

SIMONE CRISTINA DE JESUS

**DIFUSÃO DE ZINCO EM CAMADA COMPACTADA DE SOLO RESIDUAL DE
GNAISSE**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil,
para obtenção do título de "Magister
Scientiae".

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2004**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

J58d
2004

Jesus, Simone Cristina de, 1977-

Difusão de zinco em camada compacta de solo residual
de gnaïsse / Simone Cristina de Jesus. – Viçosa : UFV,
2004.

xiii, 75 f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice

Orientador: Izabel Christina Duarte Azevedo
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 68-72

1. Processos de transporte no solo. 2. Solos - Poluição.
3. Solos - Compactação. 4. Metais pesados. 5. Aterro
sanitário - Visconde do Rio Branco (MG). I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 624.15136

SIMONE CRISTINA DE JESUS

**DIFUSÃO DE ZINCO EM CAMADA COMPACTADA DE SOLO RESIDUAL DE
GNAISSE**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil,
para obtenção do título de “Magister
Scientiae”.

APROVADA – 20 de agosto de 2004.

Prof. Roberto F. Azevedo
Conselheiro

Prof. Antonio Teixeira de Matos.
Conselheiro

Prof. Maurício Paulo Ferreira
Fontes

Prof. Adilson do Lago Leite

Prof^a. Izabel Christina Duarte Azevedo
Orientadora

*Dedico este trabalho à minha filha Luana e a Luís Cláudio
pelo amor incondicional e estímulo constante.*

*Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um
pode começar agora e fazer um novo fim.*

Chico Xavier

A Deus, que em todos os momentos de minha vida está presente, guiando-me com sua luz divina.

A toda a minha família, especialmente minha filha, meu marido Luís Cláudio e meus avós Osvaldino e Terezinha, pelo incentivo constante, o amor, o carinho, o sorriso amigo diante dos obstáculos e a compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu tio Cici, que de alguma forma se faz vivo e presente.

A minha orientadora Izabel Christina d'Almeida Duarte de Azevedo, mais que orientadora de pós-graduação, uma amiga que soube me auxiliar nos momentos de maior dificuldade. Agradeço a preocupação, a atenção, a paciência, a dedicação, a confiança depositada, presteza, o especial carinho e a boa vontade na realização deste trabalho.

Ao meu conselheiro Prof. Roberto Francisco de Azevedo, pelo estímulo, pela paciência, preocupação, colaboração, competência profissional e grande amizade desde o início.

Ao meu conselheiro Prof. Antônio Teixeira de Matos e ao Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes, que em todos os encontros mostraram-me cordialidade, sempre acolhedores e incentivadores.

Aos professores do curso de Mestrado em Geotecnia, pela dedicação e por todo o conhecimento passado.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Mecânica dos Solos DEC - UFV, em especial, Júlio Carlos dos Santos, o Julinho. E aos funcionários do Departamento de Solos - UFV, José Francisco e Carlinhos.

À secretária da pós-graduação, Cristina, pelos conselhos, pela preocupação, carinho e amizade.

Ao funcionário Chiquito, pela competência.

À Rejane, pela amizade e o apoio incondicional em todos os momentos.

Ao bolsista de iniciação Científica, Lucas, pela ajuda importantíssima neste trabalho.

À comadre Thatiana Lelis, uma grande amiga sempre disponível e querida, que muito contribuiu para meu desenvolvimento profissional.

Aos meus colegas, pelo companheirismo, amizade e oportunidade de convivência, em especial, Gersonito, Tiago e José Maurício pelo valioso auxílio e troca de idéias.

Aos meus amigos que me deram tanto carinho, incentivos e esperanças.

À Universidade Federal de Viçosa, através do Departamento de Engenharia Civil,
pela oportunidade de realizar meu curso de Mestrado.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido através de Bolsa.

Simone Cristina de Jesus, filha de Maria Terezinha de Jesus, nasceu em 22 de março 1977, na cidade de Visconde do Rio Branco - MG.

Em maio de 2002, graduou-se em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

Em abril de 2002, iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Escopo da tese	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Introdução	3
2.2 Metais pesados	6
2.3 Processos de transporte de contaminantes em meios porosos	9
2.3.1 Difusão molecular	17
2.3.1.1 Equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo	26
2.3.1.2 Métodos para determinar o coeficiente de difusão efetiva	26
2.4 Programa computacional POLLUTE® (ROWE & BOOKER, 1994)	34
2.5 Trabalhos anteriores	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Introdução	38
3.2 Material	40
3.2.1 Análises químicas e físico-químicas do solo	41
3.2.2 Análises mineralógicas da fração argila	42
3.3 Solução contaminante	42
3.4 Ensaio de difusão	43
3.4.1 Equipamento	44
3.4.2 Procedimento do ensaio de difusão	45

3.5 Determinação do coeficiente de difusão	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Ensaio de difusão	55
4.1.1 Curvas de concentração de zinco no fluido do reservatório em função do tempo	56
4.1.2 Curvas de concentração de zinco no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade	59
4.1.3 Coeficiente de difusão efetiva	62
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	65
5.1 Conclusões	65
5.2 Sugestões	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE A	73
APÊNDICE B	74

- b - constante de Langmuir que representa a taxa de sorção [L^3M^{-1}]
- c- concentração do soluto em solução [ML^{-3}]
- c_e - concentração de equilíbrio [ML^{-3}]
- c_0 - concentração do soluto inicial [ML^{-3}]
- c_s - concentração no reservatório [ML^{-3}]
- c' - concentração do soluto presente no solo [ML^{-3}]
- c_m - concentração do soluto diluído presente no solo [ML^{-3}]
- c/c_0 – razão entre a concentração do efluente e a concentração inicial
- CTC - capacidade de troca catiônica do solo [$meq M^{-1}$]
- D_h - coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
- D^* - coeficiente de difusão molecular aparente [L^2T^{-1}]
- D_e - coeficiente de difusão molecular efetivo [L^2T^{-1}]
- D_m - coeficiente de dispersão mecânica [L^2T^{-1}]
- D_o - coeficiente de difusão em solução livre [L^2T^{-1}]
- e - índice de vazios do solo
- erfc - função erro complementar
- f_i - fator impedância
- h_s - altura da solução fonte no reservatório [L]
- J_D - fluxo de massa por difusão molecular de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- J_s - fluxo de massa através da superfície (S) da amostra [$ML^{-2}T^{-1}$]
- t_r - fator de transmissão
- K_d - coeficiente de distribuição [L^3M^{-1}]
- K_f - coeficiente de sorção (isoterma de Freundlich) [L^3M^{-1}]
- K_p - coeficiente de partição [L^3M^{-1}]
- LL – Limite de liquidez
- LP – Limite de Plasticidade
- L - comprimento da amostra [L]
- L_e - caminho efetivo do fluxo na amostra[L]
- m - massa total de soluto
- n - porosidade
- n' - porosidade efetiva
- R_d - fator de retardamento
- S_r - grau de saturação do solo

S' - concentração sorvida da espécie química expressa em termos de massa da espécie sorvida por unidade de volume de vazios
 S - concentração sorvida da espécie química expressa como massa de soluto sorvido por massa de solo [MM^{-1}]
 S_m - capacidade de sorção máxima da superfície sólida (isoterma de Langmuir)
 t - tempo [T]
 t_0 - tempo inicial [T]
 α - fator de fluidez ou mobilidade
 ν - fator de viscosidade (exclusão aniônica)
 V - volume [L^3]
 V_v - volume de vazios [L^3]
 V_{sol} - volume de solução extratora [L^3]
 V_w - volume de água [L^3]
 V_x - velocidade de percolação [LT^{-1}]
 $W_{ótimo}$ - Teor de umidade ótimo
 x - coordenada de direção [L]
 z - coordenada unidimensional na direção da profundidade [L]
 α_L - dispersividade longitudinal [L]
 β - constante empírica
 θ - teor de umidade volumétrico
 $\partial c / \partial t$ - Fluxo de massa por difusão molecular em regime transiente [$ML^{-2}T^{-1}$]
 $\partial c / \partial x$ - Gradiente de concentração [$ML^{-2}T^{-1}$]
 ε - constante empírica (isoterma de Freundlich)
 γ_s - Peso específico dos sólidos
 γ_d - Peso específico do solo seco
 $\gamma_{dmáximo}$ - Peso específico seco máximo
 τ - fator de tortuosidade
 τ_a - fator de tortuosidade aparente

JESUS, Simone Cristina de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2004.
Difusão de zinco em camada compactada de solo residual de gnaiss.
Orientadora: Izabel Christina Duarte Azevedo. Conselheiros: Roberto Francisco Azevedo, Antonio Teixeira de Matos.

