

UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

PARTE II – CINÉTICA DAS REAÇÕES E TRANSPORTE REATIVO DE MASSA:

conceitos teóricos e exercícios de aplicação

Maria do Rosário Melo Costa

Paula Freire Ávila

Vila Real, 2011

COSTA, Maria do Rosário Melo e outro

Geoquímica das águas subterrâneas parte II – cinética das reações e transporte reativo de massa: conceitos teóricos e exercícios de aplicação / Maria do Rosário Melo Costa, Paula Freire Ávila. - Vila Real: UTAD, 2011. - (Série Didática. Ciências Aplicadas; 428).- Contém bibliografia e índice.

ISBN: 978-989-704-045-0

D. L.: 337144/11

I. Ávila, Paula Freire (co-aut). 1. Águas subterrâneas – Geoquímica

CDU: 556.3

550.4

Editor:
Impressão e acabamento:
Tiragem: 200 exemplares

Sector Editorial dos SDB
Serviços Gráficos da UTAD
Apartado 1013
5000-801 Vila Real – Portugal

ÍNDICE GERAL

1. Cinética	1
1.1 Cinética de vários processos químicos	1
1.1.1 Semi-vida	1
1.1.2 Cinética da dissolução mineral	2
1.2 Cálculo da taxa de reação	3
1.2.1 Reações subsequentes	5
1.2.2 Reações paralelas	5
1.3 Factores de controlo da taxa de reação	6
1.4 Abordagens empíricas às reações cineticamente controladas	8
2. Transporte reativo de massa	10
2.1 Introdução	10
2.2 Modelos de fluxo	11
2.3 Modelos de transporte	11
2.3.1 Definição	11
2.3.2 Condições de transporte ideais	13
2.3.3 Condições de transporte reais	14
2.3.3.1 Troca em aquíferos com dupla porosidade	15
2.3.4 Métodos numéricos de modelos de transporte	18
2.3.4.1 Método das diferenças finitas/elementos finitos	18
2.3.4.2 Métodos acoplados	20
Exercícios de aplicação	23
Exercício 1: Cinética da oxidação do Fe(II)	25
1.1 Taxa de oxidação do Fe(II)	25
1.2 Cálculo do tempo necessário para reduzir a concentração de Fe(II) em solução, de 1.0 para 0.5 mmol/L	26
1.3 Cálculo do tempo necessário para reduzir a concentração de Fe(II) em solução, de 0.5 para 0.25 mmol/L	26
Exercício 2: Cálculo do tempo necessário para a oxidação total da Pirite presente numa pilha de minério	28

Exercício 3: Dissolução de hidroxiapatite: processo controlado por transporte difusivo ou por reação de superfície controlada?	30
Referências Bibliográficas	31

1. Cinética

Para as reações de equilíbrio consideradas no capítulo anterior (Série Didáctica, Ciências Aplicadas nº 392) o ajuste do equilíbrio termodinâmico, foi sempre assumido como sendo a forma mais estável de um sistema fechado, independente do tempo. De que forma, ou em que tempo, este equilíbrio foi alcançado não pode ser descrito pelas leis da termodinâmica. Assim, as reações reversíveis lentas, as irreversíveis ou as reações heterogêneas, requerem considerações de cinética, isto é, da taxa a que uma reação ocorre, ou os ajustes ao equilíbrio.

1.1 Cinética de vários processos químicos

1.1.1 Semi-vida

A Figura 1 mostra os tempos de residência t_R das águas da hidrosfera e a semi-vida $t_{1/2}$ de várias reações. Se $t_{1/2} \ll t_R$ então pode assumir-se que o sistema está aproximadamente em equilíbrio e os modelos termodinâmicos podem ser utilizados. Se, por outro lado, $t_R \ll t_{1/2}$ os modelos cinéticos devem ser aplicados.

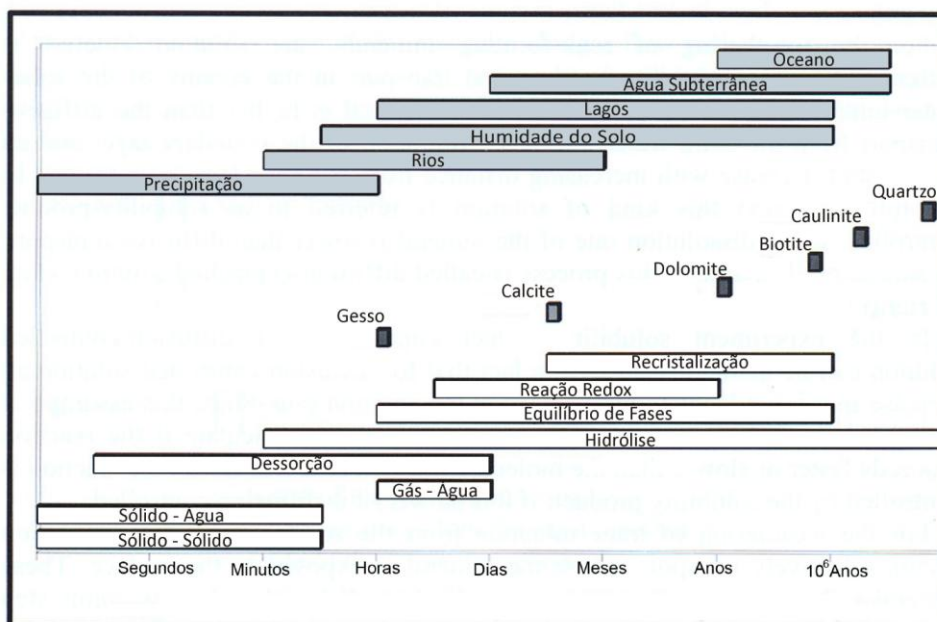


Figura 1 - Comparação esquemática entre o tempo de residência t_R das águas na hidrosfera (do oceano à chuva), a dissolução de vários metais em soluções não saturadas a pH 5 (quartzo a gesso) e a semi-vida $t_{1/2}$ de processos químicos (recristalização a reações sólido-sólido) (dados após Langmuir, 1997 e Drever, 1997)

As reações ácido-base e os processos de complexação com baixas constantes de estabilidade (interface sólido-sólido e sólido-água na figura 1) ocorrem entre os micro a milissegundos. A sorção não específica, com formação de uma película de superfície desordenada, é também uma reação rápida, enquanto que a cinética de sorção específica e a cristalização mineral são, em geral, consideravelmente mais lentas. Para a troca iônica a velocidade da reação depende do tipo de ligação e intercâmbio. Estes processos são os mais rápidos onde a troca apenas ocorre nas bordas dos grãos do mineral, como por exemplo, com a caulinite. A incorporação de íons nas camadas dos minerais é muito mais lenta, como por exemplo, na montmorilonite ou vermiculite, assim como a intrusão em camadas basais, como por exemplo para a illite. Os processos de dissolução e precipitação (intervalo da fase de equilíbrio na figura 1) por vezes levam apenas horas, mas podem também necessitar de vários milhares de anos. As reações redox têm semi-vidas longas, da ordem dos anos, especialmente quando faltam os catalisadores.

1.1.2 Cinética da dissolução mineral

Para as interações entre as fases sólida e líquida, devem ser distinguidos dois casos: alteração dos minerais constituintes das rochas e alteração dos minerais traço.

