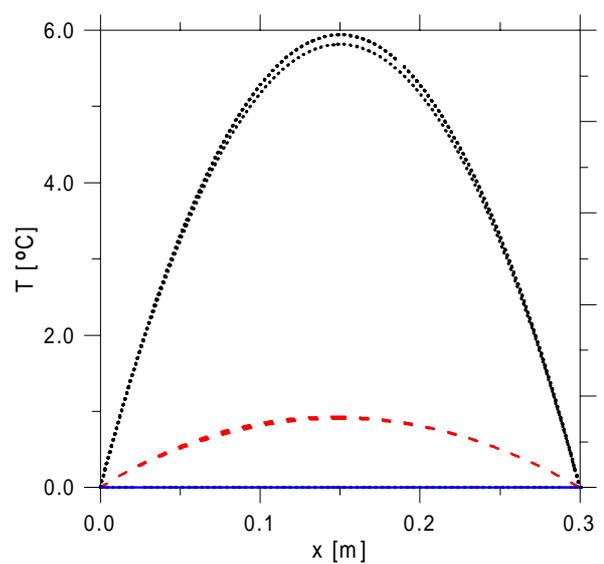
**Figura 2 – Potencial Elétrico**



**Figura 5 – Concentração de Cl**



**Figura 3 – pH**



**Figura 6 – Temperatura**

## 5. CONCLUSÕES

O trabalho apresenta uma estrutura consistente para análise de fenômenos diretos e acoplados. A forma adimensional proposta facilita inclusão dos fenômenos acoplados nas equações tradicionais de transporte de massa, carga e energia, bem como a análise da contribuição relativa destes fenômenos. Os resultados apresentados para o meio poroso hipotético estão em concordância com as tendências previstas na literatura. O modelo desenvolvido, considerando toda a matriz de fenômenos diretos e acoplados, tem grande potencial de uso na avaliação dos métodos de remediação eletrocinética de aquíferos.

### *Agradecimentos*

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP (Projeto No. 96/03310-3) e da FINEP-RECOPE (62/97) sem o qual a realização deste trabalho não seria possível.

## REFERÊNCIAS

- Alshavabkeh, A. N., 1994, Theoretical and Experimental Modeling of Removing Contaminants from Soils by an Electric Field, Ph.D. Thesis, The Louisiana State University and Agricultural and Mechanical Col., Baton Rouge, LA.
- Alshawabkeh, A. N. & Acar, Y., 1996, Electrokinetic Remediation. II: Theoretical Model, Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 122, nº 3, pp. 186-196.
- Acar, Y. B. & Alshawabkeh, A. N., 1996, Electrokinetic Remediation. I: Pilot-Scale Tests with Lead-spiked Kaolinite, Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 122, nº 3, pp. 173-185.
- Bruell, C. J.; Segal, B. A. & Wash, M. T., 1992, Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay, Journal Environ. Engineering, Vol. 118, nº 1, pp. 68-82.
- De Groot, S. R. & Mazur, P., 1984, Non-Equilibrium Thermodynamics, Dover Publications, Inc., New York.
- Mitchell, J. K., 1991, Conduction Phenomena. From Theory to Geotechnical Practice, Géotechnique, v 41 n 3, p 299-340
- Wilson, D. J.; Rodríguez-Maroto, J. M. & Gómez-Lahoz, C., 1995, Electrokinetic Remediation. I. Modeling of Simple Systems, Separation Science and Technology, 30, pp.. 2937.
- Yeung, A. T.; 1994, Electrokinetic Flow Processes in Porous Media and their Applications, Advances in Porous Media, v 2 n 4, p 309-395.
- Yeung, A. T. & Datla, S., 1995, Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants from Soil, Canadian Geotechnical Journal, v 32 n 4, p 569-583.
- Yeung, A. T. & Mitchell, J. K., 1993, Coupled Fluid, Electrical and Chemical Flows in Soil, Géotechnique, v 43, n 1, p 121-134.

## MODELLING OF COUPLED PHENOMENA IN POROUS MEDIA

**Summary.** *This work presents a consistent structure for the study of direct and coupled phenomena based on the theory of non-equilibrium thermodynamics. The procedure was developed focusing the analysis of aquifers decontamination and it results in a set of partial differential equations for the state parameters of the system (pressure, temperature, electrical potential and concentrations of chemical species). The coupled phenomena are correlated with the direct phenomena using dimensionless variables. Such procedure facilitates the analysis of the relative contribution of each phenomenon in the respective transport equations. The equations system is discretized via the finite differences method and numerically solved by a FORTRAN code algorithm. The results provide an understanding of the physical phenomena involved in the contaminants transport processes associated to the electrokinetic remediation technique and it can be used to aid in the preliminary assessment and application of the technique.*

**Word-key:** *Coupled phenomena, Non-Equilibrium Thermodynamics, Porous Media, Aquifer Decontamination, Electrokinetic Treatment.*