O fenômeno de migração de contaminante através de solos argilosos já está bem estabelecido. Entretanto, reconhece-se ser impossível assegurar a completa contenção de percolados em uma área de disposição de resíduos. Barreiras de contenção, associadas ou não a geossintéticos são, então, projetadas para minimizar e controlar a migração de contaminantes, fornecendo um meio de atenuar o impacto destes contaminantes no solo e nas águas subterrâneas. O projeto destas barreiras exige o conhecimento dos processos de interação entre o solo e a solução percolante, por meio de ensaios de laboratório e de análises teóricas. Neste trabalho, o coeficiente de difusão do zinco foi obtido de ensaios de difusão, em laboratório, em solo residual saturado, compactado. Para a realização dos ensaios, foi construído um equipamento constituído por quatro células de difusão e um aparelho de homogeneização. A execução dos ensaios envolveu, inicialmente, a compactação das amostras de solo dentro das células e a saturação do solo com água destilada. Em seguida, permitiu-se a difusão de zinco através das amostras saturadas, durante períodos de tempo não inferiores a doze dias. A solução de zinco em contato com o solo, em cada célula, foi continuamente misturada por meio de uma palheta, que girava a 7 rpm, ligada a um motor. Ao final dos ensaios, as amostras de solo foram seccionadas em três camadas e foram medidas as concentrações do zinco ao longo da altura de cada uma utilizando-se um procedimento químico padrão. A solução de Crank (1975) foi ajustada aos resultados experimentais de concentração vs. profundidade para determinar o coeficiente de difusão aparente, utilizando-se uma planilha Excel[®]. O programa computacional POLLUTE (Professional version 6.3.5, GAE Environmental Engineering Ltd., Canada) foi empregado para calcular o coeficiente de difusão efetiva do zinco, por meio de ajuste das curvas de variação de concentração no reservatório fonte deste metal com o tempo, e das curvas de variação de concentração na água intersticial com a profundidade obtidas para cada amostra. Os perfis de concentração vs. tempo não apresentaram bons ajustes e, por isso, foram admitidos como os coeficientes de difusão efetiva (D_e) experimentais os resultados obtidos a partir dos perfis de concentração vs. profundidade. Observou-se ser o valor do coeficiente de difusão efetiva dependente do tempo de duração do ensaio. Em doze dias o valor médio

encontrado foi de $11,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ enquanto que, para vinte dias, verificou-se um valor para D_e de $3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

JESUS, Simone Cristina de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, August, 2004.
Diffusion of zinc in compacted gneiss residual soil layer. Advisor: Izabel Christina Duarte Azevedo. Committee Members: Roberto Francisco Azevedo, Antonio Teixeira de Matos.

The contaminant migration process through clayey soils is already well established. However, it is recognized to be impossible to assure the complete contention of the leachate in residual disposal areas. Barrier systems, including or not geosynthetics are, then, designed to minimize and to control the contaminant migration, providing a way of attenuating the impact of these contaminants in the soil and in the groundwater. The design of these barriers requires the knowledge of the interaction processes between the soil and the percolating solution, by means of laboratory tests and theoretical analyses. In the present dissertation, the zinc effective diffusion coefficient was determined, from laboratory tests for a residual, saturated compacted soil. Equipment consisting of four diffusion cells and a mixing device was built. The tests execution involved, initially, compacting the soil sample inside the cell and saturating the sample with distilled water. Following, diffusion of zinc through the saturated samples was allowed, during periods of time no inferior to twelve days. The zinc solution in contact with the soil in each cell was continuously stirred at a speed of 7 rpm. After testing, each soil sample was cut into three layers and analyzed to determine the variation in Zn concentration with depth. To determine the apparent diffusion coefficient, the theoretical Crank (1975) solution was adjusted to the experimental concentration vs. depth results, through an EXCEL[®] spreadsheet. Subsequently, the commercial program POLLUTE (Professional version 6.3.5, GAE Environmental Engineering Ltd., Canada) was used to obtain zinc effective diffusion coefficient, by adjusting curves of zinc concentration in the source reservoir vs. time and zinc concentration in the pore water vs. sample depth, for each sample. The fit for the curves of zinc concentration in the source reservoir vs. time was not good and, for this reason, experimental values of effective diffusion coefficient were admitted as the ones obtained from zinc concentration in the pore water vs. sample depth curves. It was observed that the effective diffusion coefficient depends on the period of testing. In twelve days, the mean value for effective diffusion coefficient was found to be $11.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, while for twenty days this coefficient was equal to $3.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A contaminação de solos e águas subterrâneas oriunda da disposição de resíduos domésticos, de mineração e industriais em áreas sem impermeabilização de base, tem originado inúmeros estudos científicos, visando seu controle.

Os processos de contaminação do solo ocorrem lentamente e, freqüentemente, sem impactos imediatos. Porém, em longo prazo, podem ter efeitos sérios e, em algumas situações, irreversíveis.

Solos argilosos compactados têm sido amplamente empregados em barreiras de contenção em áreas de disposição de resíduos municipais ou industriais (ROWE et al., 1995). Entretanto, a utilização deste material tem sido baseada na experiência de outros países da América do Norte e Europa. Em relação ao uso de solo laterítico, muito comum no Brasil, poucos estudos têm sido desenvolvidos. Estes estudos devem envolver a consideração da influência de fatores tais como compactação, condutividade hidráulica, resistência ao cisalhamento, difusão e características de sorção. Em particular, ao se tratar de percolados que contenham quantidades significativas de metais pesados, uma consideração importante é o potencial de sorção destas barreiras (LEITE et al., 2003). Dentre os metais pesados mais comumente encontrados no meio ambiente, o zinco, elemento reativo e tóxico, é razoavelmente móvel em solos argilosos. Uma vez lançado no meio ambiente, demanda recursos para sua contenção de maneira a evitar sua transferência aos mananciais de água usados para consumo humano, ao solo de locais onde seja explorada a agropecuária e, em última análise, à cadeia alimentar.

Tradicionalmente, o uso de camadas de solo como barreiras de contenção de resíduos em aterros sanitários têm se baseado na hipótese de que a condutividade hidráulica do solo controla a taxa de migração de percolado. Entretanto, estudos de campo (QUIGLEY & ROWE, 1986; QUIGLEY et al., 1987, JOHNSON et al., 1989) têm indicado que a difusão pode ser um mecanismo importante de transporte de contaminante, senão dominante, através destas barreiras, especialmente em solos de granulometria fina (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o de determinar o coeficiente de difusão efetiva do zinco em camada compactada de um solo residual de gnaiss, usualmente empregada como barreira de contenção em aterros de resíduos. Para isto, construiu-se um equipamento composto por quatro células similares às utilizadas por BARONE et al. (1989) e um aparelho de homogeneização, capaz de realizar ensaios de difusão em quatro amostras de solo, simultaneamente.

1.3 Escopo da tese

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos e dois apêndices.

O Capítulo 2 consiste em uma breve revisão bibliográfica em que se apresentam: o conceito de difusão em solução livre e difusão efetiva; as equações utilizadas para descrever o processo de difusão de solutos em solo; alguns dos fatores que afetam os valores dos coeficientes de difusão e alguns métodos de medição de coeficiente de difusão. Por fim, são apresentados, brevemente, os resultados de alguns trabalhos encontrados na literatura sobre a determinação de coeficientes de difusão em solo.

No Capítulo 3, apresenta-se a metodologia utilizada, em que são descritos o equipamento construído, o solo estudado e os ensaios de laboratório realizados.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios.

No Capítulo 5, são apresentadas conclusões gerais sobre o trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

No Apêndice A, apresentam-se valores da função erro complementar (erfc).

No Apêndice B, apresenta-se uma das planilhas EXCEL desenvolvidas para o cálculo do coeficiente de difusão aparente, D^* .

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Os seres humanos têm sido expostos a substâncias perigosas desde a pré-história, quando já inalavam gases tóxicos gerados em vulcões e cavernas. Na realidade, os problemas com a poluição começaram na Alemanha durante o século XIX, quando o setor industrial iniciou a produção de tingimentos e de outros químicos orgânicos. No século XX, a variedade de produtos e de resíduos químicos aumentou drasticamente com a produção de aço e ferro, baterias de chumbo, refinamento de petróleo e outras práticas industriais. Ao longo do tempo, resíduos de rádio e de crômio começaram a gerar uma série de problemas. Durante a II Guerra Mundial, houve uma produção maciça de produtos bélicos que exigiam o uso de solventes clorados, polímeros, plásticos, tintas, acabamentos metálicos e vernizes. Entretanto, conhecia-se muito pouco a respeito dos impactos ambientais da maioria destes produtos químicos (BEDIENT, 1999).

No passado, os resíduos eram depositados ou enterrados no solo, pois se acreditava que o percolado dos resíduos era purificado pelo solo e pelo lençol freático. No final dos anos 50, devido a uma maior preocupação com a qualidade do meio ambiente, os depósitos de resíduos passaram a ser investigados e vários estudos mostraram que, freqüentemente, o solo não apresenta a capacidade de atenuar todos os contaminantes presentes no lixiviado, mesmo de resíduos considerados menos perigosos, em diferentes espessuras de zona não saturada ou de capacidade de troca catiônica do solo (CTC) (BAGCHI, 1994). Sob o ponto vista ambiental, o ideal é que a disposição dos resíduos sólidos seja realizada em aterros, definidos como áreas em que se empregam procedimentos de minimização dos impactos ambientais.

A disposição de resíduos industriais, de mineração e domésticos em aterros sem impermeabilização de base, pode dar origem a fontes de poluição do solo e das águas subsuperficiais. Além dos líquidos produzidos pelos próprios resíduos sólidos, a água da chuva que nele penetra pode transportar metais pesados e uma série de compostos químicos e microrganismos até o lençol freático, poluindo os mananciais de águas subterrâneas.