Para a alteração dos minerais constituintes das rochas, a cinética da solução é determinada pelo produto de solubilidade e pelo transporte nas imediações da interface sólido-água. Se a taxa de dissolução de um mineral é maior do que o transporte por difusão, a partir da interface sólido-água, resulta daí a saturação da camada limite e um decréscimo exponencial com o aumento da distância a partir da camada limite. No texto que segue este tipo de solução é referida como solução controlada pelo produto de solubilidade. Se a taxa de dissolução do mineral for menor que o transporte difusivo, não é atingida a saturação. Este processo denomina-se por solução controlada por difusão (figura 2 à direita).

O produto de solubilidade e a solução controlada por difusão podem ser distinguidos pelo fato de que para a solução controlada por difusão um aumento na mistura leva a um aumento na taxa de reação. Uma vez que esta hipótese é necessariamente verdadeira, o contrário, é mais fácil de calcular se a reação se desenvolver mais rápida, ou mais lentamente, que a difusão molecular.

Para a alteração de minerais traço a partir da matriz sólida, a dissolução ocorre seletivamente em pontos onde o mineral está exposto à superfície. Estas superfícies minerais

geralmente não são lisas, evidenciando deslocamentos (deslocamentos em espiral, em salto, em degrau) e defeitos pontuais (locais desocupados, interstícios) (figura 2 à esquerda). Os íons dissolvidos são imediatamente transportados desde a superfície até à solução, pelo que nenhum gradiente se desenvolve. Desde que a concentração total dos minerais traço na solução seja baixa, não se atinge o equilíbrio. Neste sentido, a dissolução de minerais traço é chamada de superfície controlada.

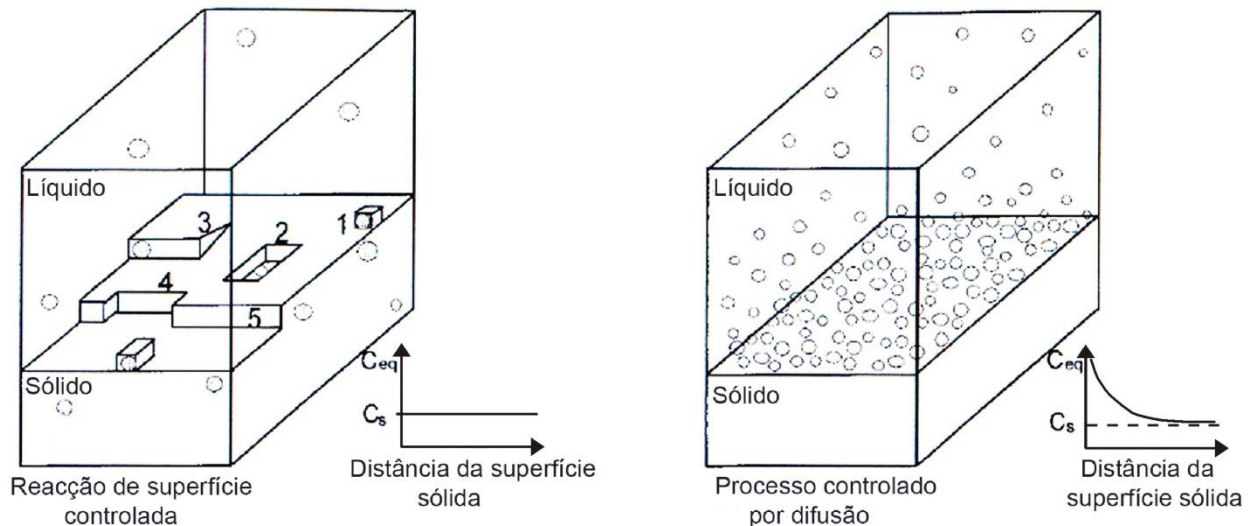


Figura 2 - Comparação entre reações de superfície controlada (esquerda; 1 = interstícios; 2 = locais desocupados; 3 = deslocamento em espiral); 4 = deslocamento em salto; 5 = deslocamento em degrau e processos controlados por difusão (direita)

1.2. Cálculo da taxa de reação

A taxa de reação pode ser determinada através de modelação geoquímica inversa, como o aumento dos produtos ou a diminuição dos reagentes, através de uma linha de fluxo ao longo do tempo. Na maioria dos casos a reação direta ($A + B \rightarrow C$) e a reação inversa, que ocorre simultaneamente ($C \rightarrow A + B$), têm diferentes taxas de reação. A cinética é a soma das duas.

$$v^+ = k^+ \prod_i (X_i)^{n_i} \quad \text{Eq. 1}$$

$$v^- = k^- \prod_i (X_i)^{n_i} \quad \text{Eq. 2}$$

$$K_{eq} = \frac{k^+}{k^-}$$

$$= \prod_i (X_i)_{eq}^{n_i}$$

Eq. 3

com: v^+ = taxa da reação direta
 k^+ = taxa constante da reação direta
 v^- = taxa da reação inversa
 k^- = taxa constante da reação inversa
 X = reagente ou produto
 n = coeficiente estequiométrico
 K_{eq} = constante de equilíbrio

Tabela 1 - Cálculo da taxa de reação, lei do tempo e semi-vida de uma reação na dependência da sua ordem

Ordem da reação	Reações químicas	Taxa de reação Lei do tempo	Tempo de semi-vida
0		$v = -K_k$ $(A) = -K_k \cdot t + (A_0)$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(A_0)}{2 \cdot K_k}$ dependente da concentração
1	$A \rightarrow B$ $A \rightarrow B + C$	$\frac{d(A)}{dt} = -K_k \cdot (A)$ $(A) = (A_0) \cdot e^{-K_k \cdot t}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_k} \cdot \ln 2$ independente da concentração
2	$A + A \rightarrow C + D$ $A + B \rightarrow C + D$	$\frac{d(A)}{dt} = -K_k \cdot (A) \cdot (B)$ $\frac{d(A)}{dt} = -K_k \cdot (A)^2$ $\frac{1}{(A)} = -K_k \cdot t + \frac{1}{A_0}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(A_0) \cdot K_k}$ dependente da concentração
3	$A + B + C \rightarrow D$	$\frac{d(A)}{dt} = -K_k \cdot (A) \cdot (B) \cdot (C)$	

A Tabela 1 mostra o cálculo da taxa de uma reação, a lei do tempo e a semi-vida, dependendo da ordem da reação. A ordem resulta do somatório dos expoentes das concentrações. O número não tem que ser necessariamente inteiro. A semi-vida determina em

quanto tempo metade dos reagentes é convertido em produtos. As constantes da taxa de reação k são 10^{12} a 10^{-11} L/s para as reações de primeira ordem e 10^{10} a 10^{-11} L/(mol*s) para as reações de segunda ordem.

1.2.1 Reações subsequentes

Geralmente os processos químicos não ocorrem apenas numa reação mas numa série de reações.



A constante de equilíbrio K_{12} deriva do princípio da reversibilidade microscópica, isto é, em equilíbrio qualquer reação e qualquer reação reversível, ocorrem à mesma taxa.

$$K_{12} = \frac{[D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1 \cdot k_2}{(-k_1) \cdot (-k_2)} \quad \text{Eq.4}$$

Para as reações subsequentes a taxa da reação total depende da reação com a taxa de reação mais baixa.

1.2.2. Reações paralelas

Para as reações que ocorrem independentemente uma da outra (reações paralelas) e que resultam no mesmo produto, a reação com a taxa de reação mais rápida determina a cinética de todo o processo.



Com $k_1 > k_2 > k_3$ a reação da Eq.5 domina primeiro. Outra reação pode tornar-se predominante, quando as condições limite se alterarem no decurso da reação como, por exemplo, a variação do valor de pH, durante a dissolução da calcite.

1.3 Factores de controlo da taxa de reação

A taxa de reação depende principalmente da concentração dos reagentes e produtos. De acordo com a teoria da colisão, colisões frequentes e conversões rápidas ocorrem em concentrações elevadas. No entanto, nem todas as colisões causam conversões, uma vez que é necessário existir uma determinada posição das moléculas, umas em relação às outras, assim como um limiar de energia. Além da concentração, pH, luz, temperatura, matéria orgânica, presença de catalisadores e superfícies ativas, as substâncias traço podem ter uma influência significativa nas taxas de reação.

A equação empírica de Arrhenius descreve a dependência da taxa de reação da temperatura.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq.8}$$

com k = velocidade constante

A = constante empírica

R = constante dos gases perfeitos (8.315 J/K mol)

T = temperatura

E_a = energia de ativação

A energia de ativação é a energia necessária para iniciar uma reação. De acordo com a teoria do estado de transição forma-se um complexo ativado instável, que tem uma energia potencial bastante elevada formada a partir da energia cinética dos reagentes e que decai num período de tempo curto. A sua energia é convertida em energia de ligação, a energia cinética do produto (figura 3).

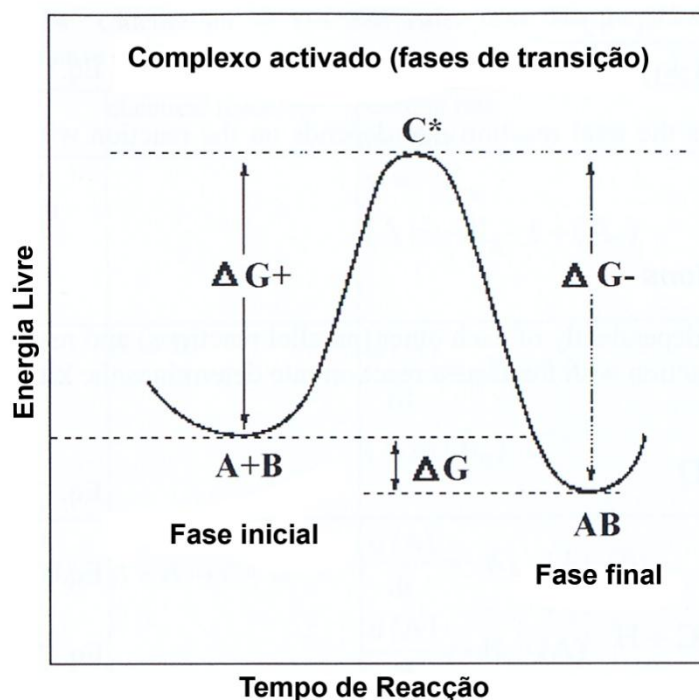


Figura 3 - Esquema das energias livres ΔG e formação de um complexo ativado C^* como um estado de transição da reação $A + B = AB$ (após Langmuir, 1997)

A Tabela 2 mostra os valores típicos da energia de activação de alguns processos químicos.

Tabela 2 - Energia de ativação de alguns processos químicos (após Langmuir, 1997)

Reacção ou processo	Variação dos valores típicos de E_a [kcal/mol]
Adsorção física	2-6
Difusão em solução	<5
Reacções em células e organismos	5-20
Solução mineral e precipitação	8-36
Solução mineral via reacção de superfície controlada	10-20
Troca iónica	>20
Troca isotópica em solução	18 a 48
Difusão da fase sólida em minerais a baixas temperaturas	20 a 120

1.4 Abordagens empíricas às reações cineticamente controladas

Uma reação cineticamente controlada pode ser descrita pela equação:

$$\frac{m_i}{d_t} = c_{ik} \cdot k_k \quad \text{Eq.9}$$

com m_i/d_t = massa convertida (mol) por unidade de tempo (s)

c_{ik} = concentração da espécie i

k_k = taxa da reação (mol/kg/s)

A taxa geral da reação cinética dos minerais é:

$$R_K = r_k \cdot \left(\frac{A_0}{V}\right) \cdot \left(\frac{m_k}{m_{0k}}\right)^n \quad \text{Eq.10}$$

com r_k = taxa de reação específica

A_0 = superfície inicial do mineral

V = massa da solução (kg água)

m_{0k} = massa mineral inicial (mol)

m_k = massa do mineral (mol) no tempo t

$(m_k/m_{0k})^n$ é um factor, que tem em consideração a mudança em A_0/V durante a dissolução. Para uma dissolução estável de superfícies e cubos, n é igual a 2/3. Frequentemente nem todos os parâmetros estão disponíveis, e portanto, são úteis as abordagens simples, tais como:

$$R_K = k_K \cdot (1 - SR)^\sigma \quad \text{Eq.11}$$

Na Eq.11 k_K é uma constante empírica e SR é a taxa de saturação (produto de actividade do ião / produto de solubilidade). Frequentemente o expoente σ é igual a 1. A vantagem desta equação simples é que é válida tanto para a sobressaturação como para a subsaturação. Com a saturação R_K vem igual a zero. R_K pode também ser expresso pelo índice de saturação [$\log(SR)$] (Appelo et al., 1984).

$$R_K = k_K \cdot \sigma \cdot SI \quad \text{Eq.12}$$

Outro exemplo é a equação de Monod, a qual contém um termo dependente da concentração:

$$R_k = r_{max} \left(\frac{c}{k_m + c} \right) \quad \text{Eq.13}$$

com r_{max} = taxa de reação máxima

k_m = concentração, à qual a taxa é 50% da taxa máxima

A taxa de Monod é bastante utilizada para a simulação da degradação da matéria orgânica (van Cappellen & Wang, 1996). Pode ser derivada da equação geral para cinéticas de primeira ordem.

$$\frac{dS_C}{dt} = -k_1 S_C \quad \text{Eq.14}$$

com: S_C = conteúdo em carbono orgânico [mol/kg solo]

k_1 = constante de decaimento para reações cinéticas de primeira ordem [1/s]

Se, por exemplo, a degradação da matéria orgânica num aquífero for considerada, os parâmetros de degradação de primeira ordem ($k_1 = 0.025/a$ para 0.3 mM O_2 e $k_1 = 5 \times 10^{-4}/a$ para $3 \text{ } \mu\text{M O}_2$) podem ser descritos pelos coeficientes $r_{max} = 1.57 \times 10^{-9}/s$ e $K_m = 294 \text{ } \mu\text{M}$ na equação de Monod, sendo o oxigénio a substância limitante. Uma estimativa similar pode ser feita considerando o nitrato a substância limitante: $k_1 = 5 \times 10^{-4}/a$ para 0.3 mM NO_3 e $k_1 = 1 \times 10^{-4}/a$ para $3 \text{ } \mu\text{M NO}_3$, o que resulta em $r_{max} = 1.67 \times 10^{-11}/s$ e $K_m = 155 \text{ } \mu\text{M}$. A equação de Monod correspondente é a seguinte:

$$R_C = 6 \cdot S_C \cdot \left(\frac{S_C}{S_{C_0}} \right) \left\{ \frac{1.57 \times 10^{-9} m_{O_2}}{2.94 \times 10^{-4} + m_{O_2}} + \frac{1.67 \times 10^{-11} m_{NO_3^-}}{1.55 \times 10^{-4} + m_{NO_3^-}} \right\} \quad \text{Eq.15}$$

Considera-se que o factor 6 aparece se a concentração S_C for convertida de mol/kg de solo para mol/kg de água intersticial. Plummer et al. (1978) encontraram as seguintes taxas para a dissolução e precipitação de carbonato:

$$r_{calcite} = K_1 \{H^+\} + K_2 \{CO_2\} + K_3 \{H_2O\} - K_4 \{Ca^{2+}\} \{HCO_3^-\} \quad \text{Eq.16}$$

As constantes K_1 , K_2 e K_3 dependem da temperatura e descrevem as seguintes reações diretas:

$$k_1 = 10^{(0.198-444.0/T_K)} \quad \text{Eq.17}$$

$$k_2 = 10^{(2.84-2177.0/T_K)} \quad \text{Eq.18}$$

se a temperatura for $\leq 25^\circ\text{C}$

$$k_3 = 10^{(-5.86-317.0/T_K)} \quad \text{Eq.19}$$

se a temperatura for $> 25^\circ\text{C}$

$$k_4 = 10^{(-1.1-1737.0/T_K)} \quad \text{Eq.20}$$

k_4 descreve a equação inversa e pode ser substituído pelo termo

$$1 - \left(\frac{IAP}{K_{calcite}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq.21}$$

onde IAP é o produto de actividade iónica e $K_{calcite}$ é o produto de solubilidade da calcite.