O chorume, líquido de coloração cinza escuro com forte odor fétido, é gerado de reações físicas e químicas a que os materiais depositados estão sujeitos e da ação de microrganismos na decomposição da matéria orgânica, presente em elevada concentração nos resíduos sólidos urbanos. Constitui-se basicamente, no caso de resíduos sólidos urbanos, em água rica em sais, metais pesados e matéria orgânica, podendo a concentração dessa última atingir níveis de até 100 vezes o valor da concentração de matéria orgânica em esgotos domésticos. As concentrações desses constituintes no percolado variam de acordo com a composição dos próprios resíduos sólidos depositados e com as condições ambientes como a umidade, o oxigênio disponível, a temperatura e o pH do meio. No Quadro 2.1, estão apresentados valores típicos de concentração de metais pesados em chorumes de alguns aterros brasileiros.

Quadro 2.1– Valores típicos de concentração de metais pesados em chorume de aterros brasileiros

Aterros Brasileiros	Valores em mg/L			
	Chumbo	Cobre	Crômio	Zinco
Muribeca/PE	<0,01 – 1,8	0,2 – 4,4	<0,01 – 6,9	1 - 90
Aterro Centro, Salvador/BA	< 0,2	< 0,05 – 0,2	<0,05 – 0,2	0,4 – 3,22
Santo André/SP	<0,2 – 0,4	-	<0,05 – 0,33	0,68 – 2,5
São Bernardo do Campo/SP	1,21	0,56	0,30	-

*em Geologia de Engenharia – ABGE, 1998

Em se tratando de aterros sanitários, a impermeabilização da camada de base se configura em uma das maiores preocupações neste tipo de obra, já que esta camada tem por finalidade reduzir a percolação de chorume da região de disposição para o meio exterior, ou seja, formar uma barreira entre os contaminantes e o lençol freático e camadas inferiores do subsolo. A barreira impermeabilizante pode ser composta de camadas de solo compactadas associadas, ou não, a geossintéticos. Por razões práticas e econômicas, o emprego de materiais naturais, em particular, os solos tropicais de comportamento menos conhecido, vem sendo mais pesquisado.

Em uma definição estrita, solos tropicais são os solos formados na faixa astronômica tropical ou em região de clima tropical úmido (MELFI, 1997), caracterizado por alta temperatura e alta pluviosidade. Dentre os solos tropicais, destacam-se duas grandes classes: lateríticos e saprolíticos. Os solos lateríticos são, muitas vezes, denominados solos residuais maduros ou argilas vermelhas tropicais,

enquanto que os solos saprolíticos são chamados de solos residuais jovens ou solos de alteração de rocha. Em relação ao uso de solo laterítico, muito comum no Brasil, poucos estudos têm sido desenvolvidos (LEITE et al., 2003).

Os solos lateríticos ou latossolos são os que aparecem em maiores extensões na zona tropical úmida. De acordo com MELFI (1997), 40% das terras emersas do globo são recobertas por solos lateríticos.

Devido à laterização, a fração argila dos solos lateríticos é constituída essencialmente de argilominerais do grupo das caulinitas e de hidróxidos e óxidos hidratados de ferro e/ou alumínio. A combinação desses componentes é responsável pela formação de agregações estáveis em presença de água, graças ao reconhecimento dos argilominerais pelos hidróxidos e óxidos hidratados que, além de reduzirem a capacidade de adsorção de água, atuam como agentes cimentantes naturais entre partículas. Na fração areia e silte, são encontrados principalmente quartzo, agregações lateríticas e, em menor escala, minerais pesados.

Outra característica dos solos lateríticos é o fato de que, pela formação de agregados, os seus macroporos são constituídos pelos espaços vazios entre estes, sendo os microporos, formados pelos vazios dentro dos agregados formados durante o processo de laterização. Em consequência da agregação, os solos lateríticos possuem baixa densidade, elevada permeabilidade no estado natural e alta porosidade à qual está associada a baixa capacidade de suporte desses solos. Quando compactados, entretanto, sua capacidade de suporte é elevada. Após a compactação, um solo laterítico apresenta contração se o teor de umidade diminuir, mas não apresenta expansão na presença de água (PINTO, 2000). Há predominância de tipos com limite de liquidez e índice de plasticidade relativamente baixos ($IP < 20$, alcançando no máximo 40).

As curvas de compactação dos solos lateríticos geralmente apresentam pico bem definido no peso específico aparente máximo e grande inclinação no ramo seco, mesmo nos tipos mais argilosos, de modo que pequenas variações de umidade podem acarretar mudanças significativas de peso específico e, conseqüentemente, no comportamento das camadas compactadas.

O projeto de barreiras de contenção de contaminantes de resíduos em aterros sanitários tem se baseado, tradicionalmente, na suposição de que a condutividade hidráulica do solo é o principal fator que governa a migração do contaminante. No entanto, estudos de campo indicaram que a difusão molecular é o mecanismo que determina o transporte de solutos em muitos solos de granulometria fina (QUIGLEY & ROWE, 1986; QUIGLEY et al., 1987; JOHNSON et al., 1989). Conseqüentemente,

torna-se necessário avaliar a migração de contaminantes através da barreira de contenção devido à difusão.

2.2 Metais Pesados

De acordo com a definição baseada na densidade, é considerado metal pesado o grupo de elementos químicos e suas formas iônicas, que possuem densidade alta ($\geq 6,0 \text{ g/cm}^3$) e são pertencentes aos grupos de Transição e Não-Transição da Tabela Periódica de Elementos Químicos (MATOS et al., 1999).

Os metais pesados derivam de inúmeras fontes, que podem ser classificadas em aerossóis urbano-industriais, rejeitos líquidos e sólidos humanos e animais, mineração e indústrias, pesticidas agrícolas e material de origem dos solos.

Concentrações dos principais metais pesados encontrados em resíduos sólidos urbanos, obtidas a partir de estudos sobre a distribuição destes elementos em diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil, estão apresentadas no Quadro 2.2 (ROUSSEAU et al., 1989).

Quadro 2.2– Concentração de metais pesados nos resíduos sólidos urbanos

Concentração (mg/kg)					
Elemento	Matéria bruta	Matéria seca	Elemento	Matéria bruta	Matéria seca
Cd	3	7,20	Ni	12	27
Pb	167 - 282	372 - 627	Cr	68	150
Zn	263 - 369	585 - 820	Hg	0,20	0,50
Cu	156	346			

FONTE: ROUSSEAU et al., 1989

Estudos sobre o comportamento de metais pesados têm indicado que a retenção desses elementos no solo depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (Sposito, 1984; Yuan e Lavkulich, 1997; Naidu et al., 1998, citados por SANTOS, 2001).

A concentração de metais pesados na solução do solo resulta do equilíbrio entre as reações de precipitação, dissolução, complexação e adsorção que, por sua vez, são influenciadas por diversos fatores, como: tipo de solo, clima, cultura e forma química dos elementos (COOKER & MATTHEWS, 1983). Entretanto, face às mudanças nos equilíbrios e formas químicas dos metais no composto (CHANG et al., 1984) e no solo e à possibilidade de superação da capacidade de retenção dos poluentes pelo mesmo, os metais poderão ficar disponíveis para lixiviação, especialmente, em condições

ácidas, podendo vir a atingir as águas subterrâneas. Dentre as propriedades do solo que influenciam as reações dos metais e sua mobilidade no solo, incluem-se: superfície específica, textura, densidade aparente, temperatura, pH, potencial redox, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, quantidade e o tipo de minerais de argila, tipo e quantidade de metais e competição iônica (MATOS, et al. 1999).

A capacidade de troca catiônica do solo é um dos mais importantes indicadores da capacidade de retenção de metais pesados na fase sólida do solo. Solos que apresentam valores mais elevados de CTC têm, em geral, maior capacidade de adsorção de metais que os de baixa capacidade de troca (LAKE, 1987).

A mobilidade dos metais está inversamente relacionada à sua adsorção no solo. O pH tem grande influência na adsorção de metais pesados, já que, em conjunto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas e hidrolisadas dos metais.

Estudos de mobilidade têm demonstrado, em geral, que os metais pesados Pb, Cr e Cu, quando dispostos sobre a superfície do solo, apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais dos solos contaminados, enquanto que Zn, Mn, Ni e Cd são relativamente mais móveis, proporcionando, deste modo, maior risco de contaminação da água subterrânea (MATOS et al., 1999).

Algumas considerações sobre a ocorrência do zinco, suas aplicações, sua ação biológica e algumas de suas características químicas estão apresentadas em seguida.

Zinco

Elemento químico do grupo IIB da Tabela Periódica, juntamente com o Cd e Hg.

O zinco encontra-se na crosta terrestre associado a outros metais como o cobre e o chumbo em alguns minerais. Os depósitos de Zn estão dispersos por todo o mundo, sendo comum a existência de depósitos deste metal misturado a ferro. Este minério é conhecido como marmatita e seus principais depósitos situam-se no Canadá, Estados Unidos, Peru e Austrália. Outro mineral de zinco, igualmente importante, é a esfalerita (sulfeto) que ocorre em depósitos na forma de filões (SARDELLA, 1999).