2. Transporte reativo de massa

2.1 Introdução

Até aqui as interações químicas foram descritas sem quaisquer considerações sobre os processos de transporte no sistema aquoso. Os modelos para transporte de massa reativo combinam estas interações químicas com o transporte convectivo e dispersivo, de modo que consigam modelar a distribuição espacial juntamente com o comportamento químico. Um requisito necessário para cada modelo de transporte é um modelo de fluxo tão exato quanto possível.

2.2 Modelos de fluxo

Os modelos de fluxo mostram um campo de potencial, ou de velocidade, que resultam do fluxo das águas subterrâneas, fluxos não saturados, ou no solo. Estes campos potenciais descrevem adequadamente o processo de fluxo juntamente com a ajuda de outras condições limite, tais como o volume dos poros, dispersividade, etc., com o objectivo de determinar o comportamento durante o transporte (Tabela 3).

Tabela 3 - Descrição dos processos de transporte, homogéneo e laminar, de uma massa C na zona saturada e não saturada (sem dispersão nem difusão)

	Zona saturada	Zona não saturada/solo
Capacidade efetiva	Capacidade hidráulica (capacidade gravitacional e de pressão)	Capacidade da matriz (capacidade gravitacional e de capilaridade)
Equação do modelo	DARCY $\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial h}{\partial l} \cdot \frac{c}{\partial z}$	RICHARDS $\frac{\partial c}{\partial t} = \left(K (P_k) \frac{\partial P_m}{\partial z} \right) \cdot \frac{c}{\partial z}$
Permeabilidade K	constante	Função da capacidade da matriz P_m

2.3 Modelos de transporte

2.3.1 Definição

A descrição do transporte está intimamente relacionada com os termos convecção, difusão, dispersão e retardamento, assim como com decomposição. Primeiro, assume-se que não há interações entre as espécies dissolvidas na água e na fase sólida, através da qual a água flui. Além disso, assume-se que a água é a única fase fluida. O fluxo multifase água-ar, água-fase da matéria orgânica (por exemplo óleo ou DNAPL) ou água-gás não é considerado aqui.

Convecção (também conhecida por advecção) é o vector que resulta das equações de DARCY ou de RICHARDS. Descreve a velocidade do fluxo ou a distância do fluxo num certo período de tempo t. Geralmente, a convecção tem maior influência no transporte de massa. A magnitude e direção do transporte convectivo são controladas por:

- disposição do campo do fluxo
- distribuição das permeabilidades hidráulicas dentro do campo de fluxo
- disposição da massa de água ou da superfície potenciométrica
- ocorrência de fontes ou sumidouros

Os gradientes da concentração são nivelados por difusão através de movimentos moleculares. O vector da difusão é geralmente muito menor do que o vector de convecção na água subterrânea. Com o aumento da velocidade do fluxo a difusão pode ser negligenciada. Nos sedimentos, onde o valor de k_f é muito baixo, e conseqüentemente a proporção convectiva é muito pequena ou pode mesmo convergir para zero (por exemplo para as argilas), a difusão pode tornar-se o factor controlador do transporte de massa.

O terceiro termo no transporte de massa é a dispersão. A dispersão descreve o fluxo de massa, que resulta das variações de velocidade devidas à geometria e estrutura do sistema rochoso. A partir desta definição, conclui-se que quanto mais pequeno o vector de convecção menor é o efeito da dispersão. Por outro lado, um efeito crescente de dispersão ocorre com o aumento da velocidade do fluxo. Conseqüentemente a descrição matemática da distribuição das espécies é uma sobreposição da convecção, difusão e dispersão.

Todos os fenómenos que impedem as espécies de se espalharem com a velocidade da água no solo, ou nas águas subterrâneas, são denominados de retardamento. A retardamento é possível sem qualquer decréscimo de massa. Frequentemente, porém, a retardamento combina-se com a degradação. Esta “degradação” da concentração das espécies pode ocorrer através do decaimento radioativo de um radionuclídeo, ou da degradação biológica duma substância orgânica. Também a sorção e troca catiónica podem ser incluídas nesta definição de “degradação”, porque o elemento considerado é inteira, ou parcialmente, removido da fase aquosa.

A Figura 4 mostra uma ilustração simplificada do fenómeno descrito para um caso unidimensional.

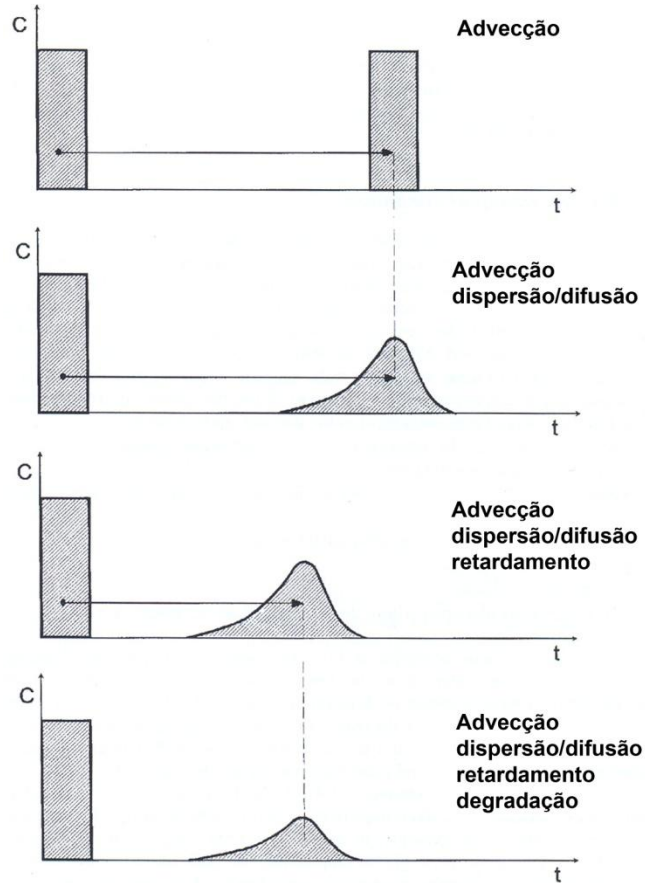


Figura 4 - Convecção, dispersão/difusão, retardamento e degradação duma espécie (input de um único pico) versus o tempo ao longo duma linha de fluxo

2.3.2 Condições de transporte ideais

O transporte das águas subterrâneas que inclui reações químicas simples pode ser descrito pela seguinte reação de uma forma unidimensional:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + D_t \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - v \frac{C_i}{\partial z} + C_{SS} \quad \text{Eq.22}$$

dispersão difusão advecção Fontes/sumidouros

com C_i = concentração das espécies i dissolvidas na água [mol/L]

t = tempo [s]

D_l = coeficiente de dispersão longitudinal [m²/S]

D_t = coeficiente de dispersão transversal [m²/S]

D = coeficiente de difusão [m²/s]

z = coordenada espacial [m]

v = velocidade do fluxo [m/s]

C_{SS} = concentração das espécies (fonte ou sumidouro)

Assumindo algumas simplificações, podem inferir-se soluções analíticas para a equação de transporte, a partir de argumentos por analogia com as equações básicas da condução de calor e difusão (por exemplo, Lau et al., 1959; Sauty, 1980; Kinzelbach, 1983 e Kinzelbach, 1987).