O zinco metálico é usado na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Este processo consiste na eletrodeposição de uma fina película de Zn sobre as peças. Utiliza-se a galvanização como proteção à corrosão em estruturas de edifícios ou partes constituintes de automóveis e barcos. Este elemento é também empregado como aditivo de borrachas e tintas. Uma das ligas mais importantes de zinco é o

bronze, que consiste na mistura deste elemento com o cobre. O bronze é mais dúctil do que o cobre e tem uma resistência à corrosão bastante superior. O zinco pode ainda ser utilizado como eletrodo em pilhas secas (UTIMURA & LINGUANOTO, 1998).

Os principais compostos de zinco são o óxido de zinco (ZnO), utilizado nas indústrias de cerâmica e de borrachas e ainda na fabricação de tintas, e o sulfato de zinco (ZnSO₄), com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres neste elemento. O cloreto de zinco, é usado para preservar madeiras, bem como desodorizante em diversos fluidos. Este composto pode também ser usado em pilhas secas e como mordente em tintas.

O zinco desempenha papel vital no desenvolvimento animal e vegetal. Uma dieta rica em zinco diminui o risco de hemorragias e melhora a cicatrização das feridas. Na agricultura, este elemento é micronutriente importante para o crescimento das plantas. Em seres humanos quando presente em altas concentrações, pode causar sérios problemas no esôfago e estômago, além de eventuais problemas nos pulmões, além de ser corrosivo à pele. A Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, de 25 de Março de 2004, estabelece o valor máximo de 5mg/L de Zn²⁺ para água potável, de acordo com o padrão de aceitação para consumo humano.

O zinco não mostra valência variável, ou seja, apresenta apenas o estado de oxidação II (Lee, 1991 citado em DEMUELENAERE, 2004). É fortemente adsorvido por argilo-minerais, carbonatos e óxidos. Devido à solubilidade relativamente alta dos compostos de Zn, a precipitação não é o principal mecanismo de retenção deste metal em solos.

O Zn hidrolisa em pH>7,7 e as espécies hidrolisadas são fortemente adsorvidas pela superfície das partículas do solo. O zinco forma complexos com ligantes inorgânicos e orgânicos que afetam as reações de adsorção com a superfície do solo (COELHO et al, 2003).

A adsorção de zinco pelo solo e seus constituintes tem sido objeto de diversos estudos. Argilas e matéria orgânica podem adsorver zinco fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção ocorrem: um em condições ácidas, relacionados a sítios de troca catiônica e outro em condições alcalinas, considerado quimiossorção, sendo esta altamente afetada pelos ligantes orgânicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000).

No Quadro 2.3, estão apresentados os teores de zinco encontrados em solo, fertilizante, esgoto doméstico, resíduos sólidos urbanos (RSU) e cinza combustível.

Quadro 2.3 - Teores totais de Zn em mg/kg

Solo Típico	Fertilizante	Esgoto Doméstico	RSU	Cinza combustível
1,5 - 2.000	150	3.000	2.000	360

FONTE: FORSTNER, 1989

2.3 Processos de Transporte de Contaminantes em Meios Porosos

A previsão quantitativa do transporte de contaminantes através do solo envolve a identificação dos mecanismos de controle, a formulação ou seleção de um modelo teórico, a determinação dos parâmetros relevantes e a resolução das equações que governam o problema em análise (CARVALHO et al., 1999).

São inúmeros os fenômenos que controlam o transporte de contaminantes em meios porosos, em que o contaminante considerado é a massa de alguma substância tóxica dissolvida (poluente ou soluto), movendo-se com algum fluido (solvente) nos vazios do meio poroso (solo), esteja ele saturado ou não (NOBRE, 1987).

O processo de migração e retenção de poluentes no solo é influenciado por diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao próprio solo e às condições ambientais: o tipo de solo, a mineralogia, a CTC, as espécies de cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a presença de outras substâncias na solução percolante, as condições hidrogeológicas, a temperatura e o pH do meio.

Os mecanismos que regem o movimento de poluentes em ambiente hidrogeológico são agrupados em três categorias: física, química e bioquímica. Dentre os principais, podem-se citar os mecanismos de advecção, difusão molecular, dispersão mecânica, sorção, precipitação, complexação e as atividades biológicas.

A advecção é o processo pelo qual os solutos são transportados pelo fluido (água, em geral), na direção das linhas de fluxo, como consequência de um gradiente na carga hidráulica total, sem que haja alteração de sua concentração na solução (SHACKELFORD, 1993). É o principal mecanismo de transporte de massa. Pode variar muito, em função da condutividade hidráulica do solo. Devido à advecção, solutos não reativos (espécies químicas que não estão sujeitas às reações químicas e/ou bioquímicas ou biológicas) são transportados com a mesma velocidade e direção do fluido ou velocidade de percolação, v_x . Esta velocidade representa o movimento do fluido dentro dos poros do meio. Maiores valores de advecção causam uma circulação mais rápida de uma eventual pluma contaminante e, por sua vez, o aumento do volume de água afetado, dificultando eventuais processos de recuperação (remediação). No entanto, o transporte de solutos nunca ocorre apenas por advecção.

A difusão é o processo pelo qual tanto as espécies iônicas ou moleculares dissolvidas em água se movem de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. Este tipo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (FETTER, 1993). A difusão ocorre em solos a uma taxa definida pelo coeficiente de difusão efetiva, D_e (L^2T^{-1}).

À medida que o soluto é transportado através do meio poroso, o processo de dispersão atua de maneira a diluir o soluto e reduzir sua concentração (CARVALHO et al., 1999). A dispersão ou mistura mecânica de solutos é proporcionada por variações da velocidade de percolação média no meio poroso (FOLKES, 1982). Estas variações, em nível microscópico, podem estar relacionadas ao tamanho dos poros, já que alguns poros são mais largos do que os outros; ao comprimento da trajetória, devido à natureza tortuosa dos caminhos de fluxo existente em quase todos os materiais porosos; e ao atrito nos poros, que faz com que a velocidade de fluxo através dos poros do material seja maior no centro do que próximo às paredes dos poros (SHACKELFORD, 1993). Em uma escala macroscópica, admite-se que a dispersão possa ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes de heterogeneidades tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas. Como a dispersão resulta de variações na magnitude da velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão mecânica, dado pela Equação 2.1, é freqüentemente admitido como uma função desta velocidade, através da dispersividade do meio poroso na direção do transporte:

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (2.1)$$

em que α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e β é uma constante com valores entre 1,0 e 2,0, determinada empiricamente (FREEZE & CHERRY, 1979). Na maioria das aplicações, convencionou-se modelar o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido (FREEZE & CHERRY, 1979), isto é, $\beta=1$, de modo que:

$$D_m = \alpha_L V_x \quad (2.2)$$

A dispersividade tende a ser um valor dependente da escala. Maiores valores de α_L estão associados a distâncias de transporte maiores (SHACKELFORD, 1993). Uma regra geral usada para estimar a dispersão mecânica baseia-se na expressão da dispersividade longitudinal em função da distância de transporte L , sendo assim:

$$\alpha_L = 0,1L \quad (2.3)$$

A dispersão do contaminante envolve também a mistura e o espalhamento do contaminante devido a heterogeneidades no aquífero (FREEZE & CHERRY, 1979).

A dispersão hidrodinâmica caracteriza-se pelo espalhamento do material em diferentes direções daquelas atribuídas ao movimento do fluido.

Como a dispersão mecânica - função dos gradientes de velocidade - traz como resultado variações de concentração muito semelhantes às aquelas criadas pela difusão molecular - função dos gradientes de concentração - estes processos são normalmente considerados em conjunto (FREEZE & CHERRY, 1979). Portanto, a dispersão hidrodinâmica é governada por dois mecanismos: a difusão molecular e a dispersão mecânica.

A representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica em solos é dada pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h (L^2T^{-1}), determinado pelo somatório de duas parcelas,

$$D_h = D_m + D_e \quad (2.4)$$

A difusão, usualmente, controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo com baixas velocidades de fluxo, podendo a dispersão mecânica ser negligenciada. Em alguns aquíferos, a velocidade de percolação é muito baixa, sendo a difusão o processo dominante.

Quanto aos mecanismos químicos que regem o transporte de contaminantes em solução, diversos processos podem ocorrer dependendo do tipo de solo e da solução contaminante. Estes processos dependem da constituição química dos solutos: se são reativos ou não; orgânicos ou inorgânicos; dos constituintes e das características do solo, e do pH do sistema. Incluem também, reações de trocas iônicas – a adsorção e a desorção; a precipitação que é a acumulação de material (solutos) na interface das partículas sólidas insolúveis; e a complexação que envolve a remoção de metais da solução por meio da interação com a matéria orgânica presente no solo. Em geral, as reações químicas causam um retardamento do fenômeno de transporte de poluentes em solos (COELHO et al., 2003).

Dentre os processos químicos que podem alterar a concentração de soluto no fluido percolante, a sorção/desorção e a precipitação/dissolução se destacam como os de maior importância na transferência de poluentes entre as fases líquida e sólida do sistema.

Os processos de interação entre solo e soluto que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação de soluto no solo, por sua transferência do fluido percolante para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida

genericamente como sorção (Hasset e Banwart, 1989, citados por BORGES et al., 1997). Na verdade, quando o contaminante está associado à fase sólida, não é sabido se este foi adsorvido à superfície do sólido, absorvido na estrutura do sólido, precipitado na superfície do sólido, ou particionado na matéria orgânica (Sposito, 1989, citado por COSTA, 2002).

De acordo com ROWE et al. (1995), sorção é o processo em que um contaminante é removido da solução, independente da natureza do processo, que pode incluir troca catiônica ou partição de compostos orgânicos na matéria orgânica sólida. Deste modo, e de acordo com vários autores (Ritter, 1994; Mitchell, 1991, citados por BOSCOV, 1997), a sorção incluiria os processos de adsorção, absorção, sorção química e troca iônica.

A adsorção é definida como o processo físico-químico em que a atração molecular fixa os solutos à superfície dos sólidos, tais como matéria orgânica, rocha ou partículas de solos. As forças que atraem o soluto da fase líquida para a superfície das partículas sólidas podem ser físicas (forças eletrostáticas: atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals e pontes de hidrogênio) ou químicas. Este processo é um dos mais importantes no controle da qualidade da água, sendo utilizado no tratamento tradicional da água de abastecimento e, mais recentemente, na recuperação de águas contaminadas (MELLO & BOSCOV, 1998). Desorção é o processo em que o soluto é liberado das partículas de solo para o fluido intersticial.

A absorção ocorre quando o soluto sofre difusão no interior das partículas quando estas são porosas; o soluto é sorvido para o interior das partículas (BOSCOV, 1997).

A sorção química corresponde ao processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reação química.

Muitos minerais e substâncias orgânicas em contato com a água são capazes de atrair moléculas de água ou íons ou liberar certos constituintes, por processos físico-químicos de simples adsorção, devido às forças eletrostáticas e, de sorção química, que é consequência da reação química entre o íon adsorvido e a superfície sólida adsorvente. Quando as espécies iônicas trocam as suas posições, o processo é chamado de troca iônica.

A adsorção em solos ocorre principalmente nos argilominerais, que apresentam um desbalanceamento elétrico devido a substituições de cátions no retículo cristalino por outros de menor valência. O excesso de carga elétrica negativa é compensado por um acúmulo de íons de carga oposta e moléculas de água em torno da superfície da partícula.

A direção, quantidade e velocidade dos processos de troca iônica dependem do tipo e propriedades dos constituintes dos solos e da natureza dos íons adsorvidos – valência, raio hidratado, concentração - dissolvidos na água. Em geral, cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente, e cátions de menor raio hidratado tendem a substituir os de maior raio. No entanto, no caso de soluções com alta concentração de determinado cátion, este pode substituir um outro de maior preferência para a adsorção (FETTER, 1993; LAGREGA, 1994).

Os materiais que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, oxihidróxidos de Fe e Al e as substâncias orgânicas (húmus), que são colóides eletronegativos, ou seja, têm uma carga superficial negativa capaz de fixar e trocar cátions.

Como as argilas apresentam maior capacidade de troca iônica, quanto maior o teor de argila da zona não saturada, maior será a capacidade de retenção, principalmente de cátions. Os ânions, ao contrário, podem atravessar essas camadas argilosas com maior facilidade (MESTRINHO, 1997). Com exceção da caulinita, a capacidade de troca de ânions é significativamente menor do que a de cátions em outros tipos de argila.

Os íons adsorvidos podem ser trocados por outros, desde que se mantenha o equilíbrio elétrico, o que significa que a adsorção é reversível.

A adsorção de uma substância a partir de uma solução sempre envolve competição com o solvente e com outras substâncias presentes na solução pelos sítios de adsorção (Shaw, 1992, citado por BORGES, 1996). De acordo com Triegel (1980), a série de preferência de cátions para adsorção em função do argilomineral está mostrada na Tabela 2.1.

Valores atribuídos à capacidade de troca catiônica dos principais argilominerais e das frações silte e areia dos solos, bem como a sua superfície específica, estão apresentados na Tabela 2.2.

A mineralogia influencia as características de adsorção de solos argilosos. De acordo com SHACKELFORD & DANIEL (1991), espera-se que a mineralogia afete o transporte de solutos reativos em argilas compactadas.

O processo de troca iônica é influenciado pelo pH da solução. Em soluções ácidas ($\text{pH} < 7$), a ocorrência de uma alta concentração de íons H^+ , mais resistentes à substituição por outros cátions, dá origem a uma menor troca catiônica do que em soluções alcalinas ($\text{pH} > 7$) (LAGREGA, 1994).

A capacidade de troca catiônica cresce, de modo geral, com o aumento do pH do solo. Isto ocorre devido ao aumento do nível de dissociação de hidroxila (OH⁻) nas extremidades e nas superfícies das partículas de argila, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas. A adsorção de ânions, ao contrário do que ocorre com os cátions, é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH maiores que 8, a capacidade de troca catiônica é consideravelmente maior, enquanto que, para valores abaixo de 4, a troca aniônica pode ser significativa (Bonaparte, 1982, citado por COSTA, 2002).

Tabela 2.1 - Série de preferência em função do argilomineral para cátions bivalentes

Caulinita	$Cd^{+2} < Zn^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Ca^{+2} < Pb^{+2}$
Ilita	$Mg^{+2} < Cd^{+2} < Ca^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2}$
Esmectita	$Zn^{+2} < Cd^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2} < Ca^{+2}$

FONTE: Triegel, 1980

Tabela 2.2 - CTC e superfície específica dos principais argilominerais e frações silte e argila

Mineral ou partícula	Superfície específica (m ² /g)	CTC (cmol _c /kg ou meq/100g)
Caulinita	10 – 20	3 – 15
Ilita	70 – 120	10 – 40
Clorita	79 – 150	10 – 40
Vermiculita	300 – 500	100 – 150
Esmectita	700 – 800	60 – 150
Silte	< 1	muito pequena
Areia fina	< 0,1	muito pequena
Areia grossa	< 0,01	muito pequena

FONTE: GRIM, 1968; RUSSELL, 1973; BOHN et al., 1979

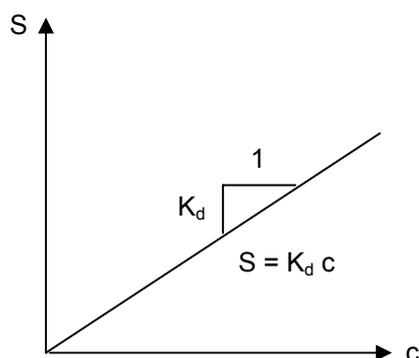
A extensão da sorção de um dado soluto é, freqüentemente, estimada por uma função de distribuição denominada isoterma de sorção, obtida em laboratório a partir de ensaios de equilíbrio em lote.

As isotermas de sorção são curvas determinadoras da partição do soluto entre as fases líquida e sólida, em equilíbrio com diferentes concentrações de soluto, podendo assumir formas diversas – linear, côncava ou convexa, ou qualquer combinação

destas. Equações teóricas são usualmente empregadas para ajustar as isotermas obtidas experimentalmente (REDDI et al., 2000).

Na situação mais simples, o processo de sorção pode ser modelado como linear (Figura 2.1) e reversível. Neste caso, a massa de soluto adsorvida por massa de solo, S , é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução, c , e a inclinação da reta ajustada corresponde ao coeficiente de distribuição constante, K_d ($M^{-1}L^3$). Esta relação é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes (ROWE et al., 1995).

$$S = K_d c \quad (2.5)$$



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.1 – Isoterma linear

Em muitas aplicações práticas, entretanto, as concentrações de solutos são suficientemente elevadas de modo que as isotermas de adsorção não apresentam comportamento linear. Nestes casos, a relação entre a variação na concentração adsorvida pela partícula sólida e a variação na concentração de equilíbrio da espécie química é representada pelo coeficiente de partição, K_p .

$$K_p = \frac{\partial S}{\partial c} \quad (2.6)$$

K_p depende da concentração de equilíbrio e seu valor corresponde à tangente à isoterma para um dado valor de concentração de equilíbrio, c (SHACKELFORD, 1993). Tanto o coeficiente de distribuição K_d como o coeficiente de partição, K_p são utilizados na determinação do fator de retardamento.

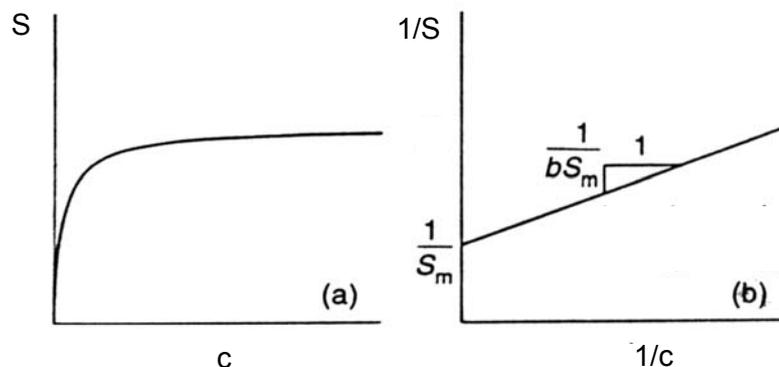
Dentre as relações mais comumente utilizadas para representar sorção não-linear destacam-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir (REDDI et al., 2000). A isoterma linear é um caso particular da isoterma de Freundlich.