2.3.3 Condições de transporte reais

Convecção, difusão e dispersão apenas descrevem parte dos processos que ocorrem durante o transporte. Apenas o transporte de espécies que não reagem com a fase sólida, líquida, ou gasosa, (marcadores ideais), pode ser descrita adequadamente pela equação de transporte simplificada (Eq.22). O trítio, assim como o cloreto e o brometo podem ser designados como traçadores ideais nesse sentido. O seu transporte pode ser modelado pela equação do transporte geral desde que não haja modelação de aquíferos com porosidade dupla. Quase todas as espécies presentes na água, de algum modo, reagem com outras espécies, ou com uma fase sólida. Estas reações podem ser subdivididas nos seguintes grupos, alguns dos quais foram já considerados na Série Didáctica, Ciências Aplicadas nº392 (Costa e Ávila, 2010):

- Reações entre a fase aquosa e gasosa (capítulo 1.1.3)
- Processos de dissolução e precipitação (capítulo 1.1.4.1)
- Sorção e dessorção de espécies na água na fase sólida (capítulo 1.1.4.2)
- Troca iónica e catiónica (capítulo 1.1.4.2.2)
- Formação de colóides
- Sorção em colóides
- Reações homogéneas dentro da fase aquosa (capítulo 1.1.5)

Todas as reações químicas compreendem pelo menos duas espécies. Para modelos de processos de transporte em águas subterrâneas, ou na zona não saturada, as reações são frequentemente simplificadas através de um conceito básico de sorção ou dessorção. Por isso, apenas uma espécie é considerada, e o seu aumento ou diminuição é calculado utilizando um valor K_s ou K_d . O valor de K_d permite a transformação num factor de retardamento, que é

introduzido como um termo de correção na equação geral de transporte de massa (capítulo 1.1.4.2.3).

Como já foi explicado no capítulo 1.1.4.2.3, o conceito de K_d deve ser rejeitado na maioria dos casos, devido ao excesso de simplificação e à sua baixa adequação para aplicação em sistemas naturais. Por exemplo, na degradação apenas a substância degradante é considerada. Este conceito pode ser aplicado para o decaimento radioativo, no entanto se a decomposição da matéria orgânica for considerada, é crucial considerar os produtos da decomposição que se formam (metabólitos) e que têm um papel importante no seu próprio transporte.

Para a zona saturada e não saturada, a equação geral do transporte pode ser estendida como se segue, descrevendo processos de troca com os sedimentos, assim como interações com a fase gasosa e dentro da fase aquosa.

$$\frac{1}{\partial t} \partial \left(C_i + \left(S_i \frac{d}{n} \right) + \frac{G_i}{n} \right) = D_l \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - v \frac{C_i}{\partial z} \quad \text{Eq.23}$$

- com v = velocidade nos poros [m/s]
 C_i = concentração das espécies i [mol/L]
 S_i = concentração das espécies i / na fase sólida [mol/g]
 n = porosidade
 d = densidade [g/L]
 G_i = concentração das espécies i na fase gasosa [mol/L]
 D_l = coeficiente de dispersão longitudinal [m²/s]
 D = coeficiente de difusão [m²/s]
 Z = coordenada espacial [m]
 t = tempo [s]

2.3.3.1 Troca em aquíferos com dupla porosidade

As trocas difusivas entre água móvel e imóvel podem ser expressas matematicamente como um processo de mistura entre duas zonas: uma zona contendo água estagnada é misturada com uma zona “móvel”, onde a água flui. A troca difusiva pode ser descrita pela cinética de primeira ordem.

$$\frac{\partial M_{im}}{\partial t} = \theta_{im} \cdot R_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad \text{Eq.24}$$

O índice “m” refere-se a móvel e o índice “im” a imóvel; M_{im} é o número de moles de uma espécie na zona imóvel e R_{im} o factor de retardamento da zona imóvel; c_m e c_{im} são as concentrações em mol/kg na fase móvel e imóvel respectivamente. O símbolo α representa um factor de troca (1/s). O factor de retardamento $R = 1+(dq/dc)$ é determinado através de reações químicas. A forma integrada da Eq.24 é:

$$c_{im} = \beta \cdot f \cdot c_{m0} + (1 - \beta \cdot f)c_{im0} \quad \text{Eq.25}$$

$$\text{com } \beta = \frac{R_m \theta_m}{R_m \theta_m + R_{im} \theta_{im}}$$

$$f = 1 - \exp\left(\frac{\alpha t}{\beta \theta_{im} R_{im}}\right)$$

sendo c_{m0} e c_{im0} as concentrações iniciais, e θ_m e θ_{im} as porosidades saturadas das zonas móveis e imóveis, respectivamente. R_m é o factor de retardamento da zona móvel. A partir destes o factor de mistura $mixf_{im}$ pode ser definido, e é uma constante para o tempo t.

$$mixf_{im} = \beta \cdot f \quad \text{Eq.26}$$

Se este factor for introduzido na Eq.25, o resultado será:

$$c_{im} = mixf_{im} \cdot c_{m0} + (1 - mixf_{im})c_{im0} \quad \text{Eq.27}$$

De forma análoga, para a concentração móvel vem:

$$c_m = (1 - mixf_m)c_{m0} + mixf_m \cdot c_{im0} \quad \text{Eq.28}$$

O factor de troca α é, de acordo com van Genuchten (1985), dependente da geometria da zona estagnada. Para uma esfera, a relação é:

$$\alpha = \frac{D_e \theta_{im}}{(a f_{s \rightarrow 1})^2} \quad \text{Eq.29}$$

com D_e = coeficiente de difusão na esfera (m^2/s)

a = raio da esfera (m)

f_{s1} = forma da zona estagnada (Tabela 4)

Tabela 4 - Factores de forma para a troca difusiva de primeira ordem entre água móvel e imóvel (Parkhurst e Appelo, 1999)

Forma da região estagnada	Dimensões (x,y,z) ou 2 r,z	Equivalent e à primeira ordem $f_{s \rightarrow 1}$	Comentários
Esfera	2a	0.21	2a = diâmetro
Camada plana	2a, ∞ , ∞	0.533	2a = espessura
Prisma rectangular	2a, 2a, ∞	0.312	Rectângulo
	2a, 2a, 16a	0.298	
	2a, 2a, 8a	0.285	
	2a, 2a, 6a	0.277	
	2a, 2a, 4a	0.261	
	2a, 2a, 3a	0.246	
	2a, 2a, 2a	0.22	
	2a, 2a, 4a /3	0.187	
	2a, 2a, a	0.162	
	2a, 2a, 2a /3	0.126	
	2a, 2a, 2a /4	0.103	
	2a, 2a, 2a /6	0.0748	
	2a, 2a, 2a /8	0.0586	
Sólido cilíndrico	2a, ∞	0.302	2a = diâmetro
	2a, 16a	0.298	
	2a, 8a	0.277	
	2a, 6a	0.27	
	2a, 4a	0.255	
	2a, 3a	0.241	
	2a, 2a	0.216	
	2a, 4a /3	0.185	
	2a, a	0.161	
	2a, 2a /3	0.126	
	2a, 2a /4	0.103	
	2a, 2a /6	0.0747	
	2a, 2a /8	0.0585	
Parede do tubo (que rodeia o poro móvel)	2r _i , 2r ₀		2r _i = diâmetro do poro
	2a, 4a	0.657	2r ₀ = diâmetro exterior do tubo
	2a, 10a	0.838	Espessura da parede (r ₀ - r _i) = a (Gl.99)
	2a, 20a	0.976	
	2a, 40a	1.11	
	2a, 100a	1.28	
	2a, 200a	1.4	
	2a, 400a	1.51	

2.3.4 Métodos numéricos de modelos de transporte

Os métodos numéricos para resolver a equação de transporte podem ser subdivididos em dois grupos:

- Solução da equação de transporte incluindo as reações químicas (resolução de um sistema de equações para cada espécie a ser dissolvida)
- Métodos acoplados (modelo de transporte acoplado com um código hidrogeoquímico)

Para os modelos acoplados, a resolução da equação de transporte pode ser feita através do método das diferenças finitas (e volumes finitos) e do método dos elementos finitos. Os algoritmos baseados no princípio do trajecto das partículas (ou rota aleatória), como por exemplo o método das características (MOC – “Method Of Characteristics”), têm a vantagem de não serem propensos a dispersão numérica (ver 1.3.3.4.1 em Costa e Ávila, 2010).

2.3.4.1 Método das diferenças finitas/elementos finitos

Para o método das diferenças finitas a área é discretizada por células rectangulares. A distância entre os nós vizinhos pode diferir. Os nós estão, geralmente, localizados no centro de gravidade de cada célula e apresentam a concentração média da célula. O transporte de massa é simulado pela modelação das reações químicas para cada nó, em intervalos de tempo discretos. O transporte de massa convectivo, difusivo e dispersivo é calculado ao longo dos quatro lados de cada célula, isto é, considerando as médias ponderadas das concentrações das células vizinhas. A razão entre o fluxo de massa convectiva e dispersiva é chamada de número Grid-Peclet P_e (Eq.30).

$$P_e = \frac{|v| \cdot L}{D} \quad \text{Eq.30}$$

com D = dispersividade

L = comprimento da célula

$$e \quad |v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad \text{Eq.31}$$

Tanto a discretização espacial como a escolha do tipo de diferenças (i.e, diferenças de elevação, diferenças centrais) têm uma forte influência no resultado. Esta imprecisão causada pela aplicação de diferentes métodos é assumida como “dispersão numérica”.

A dispersão numérica pode ser eliminada através de uma discretização de alta resolução. O número de Grid-Peclet ajuda à definição do tamanho da célula, Pinder e Gray (1977) recomendam que P_e seja ≤ 2 . A discretização de alta resolução, no entanto, leva a cálculos de computador demasiado longos e consumidores de tempo. Adicionalmente, a estabilidade do método numérico de diferenças finitas é influenciada pela discretização do tempo. O número Courant (Eq.32) é um critério, de modo que o transporte seja calculado dentro de, pelo menos, um intervalo de tempo por célula.

$$Co = \left| v \frac{dt}{L} \right| < 1 \quad \text{Eq.32}$$

Métodos que aplicam diferenças reversíveis no tempo são chamados implícitos. Geralmente, estes métodos implícitos como, por exemplo, o método Crank-Nicholson, evidenciam estabilidade numérica elevada. Por outro lado, há métodos explícitos e métodos com algoritmos de soluções iterativas. Apesar da forte atenuação (dispersão numérica) há outro problema com o método das diferenças finitas, e que é a oscilação.

Com o método dos elementos finitos a discretização é mais flexível, apesar de, com o método de diferenças finitas, a dispersão numérica e os efeitos de oscilação poderem ocorrer (figura 5).

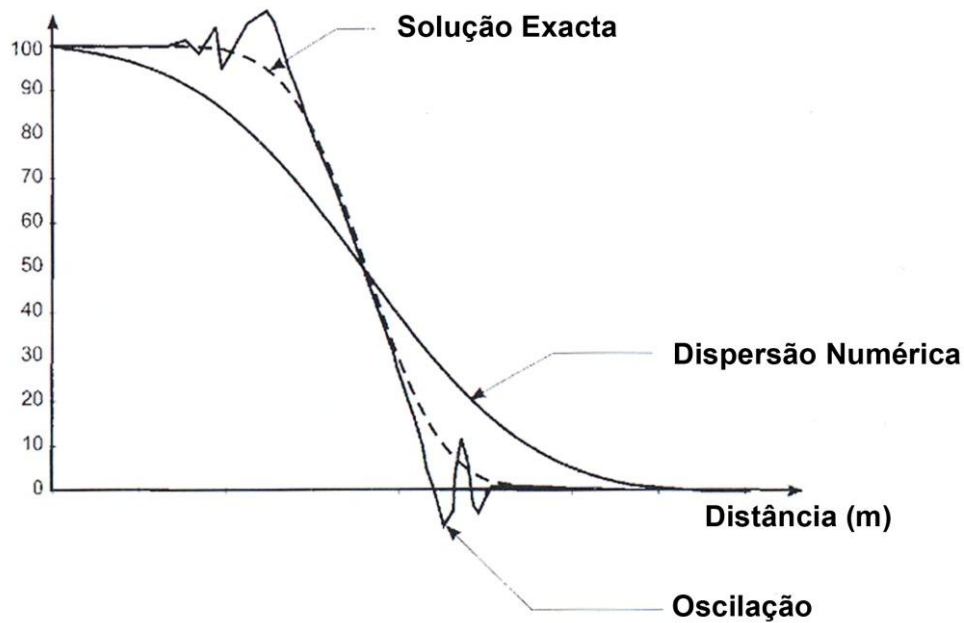


Figura 5 - Dispersão numérica e efeitos de oscilação para a solução numérica da equação de transporte (após Kovarik, 2000).

2.3.4.2 Métodos acoplados

Em física, o método da rota aleatória foi utilizado durante décadas para perceber e modelar os processos de difusão. Prickett *et al.* (1981) desenvolveram um modelo simples para transporte de água subterrânea de modo a calcular a migração da contaminação. Uma vantagem essencial dos métodos de rota aleatória e trajecto de partículas, é que eles estão livres de dispersão numérica e de oscilações (Abbot, 1966).

Para o método das características (MOC), o termo convectivo é tratado separadamente a partir do termo de transporte dispersivo, estabelecendo um sistema de coordenadas separadas ao longo do vetor de convecção, para resolver o problema da dispersão. Na maioria dos programas de modelação, a convecção é uma aproximação com partículas discretas. Um certo número de partículas com concentrações definidas é utilizado e movido ao longo do campo de velocidade (Konikow e Bredehoeft, 1978).

Modelos particularmente sofisticados lidam com o transporte de massa reactivo, incluindo a descrição precisa do transporte convectivo e dispersivo das espécies, bem como com a modelação de interações das espécies na água com as fases sólidas e gasosas.