A expressão matemática correspondente à isoterma de Langmuir (Figura 2.2) é

$$S = \frac{S_m bc}{1 + bc} \quad (2.7)$$

em que, S_m é a capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse; b é um parâmetro que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$); e c é a concentração de equilíbrio do soluto. Os parâmetros S_m e b são determinados a partir de curvas $1/S$ vs. $1/c$, obtidas nos ensaios de equilíbrio em lote, expressas na Equação 2.8 e mostradas na Figura 2.2 (ROWE et al., 1995). De acordo com ROWE et al. (1995), a isoterma de Langmuir está bem fundamentada teoricamente, mas, entretanto, nem sempre é adequada para descrever o processo de sorção.

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{bS_m c} \quad (2.8)$$



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.2 – Isoterma de Langmuir. (a) sorção em função da concentração; (b) gráfico usado para determinação de parâmetros.

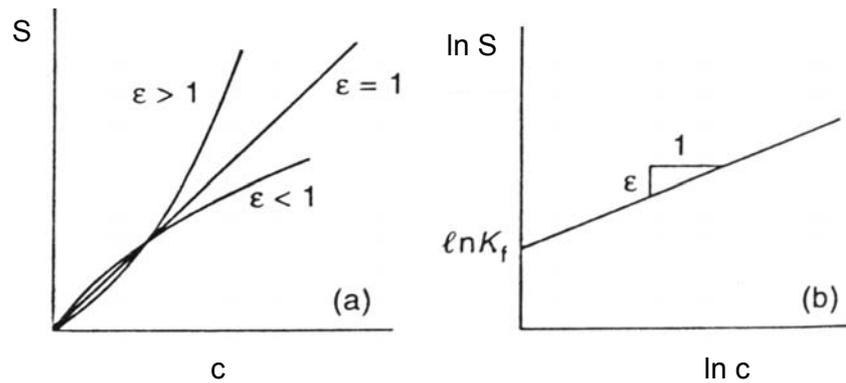
A isoterma de Freundlich (Figura 2.3) descrita pela Equação 2.9, é um modelo empírico alternativo que, muitas vezes, fornece uma melhor descrição quantitativa da sorção.

$$S = K_f c^\varepsilon \quad (2.9)$$

em que K_f e ε são constantes determinadas empiricamente. Para $\varepsilon = 1$, a Equação 2.9 recai na relação linear para a sorção, representada pela Equação 2.5. Do mesmo modo que os parâmetros da isoterma de Langmuir, os parâmetros de Freundlich são também determinados executando-se ensaios de equilíbrio em lote. Reescrevendo a Equação 2.9 na forma

$$\ln S = \ln K_f + \varepsilon \ln c \quad (2.10)$$

e, colocando-se em um gráfico os valores de $\ln S$ vs. $\ln c$, como mostrado na Figura 2.3, é possível determinar os parâmetros K_f e ε .



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.3 – Isoterma de Freundlich. (a) sorção como função da concentração; (b) gráfico ln-ln usado para determinação de parâmetros.

De modo geral, as isotermas de sorção são modelos que relacionam a sorção entre solos e solutos. As constantes de cada modelo variam com o solo, o soluto e com as condições ambientais. Deve-se ressaltar que, como estas constantes são determinadas experimentalmente em laboratório, estes valores só se aplicam nas condições de ensaio que, de maneira geral, não representam o que ocorre no campo.

De acordo com YONG et al. (1992), as isotermas devem ser usadas apenas como uma representação qualitativa da situação de campo. Além do mais, como cada equação de isoterma está baseada em hipóteses diferentes, uma isoterma poderá ser uma boa representação em alguns casos e não ser adequada a outros. Conseqüentemente, em cada situação, deve-se identificar a curva que melhor se ajuste aos resultados obtidos dos ensaios.

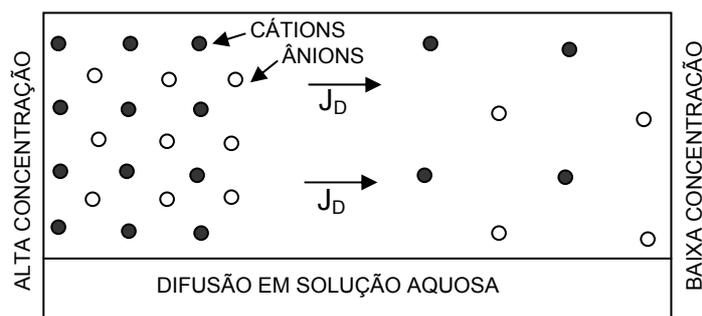
Segundo ROWE et al. (1995), a isoterma linear é uma boa representação para a sorção de contaminantes encontrados em chorume gerado nas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos, onde as concentrações são freqüentemente baixas.

2.3.1 Difusão Molecular

O processo de difusão, também chamado autodifusão, difusão molecular ou difusão iônica é um fenômeno de transporte de massa que resulta de variações na concentração de um soluto na fase líquida. Este fenômeno pode ocorrer tanto em gases, fluidos e sólidos (LERMAN, 1979). Neste processo, os constituintes moleculares ou iônicos se deslocam e se misturam randomicamente, sob a influência de sua energia cinética na direção dos gradientes de concentração, ou seja, a difusão envolve o movimento de pontos de baixo potencial osmótico para pontos de mais alto potencial osmótico (MACHADO et al., 2003). Esse processo independe da existência

de um movimento hidráulico e cessa somente quando os gradientes de concentração se tornam nulos, ou seja, o equilíbrio é alcançado quando uma concentração uniforme é atingida. A força-motriz que governa a difusão é o gradiente de concentração, ou, mais corretamente, um gradiente de potencial químico, como está mostrado na Figura 2.4 (ROWE et al., 1995).

Entende-se por difusão em solução livre as taxas máximas de migração de solutos que ocorrem em solução livre (solução aquosa) para diluição infinita.



FONTE: ROWE et al. 1995

Figura 2.4- Ilustração esquemática da difusão de cátions e ânions em água de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração.

Tabela 2.3 - Coeficientes de difusão em solução livre, D_0 , para diluição infinita, a 25°C

Espécies químicas	D_0 $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	Espécies químicas	D_0 $\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Cátions		Anions	
H ⁺	93,1	OH ⁻	52,7
Li ⁺	10,3	Cl ⁻	20,3
Na ⁺	13,3	HS ⁻	17,3
K ⁺	19,6	NO ₂ ⁻	19,1
NH ₄ ⁺	19,8	NO ₃ ⁻	19,0
Mg ²⁺	7,05	HCO ₃ ⁻	11,8
Ca ²⁺	7,93	SO ₄ ²⁻	10,7
Mn ²⁺	6,88	CO ₃ ²⁻	9,55
Fe ²⁺	7,19	PO ₄ ³⁻	6,12
Cu ²⁺	7,33	CrO ₄ ²⁻	11,2
Zn ²⁺	7,15		
Cd ²⁺	7,17		
Pb ²⁺	9,45		

FONTE: LERMAN, 1979

Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores típicos do coeficiente de difusão em solução livre, D_0 (LERMAN, 1979), para algumas espécies de cátions e ânions que podem ser encontrados na composição de chorume. Estes valores, determinados supondo diluição infinita, representariam os valores máximos mensuráveis em

qualquer situação de laboratório ou de campo, a uma temperatura nominal (ROWE et al., 1995).

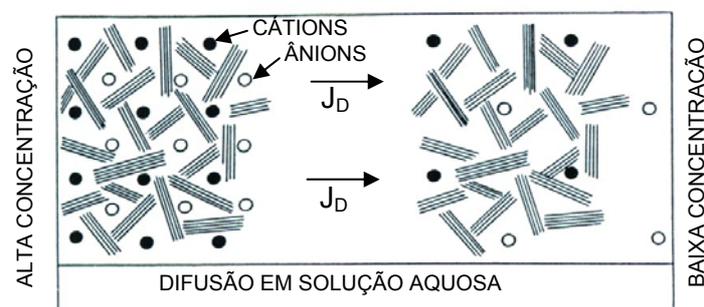
Os efeitos da temperatura em D_0 foram apresentados por ROWE et al., (1995) para algumas espécies de químicas encontradas em percolados de aterros de RSU. Nestes aterros, se as temperaturas atingirem valores em torno de 50° C e permanecerem neste patamar por muitos anos, o coeficiente de difusão na camada de impermeabilização (*liner*) poderá ser maior do que os valores tipicamente encontrados em laboratório.

A equação que descreve o fluxo de massa por difusão molecular em regime permanente e em uma dimensão, é conhecida como a Primeira Lei de Fick:

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.11)$$

J_D é o fluxo de massa produzido por um gradiente de concentração, $\partial c/\partial x$ ($ML^{-2}T^{-1}$); D_0 é o coeficiente de difusão em solução livre (L^2T^{-1}); c é a concentração do soluto no fluido em um ponto x (ML^{-3}); e x é a direção de transporte (L).

Duas características da Primeira Lei de Fick devem ser mencionadas. Primeiramente, esta lei está descrita por uma equação linear e, por maior que seja a diferença de concentração entre dois pontos, o fluxo das partículas na direção positiva do eixo x , é proporcional ao gradiente da concentração de partículas, ou seja, não existe um processo de saturação. Além disto, esta lei implica em uma independência de fluxos: o fluxo de um soluto independe do fluxo de outros solutos, ou seja, não existe acoplamento entre os fluxos.

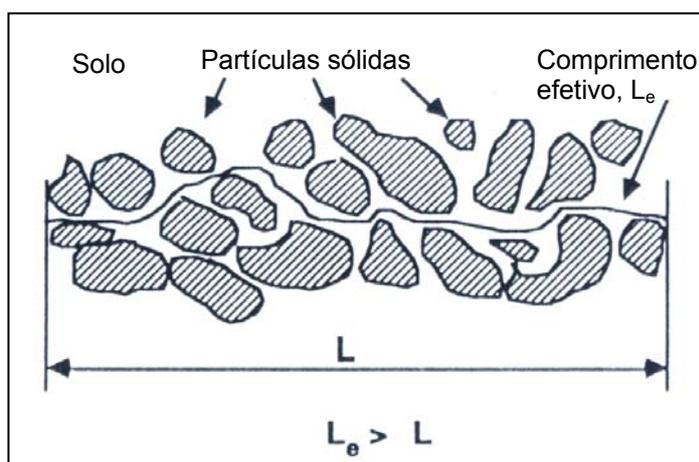


FONTE: ROWE et al. 1995

Figura 2.5- Ilustração esquemática da difusão de cátions e ânions de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração em um solo argiloso saturado.

A presença de partículas de solo, em particular, argilominerais adsorventes e matéria orgânica, dificulta o processo de difusão. Este processo, através das partículas de argila, envolve o movimento difusivo de solutos no fluido intersticial. Na Figura 2.5 está apresentada uma ilustração da difusão de cátions e ânions através de um solo argiloso saturado (ROWE et al., 1995).

A difusão de solutos através de um solo, especialmente de granulometria fina, poderá ser mais lenta do que em solução livre já que os caminhos de migração são mais tortuosos devido à presença das partículas sólidas de solo que ocupam parte da área da seção transversal, como mostrado na Figura 2.6 (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).



FONTE: SHACKELFORD & DANIEL, 1991a

Figura 2.6 - Conceito de comprimento efetivo no transporte em solo

Segundo ROWE et al. (1995), os seguintes fatores seriam responsáveis pela difusão mais lenta no solo:

- reduções na seção transversal de fluxo;
- caminhos de migração mais tortuosos no solo (associado ao coeficiente de tortuosidade, τ);
- fluxo com pequeno volume de fluido (associado à porosidade, n , ou ao teor de umidade volumétrico, θ);
- aumento na viscosidade, especialmente, da água contida na dupla camada difusa;
- retardamento de certas espécies devido às trocas catiônica e aniônica com minerais argílicos e matéria orgânica;
- biodegradação de solutos orgânicos;

- fluxo osmótico contrário;
- desequilíbrio elétrico, possivelmente por exclusão aniônica.

Fatores que influenciam o fluxo de solutos

Devido à reduzida área da seção transversal de fluxo no solo, a concentração das espécies difusivas, c , é a concentração na fase líquida dos poros. Como o fluxo é definido com relação à área total da seção transversal, a Equação 2.11 deve ser modificada, para fluxo difusivo em solo, como (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a)

$$J_D = -D_0 \theta \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.12)$$

em que θ é o teor de umidade volumétrico, dado por

$$\theta = n S_r \quad (2.13)$$

n é a porosidade total e S_r é o grau de saturação do solo. Portanto, de acordo com a Equação 2.13, o fluxo difusivo máximo da fase líquida se dá na condição saturada do solo ($S_r=1$) e, neste caso, $\theta = n$.

A tortuosidade do solo é levada em conta, de modo geral, incluindo-se um fator de tortuosidade, τ , na Equação 2.12 de modo que,

$$J_D = -D_0 \tau \theta \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.14)$$

O fator de tortuosidade, τ , assumido como uma propriedade geométrica, é definido como sendo a relação L/L_e , em que L é uma linha reta entre os extremos de um caminho de fluxo tortuoso de comprimento efetivo, L_e (Figura 2.6). Valores típicos do fator τ variam de zero a um (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a).

Alguns autores citados por SHACKELFORD & DANIEL (1991a) levam em consideração fatores adicionais que tendem a reduzir a taxa de transporte difusivo de solutos pelo solo. Kemper et al. (1964) incorporaram um fator de fluidez ou mobilidade, α , na Equação 2.14 de maneira a considerar o aumento da viscosidade da água adjacente à superfície dos argilominerais em relação à viscosidade da água livre. Porter et al (1960) e van Shaik & Kemper (1966) incluíram um fator, ν , de modo a considerar a exclusão de ânions de pequenos poros do solo. De acordo com Berner (1971), a exclusão de ânions pode ocorrer em depósitos naturais quando a porosidade média do solo reduz-se a 0,3. A exclusão de ânions pode ser importante em solos não saturados e em poros relativamente pequenos, quando a área da seção transversal de

fluxo é reduzida (Olsen & Kemper, 1968). Levando em conta estes efeitos, a Equação 2.14 pode ser reescrita como:

$$J_D = -D_0 \tau \alpha \nu \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.15)$$

Como em muitos casos é difícil, senão impossível, separar os efeitos da geometria (τ), fluidez (α), e exclusão aniônica (ν) nos estudos de difusão em solos, NYE (1979) definiu um único parâmetro, o fator impedância, f_i , representante de todos estes efeitos:

$$f_i = \tau \alpha \nu \quad (2.16)$$

OLSEN et al. (1965) citados por SHACKELFORD & DANIEL (1991a), incluíram o teor de umidade volumétrico, θ , na definição do fator tortuosidade e denominaram fator de transmissão, t_r :

$$t_r = \tau \alpha \nu \theta \quad (2.17)$$

Reescrevendo a Equação 2.15 em termos do fator impedância (Eq. 2.16) e do fator de transmissão (Eq. 2.17), obtêm-se, respectivamente,

$$J_D = -D_0 f_i \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.18)$$

$$J_D = -D_0 t_r \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.19)$$

Devido à similaridade nos resultados das Equações 2.14, 2.18 e 2.19, muitos pesquisadores reportam-se a fatores de tortuosidade, τ , quando podem estar medindo, de fato, fatores de impedância, f_i , ou fatores de transmissão, t_r . Por esta razão, SHACKELFORD & DANIEL (1991a) definiram um fator de tortuosidade aparente, τ_a , que inclui não somente a tortuosidade geométrica, τ , como também todos os outros fatores.

Como o teor de umidade volumétrico, θ , pode ser determinado independentemente de todos os outros fatores, a Primeira Lei de Fick, para a difusão de espécies químicas em solos, pode ser expressa mais convenientemente como:

$$J_D = -D_0 \tau_a \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.20)$$

A difusão que ocorre em solos é representada pelo coeficiente de difusão efetiva, D_e (L^2T^{-1}), dado por:

$$D_e = D_0 \tau_a \quad (2.21)$$

Substituindo-se a Equação 2.21 na Equação 2.20, a Primeira Lei de Fick para difusão em solos é expressa por:

$$J_D = -D_e \theta \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.22)$$

A Equação 2.22 pode ser empregada na determinação de coeficientes de difusão de espécies químicas difundindo em solos, a partir de resultados experimentais (SHACKELFORD & DANIEL, 1991a). Uma vez determinado o valor de D_e e conhecido o valor de D_0 , pode-se calcular o fator de tortuosidade aparente de uma determinada espécie química utilizando-se a Equação 2.21. O valor de τ_a é estimado somente para espécies químicas não reativas (traçadores), como pode ser visto na Tabela 2.4.

De acordo com SHACKELFORD & DANIEL (1991a), existem várias definições para o coeficiente de difusão efetiva, D_e , além da Equação 2.21. Algumas destas definições estão descritas na Tabela 2.5. Alguns pesquisadores incluíram o valor θ na definição de D_e . Estes pesquisadores salientam que a interpretação dos valores do coeficiente de difusão efetiva deve ser feita com cuidado, pois erros da ordem de 50% ou mais podem ocorrer se não se utiliza a definição apropriada para D_e .

Tabela 2.4- Fatores de tortuosidade aparente encontrados na literatura

Solo	Saturado ou não saturado	Valor de τ_a
³⁶ Cl traçador		
Mistura areia: bentonita	saturado	0,59 – 0,84
Mistura 50%areia: 50% bentonita	saturado	0,08 – 0,12
Mistura areia: bentonita	saturado	0,04 – 0,49
Cl traçador		
Silte arenoso	não saturado	0,21 – 0,35 ^a
Areia	não saturado	0,025 – 0,29 ^a
Argila siltosa	não saturado	0,064 – 0,26 ^a
Argila	não saturado	0,091 – 0,28 ^a
Silte	não saturado	0,031 – 0,57 ^a
Argila siltosa; silte arenoso	saturado	0,08 – 0,22 ^a
Argila siltosa	saturado	0,13 – 0,30 ^a
Argila	saturado	0,28 – 0,31 ^a
Br ⁻ traçador		
Argila siltosa; silte arenoso	saturado	0,19 – 0,30 ^a
Silte arenoso	saturado	0,25 – 0,35 ^a
³ H traçador		
Mistura areia: bentonita	saturado	0,33 – 0,70
Mistura areia: bentonita	saturado	0,01 – 0,22

^avalores calculados usando o valor de D_0 da Tabela 2.3 com valor de D_e obtido da referência FONTE: SHACKELFORD & DANIEL, 1991a.