Modelos de transporte reactivo acoplados fazem, como primeiro passo, a modelação do fluxo em separado. Após isso, um método de características modificado (MMOC) é utilizado com base no fluxo de campo calculado. As partículas apresentam uma análise de água

completa, ou um volume de água discreto com certas propriedades químicas. Estas partículas, ou volumes de água, movem-se a cada passo temporal e utilizando um código de modelação (por exemplo PHREEQC, MINTEQA2), as interações das partículas com o seu ambiente (isto é, rochas e fases gasosas) e umas com as outras, são calculadas. Os resultados desta modelação termodinâmica são subseqüentemente transferidos de volta para as partículas, antes que estas sejam “movidas” um passo à frente no tempo. Alguns exemplos de tais modelos são TREAC, MINTRAN e PHAST.

Uma aplicação extremamente simples das abordagens descritas foi implementada no programa PHREEQC. O transporte de massa reactivo pode ser modelado para casos unidimensionais a taxas de fluxo constantes considerando difusão e dispersão.

Tendo em consideração um elevado número de reações químicas possíveis para o transporte de massa reactivo, tal como o que foi feito para os modelos acoplados, os tempos de computação resultam, principalmente, dos cálculos dentro do código termodinâmico. Os segundos e terceiros modelos levam facilmente a tempos de computação demasiado longos. Uma vez que, frequentemente, falta informação sobre a heterogeneidade química dos aquíferos, o cálculo de um modelo 1d é geralmente preferível.

No entanto, há uma grande desvantagem dos modelos unidimensionais: eles não tomam em consideração a diluição devida à dispersão transversal. Conseqüentemente uma massa M , que não está susceptível às reações químicas, ocorre “desfocada” num ponto x a jusante de x_0 (o local de input de M) devido à dispersão longitudinal. A dispersão leva a uma concentração máxima menor, contudo a massa integral é igual à massa adicionada em x_0 . Assim, o impulso de massa mantém-se constante ao longo de qualquer distância unidimensional simulada.

Na realidade, contudo, a dispersão transversal D_t provoca troca de massa nas direções y e z , levando à diluição. Esta diluição é função de D_t e da velocidade do fluxo v . Se D_t e v forem constantes dentro do campo de fluxo, então a diluição resultante pode ser descrita por uma função linear, ou por um factor constante. O valor para este factor pode ser determinado usando um modelo 3d conservativo, tendo em consideração, em particular, a espessura do aquífero. Se, por exemplo, num modelo conservativo de traçadores, a concentração do contaminante decrescer 50% ao longo de uma certa distância através da dispersão, segue-se que utilizando um modelo 1d de transporte de massa reactivo, metade da água dentro da coluna tem de ser substituída por água subterrânea não contaminada.

EXERCÍCIOS DE APLICAÇÃO

Os exercícios de aplicação apresentados foram retirados do livro “Geochemistry, groundwater and pollution” de Appelo e Postma (2005).

Exercício 1: Cinética da Oxidação do Fe(II)

1.1. Taxa de oxidação do Fe(II)

Qual é a taxa de oxidação do Fe^{2+} se $m_{Fe^{2+}} = 1\text{ mM}$ e $P_{O_2} = 0.2\text{ atm}$, para valores de pH = 5 e pH = 7?

Para a oxidação do Fe^{2+} em solução aquosa a 20°C e 1 atm , a seguinte taxa de reação foi descrita por Stumm e Morgan (1996):

$$\text{Taxa} = -\frac{dm_{Fe^{2+}}}{dt} = k \cdot m_{Fe^{2+}} \cdot [OH^-]^2 \cdot P_{O_2}$$

Onde $k = 8 \times 10^{13}/\text{min}/\text{atm}$.

Assim, a equação da taxa é formulada como o decréscimo em $m_{Fe^{2+}}$ e é de primeira ordem para $m_{Fe^{2+}}$ e P_{O_2} e de segunda ordem para $[OH^-]$.

Resposta:

Para pH = 5; $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = 10^{-9}$

$$\begin{aligned} -\frac{dm_{Fe^{2+}}}{dt} &= k \cdot m_{Fe^{2+}} \cdot [OH^-]^2 \cdot P_{O_2} = 8 \times 10^{13} \times 10^{-3} \times (10^{-9})^2 \times 0.2 \\ &= 1.6 \times 10^{-8} (\text{mol/L})/\text{min} = 0.001 \text{ mmol/L/hora} \end{aligned}$$

pH = 7; $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = 10^{-7}$

$$\begin{aligned} -\frac{dm_{Fe^{2+}}}{dt} &= k \cdot m_{Fe^{2+}} \cdot [OH^-]^2 \cdot P_{O_2} = 8 \times 10^{13} \times 10^{-3} \times (10^{-7})^2 \times 0.2 \\ &= 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L/min} = 9.4 \text{ mmol/L/hora} \end{aligned}$$

Nota: reparar na grande diferença das taxas de oxidação do ferro a pH 5 e 7, devido à dependência de segunda ordem do $[OH^-]$.

Quanto mais elevado for o pH da solução aquosa maior será a taxa de oxidação.

1.2. Cálculo do tempo necessário para reduzir a concentração de Fe (II) em solução, de 1.0 para 0.5 mmol/L

O tempo necessário para atingir uma dada concentração em solução é obtido integrando a equação da taxa; isto é possível, para a taxa de oxidação do Fe^{2+} (exercício 1.1), quando o pH e a P_{O_2} se mantêm constantes.

Resposta:

De acordo com o resultado obtido na exercício 1.1 e considerando o valor de $\text{pH} = 5$ e a $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$, vem que :

$$\text{Taxa} = -\frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = 8 \times 10^{13} \times (10^{-9})^2 \times 0.2 \times m_{\text{Fe}^{2+}} = 1.6 \times 10^{-5} m_{\text{Fe}^{2+}}$$

Integrando desde $m_{\text{Fe}^{2+}} = 1\text{mM}$ a $t = 0$, até $m_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5 \text{ mM}$ a $t = t_{1/2}$:

$$\int_{1e-3}^{0.5e-3} \frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{m_{\text{Fe}^{2+}}} = -1.6 \times 10^{-5} \int_0^{t_{1/2}} dt$$

O que dá $\ln(0.5 \times 10^{-3}/10^{-3}) = -1.6 \times 10^{-5} \times (t_{1/2} - 0)$

então, $t_{1/2} = \ln(1/2) / -1.6 \times 10^{-5} = 43321 \text{ s}$ ou seja **12horas**

1.3. Cálculo do tempo necessário para reduzir a concentração de Fe (II) em solução de 0.5 para 0.25 mmol/L

Resposta:

De acordo com o resultado obtido no exercício 1.2. a taxa de oxidação numa solução a $\text{pH} = 5$ e a $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ é igual a $1.6 \times 10^{-5} m_{\text{Fe}^{2+}}$

Integrando desde $m_{\text{Fe}^{2+}} = 0.5\text{mM}$ a $t = 0$, até $m_{\text{Fe}^{2+}} = 0.25 \text{ mM}$ a $t = t_{1/2}$:

$$\int_{0.5e-3}^{0.25e-3} \frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{m_{\text{Fe}^{2+}}} = -1.6 \times 10^{-5} \int_0^{t_{1/2}} dt$$

O que dá $\ln(0.25 \times 10^{-3}/0.5 \times 10^{-3}) = -1.6 \times 10^{-5} \times (t_{1/2} - 0)$
então, $t_{1/2} = \ln(1/2) / -1.6 \times 10^{-5} = 43321 \text{ s}$ ou seja **12horas**

Note-se que o tempo gasto para reduzir a metade a concentração de Fe^{2+} nos exercícios 1.2 e 1.3 é igual.

Em equações de primeira ordem o tempo necessário para reduzir a metade a concentração do reagente (conhecido como semi-vida da reacção) é independente da concentração inicial.

Exercício 2: Cálculo do tempo necessário para a oxidação total da pirite presente numa pilha de minério

Quantos anos demora a esgotar toda a pirite presente numa pilha de minério em que por dia entram, por difusão, 0.1 m^3 de oxigénio?

Nota: Assume-se que este oxigénio é completamente consumido na oxidação da pirite durante um dia.

Dados:

- Um valor médio de 0.1 mm de água da chuva infiltra-se diariamente através da superfície da pilha.
- A água da chuva tem um pH de 5.3, a temperatura de 12°C e está em equilíbrio com a pressão parcial do CO_2 e O_2 da atmosfera.
- A pilha ocupa uma área de $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$, tem uma altura de 10 m e uma concentração em pirite de $2 \text{ Vol}\%$ ($\rho_{\text{pir}} = 5.1 \text{ t/m}^3$).
- 1.347 mmol de pirite dissolve-se por dia e por litro (valor obtido com o programa PHREEQC) o que equivale a 1.347 mol por 1000 L .

Resposta:

Uma vez que se admite que o oxigénio é completamente consumido, a cinética da reação será exclusivamente determinada pela taxa de difusão do oxigénio na pilha.

Com uma taxa de infiltração diária de 0.1 mm ($= 0.1 \text{ L/m}^2$), infiltram-se por dia na superfície da escombreira ($100 \text{ m} \times 100 \text{ m} = 10\,000 \text{ m}^2$) 1000 litros de água da chuva.

O volume de $0.1 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ ($= 100$ litros de O_2) entra diariamente na pilha por difusão.

Visto que uma mole de gás é igual a 22.4 L à pressão atmosférica, 100 litros igualam $(100/22.4) = 4.463 \text{ mol}$ de O_2 .

Sabendo que se dissolvem 1.347 mol/dia (valor obtido por modelação com o programa PHREEQC) de pirite e que a pilha ocupa um volume de:

$$100 \times 100 \times 10 = 100\,000 \text{ m}^3$$

e considerando uma concentração de pirite de $2 \text{ Vol}\%$ e uma densidade de 5.1 t/m^3 , obtém-se uma quantidade de:

10 200 t ou

$10\,200\,000\,000\text{ g}/119.8\text{ g/mol} = 85\,141\,903\text{ mol}$

vem que:

$85\,141\,903\text{ mol}/1.347\text{ mol/dia} = 63\,208\,539\text{ dias ou}$

173 174 anos até a pirite se dissolver completamente.

Exercício 3: Dissolução de hidroxiapatite: processo controlado por transporte difusivo ou por reação de superfície controlada?

Christoffersen e Christoffersen (1979) estudaram a cinética de dissolução da hidroxiapatite (HAP) usando suspensões de cristais finos ($< 5\mu\text{m}$). A taxa de dissolução total é expressa como:

$R = - dn/dt$ onde n é a quantidade de HAP não dissolvida. Para difusão em estado de equilíbrio, através de uma esfera circunscrevendo o cristal, podemos utilizar a equação:

$$R = 4\pi D_{app} N r^2 (c_{eq} - c)$$

Em que D_{app} é o coeficiente de difusão aparente, N é o número de cristais, r é o raio dos cristais, c_{eq} é a concentração no equilíbrio e c é a concentração na solução total.

Substituindo os valores medidos de R , N , r , c_{eq} e c , obtem-se o valor de $D_{app} \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A dissolução de hidroxiapatite é um processo controlado por transporte difusivo ou por reação de superfície controlada?

Resposta:

Os coeficientes de difusão em soluções aquosas são da ordem dos $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Dado que o valor do coeficiente de difusão da HAP é 4 ordens de grandeza menor podemos concluir que a dissolução da HAP é muito mais lenta do que o previsto por difusão molecular. Por isso, trata-se de uma reação de superfície controlada.

Nota: a dissolução dos minerais pouco solúveis (ex: minerais silicatados tais como feldspatos, piroxenas e anfíbolos) é geralmente controlada por processos de superfície, enquanto que a dissolução dos minerais solúveis (ex: minerais carbonatados e a maioria dos sais) é predominantemente controlada por processos de transporte difusivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, M.B.** (1966). *An introduction to the method of characteristics*. American Elsevier, New York.
- APPELO, C.A.J., & POSTMA, D.** (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd Edition. Balkema, Rotterdam, 649 pp.
- APPELO, C.A.J., & POSTMA, D.** (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- APPELO, C.A.J., BEEKMAN, H.E., & OOSTERBAAN, A.W.A.** (1984). Hydrochemistry of springs from dolomite reefs in the southern Alps of Northern Italy: International Association of Hydrology. *Scientific Publication* 150: pp 125-138.
- CHRISTOFFERSEN, J., & CHRISTOFFERSEN, M.R.** (1979). Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. *J. Crystal Growth* 47, 671-679.
- COSTA, M.R., & ÁVILA, P.F.** (2010). *Geoquímica das águas subterrâneas. Parte I: Reações de equilíbrio: conceitos teóricos e exercícios de aplicação*. Vila Real: UTAD, 2010 – (Série Didáctica. Ciências Aplicadas, 392). Apontamentos para a Unidade Curricular de Geoquímica Ambiental – Módulo de Hidrogeoquímica, 74pp, ISBN: 978-972-669-954-5.
- DREVER, J.I.** (1997). *The Geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments*. 3rd edition. Prentice Hall, New Jersey.
- KINZELBACH, W.** (1983). *Analytische Lösungen der Schadstofftransportgleichung und ihre Anwendung auf Schadensfälle mit flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen*. Mitt. Inst. f. Wasserbau, Uni Stuttgart 54: pp 115-200.
- KINZELBACH, W.** (1987). *Numerische Methoden zur Modellierung des Transportes von Schadstoffen im Grundwasser*. Oldenbourg Verlag, München-Wien.
- KONIKOW, L.F., & BREDEHOEFT, J.D.** (1978). *Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in groundwater*. Techniques of Water-Resource Investigations, TWI 7-C2, U S Geol. Survey. Washington D C.
- KOVARIK, K.** (2000). *Numerical models in groundwater pollution*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- LANGMUIR, D.** (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- LAU, L.K., KAUFMAN, W.J., & TODD, D.K.** (1959). *Dispersion of a water tracer in radial laminar flow through homogenous porous media*. Hydraulic Lab., University of California; Berkeley.

- PARKHURST, D.L., & APPELO, C.A.J.** (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U S Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259: pp 312.
- PINDER, G.F., & GRAY, W.G.** (1977). *Finite element simulation in surface and subsurface hydrology*. Academic Press, New York.
- PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., & PARKHURST, DL** (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂ -water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Science*, 278: pp 179-216.
- PRICKET, T.A., NAYMIK, T.G., & LONNQUIST, C.G.** (1981). A “random walk” solute transport model for selected groundwater quality evaluations. Illinois State Water Survey Bulletin, 65 References 219.
- SAUTY, J.P.** (1980). *An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers*. Water Resources. Res. 16, 1: pp 145-158.
- STUMM, W., & MORGAN, J.J.** (1996). *Aquatic Chemistry*. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- VAN CAPPELLEN, P., & WANG, Y.** (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments. *American Journal of Science*, 296: pp 197-243.
- VAN GENUCHTEN, MTh** (1985). A general approach for modeling solute transport in structured soils. *IAH Memoirs*, 17: pp 513-526.