Tabela 2.5 – Definições de coeficiente de difusão efetiva, D_e

Definição

$$D_e = D_0 \cdot \tau$$

$$D_e = D_0 \cdot \alpha \cdot \tau$$

$$D_e = D_0 \cdot \theta \cdot \tau$$

$$D_e = D_0 \cdot \alpha \cdot \theta \cdot \nu \cdot \tau$$

$$D_e = D_0 \cdot \tau \cdot \nu$$

$$D_e = D_0 \cdot \tau \cdot \alpha \cdot \theta$$

FONTE: Shackelford, 1988 citado em SHACKELFORD & DANIEL, 1991a.

D_e - coeficiente de difusão efetiva de espécies químicas; D_0 - coeficiente de difusão em solução livre; τ - fator de tortuosidade; α = fator de fluidez ou mobilidade; ν = fator de exclusão aniônica; θ = teor de umidade volumétrico

Como já mencionado, a Primeira Lei de Fick descreve o fluxo difusivo permanente de solutos não reativos. A equação que governa o transporte difusivo transiente de solutos não reativos em solo é conhecida como a Segunda Lei de Fick, e é dada por

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

O transporte de solutos que estão sujeitos a reações químicas e/ou bioquímicas, denominados solutos reativos, pode diferir substancialmente do transporte de solutos não reativos.

Dos numerosos tipos de reações químicas e/ou bioquímicas que podem afetar a concentração de contaminantes durante o transporte no solo, somente reações de sorção e decaimento radioativo são modeladas rotineiramente. Reações de dissolução, precipitação, oxi-redução e complexação não são normalmente modeladas. Para os solutos reativos, sem decaimento, sujeitos às reações de sorção reversíveis durante o transporte difusivo no solo, a Equação 2.23 pode ser modificada como se segue (BEAR, 1972; FREEZE & CHERRY, 1979):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial S'}{\partial t} \quad (2.24)$$

S' é a concentração sorvida das espécies químicas expressa em termos da massa das espécies sorvidas por unidade de volume de vazios (ocupados pela fase líquida), dada por:

$$S' = \frac{\gamma_d}{\theta} S \quad (2.25)$$

em que S é a concentração sorvida expressa como massa de soluto sorvida por massa de solo e γ_d é a massa específica do solo seco.

Diferenciando-se a Equação 2.25 em relação ao tempo, e substituindo-se a expressão resultante na Equação 2.24, obtém-se, após rearranjo dos termos, a

expressão da Segunda Lei de Fick para solutos reativos sujeitos às reações de sorção reversíveis durante o transporte difusivo no solo (BEAR, 1972; FREEZE & CHERRY, 1979):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{R_d} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

em que R_d é o fator de retardamento, determinado em laboratório, a partir de ensaios em coluna ou ensaios de equilíbrio em lote e dado por

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c} \quad (2.27)$$

O fator de retardamento representa a razão entre a velocidade do fluido e a velocidade de transporte para o centro de massa de um soluto reativo (FREEZE & CHERRY, 1979). Para solutos não reativos, o valor de R_d é igual à unidade e, portanto, o soluto é transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente. Para solutos reativos, $R_d > 1,0$, estes solutos são transportados a uma velocidade menor do que a do solvente. Este fator, adimensional, representa ainda uma medida da capacidade de atenuação de um dado solo em relação a determinadas espécies químicas.

Para as isotermas de Langmuir (Equação 2.7) e de Freundlich (Equação 2.9), os valores de $\partial S / \partial c$ são obtidos utilizando-se as Equações 2.29 e 2.30, respectivamente,

$$\frac{\partial S}{\partial c} = \frac{S_m b}{(1 + bc)^2} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial S}{\partial c} = K_f c^{\varepsilon-1} \quad (2.30)$$

de modo que, para a isoterma de Langmuir, a equação que permite estimar R_d é

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\theta} \frac{S_m b}{(1 + bc)^2} \quad (2.31)$$

e para a isoterma de Freundlich o valor de R_d é dado por

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\theta} K_f c^{\varepsilon-1} \quad (2.32)$$

2.3.1.1 Equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo

A maioria dos modelos de aplicação prática do transporte de contaminantes em meios porosos inclui somente os processos físicos de advecção, difusão molecular e dispersão, e o processo químico de adsorção. Para reduzir a equação de transporte advectivo-difusivo a uma forma mais aplicável, algumas hipóteses simplificadoras são freqüentemente necessárias (SHACKELFORD, 1993):

- admite-se o meio poroso como homogêneo, isotrópico e indeformável;
- admite-se que o transporte é governado por fluxo estacionário e o fluido é suposto incompressível;
- somente traços de concentração nos solutos são considerados de modo que variações na densidade do fluido devidas às variações nas concentrações do soluto podem ser desprezadas;
- processos acoplados de fluxo são usualmente desprezados e somente as reações de troca equilibradas (reações de sorção reversíveis) são incluídas na modelagem de transporte de solutos reativos através de meios porosos.

Quando estas hipóteses são aceitáveis, o transporte unidimensional de soluto através de um solo homogêneo saturado em regime permanente de fluxo é descrito pela equação de advecção-dispersão (FREEZE & CHERRY, 1979).

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.33)$$

em que R_d é o fator de retardamento; D_h é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica; e v_x é a velocidade de percolação unidimensional;

2.3.1.2 Métodos para determinar o coeficiente de difusão efetiva

A determinação do coeficiente de difusão efetiva, D_e , baseia-se, de modo geral, nas leis de Fick. Os métodos empregados para medir o coeficiente de difusão efetiva de espécies químicas podem ser agrupados em duas categorias, transiente e permanente, correspondentes ao tipo de equação de transporte utilizada para a determinação do valor de D_e .

A utilização do método permanente na determinação de valores de D_e de solutos reativos não requer que se conheça o valor do fator de retardamento, R_d , uma vez que, por definição, não existe retardamento de solutos em regime permanente (CARVALHO et al., 1999). Entretanto deve-se levar em conta que:

- o tempo necessário para que se estabeleça uma condição permanente com solutos reativos será maior do que aquele necessário para solutos não reativos, especialmente para amostras muito espessas;

- a massa de soluto que difunde deve ser reposta no reservatório fonte e a massa de soluto que chega ao reservatório de coleta deve ser removida, de modo a manter um gradiente de concentração constante na amostra e, com isto, estabelecer uma condição permanente.

Vários métodos de ensaios de laboratório, para simular a difusão transiente unidimensional, têm sido utilizados para medir o coeficiente de difusão de espécies dissolvidas em solos argilosos saturados: da coluna, com concentração constante ou decrescente da fonte contaminante; da meia-célula e o método do reservatório duplo ou simples (SHAKELFORD, 1991). Para a maioria dos ensaios, as hipóteses assumidas na formulação teórica são que: (1) as espécies migram de modo compatível com a Lei de Fick; (2) os solutos reativos estão envolvidos somente nas interações por adsorção lineares instantâneas; (3) os coeficientes de difusão e adsorção são uniformes através da camada de solo e não variam em relação ao tempo; e (4) a camada de solo é homogênea em relação à porosidade efetiva e à densidade seca do solo (BARONE, 1990).

A metodologia seguida no método da coluna é semelhante àquela empregada no ensaio de permeabilidade, diferindo, entretanto, no que se refere à necessidade de medir a concentração química no efluente e na geração de vários volumes de poros do fluxo com a solução química.

No ensaio tradicional, cujo esquema está apresentado na Figura 2.7a, com concentração constante da fonte contaminante, uma coluna cilíndrica é preenchida com solo e saturada, inicialmente por um solvente, usualmente água, até que seja estabelecido um regime de fluxo permanente. Em seguida, a solução contaminante de interesse, com concentração inicial conhecida, c_0 , é permanentemente aplicada sobre a coluna durante o tempo de duração do ensaio. Esta solução migra através da amostra impulsionada pelo gradiente hidráulico imposto. Amostras de efluentes drenados das colunas são coletadas e as concentrações de solutos são determinadas por procedimentos químicos padronizados. Os resultados são colocados em um gráfico na forma de uma curva de chegada do soluto, ou curva de eluição (*breakthrough curves*), representando o número de volume de poros (ou tempo), V/V_v , versus a concentração relativa de efluente (c/c_0). As curvas de chegada são, então, avaliadas utilizando um modelo analítico de transporte apropriado para determinar os parâmetros de transporte associados, fator de retardamento e coeficiente de dispersão

hidrodinâmica. Curvas típicas estão mostradas na Figura 2.7b para solutos reativos e não reativos. Pode-se observar a forma de “S” destas curvas, conseqüência da dispersão do soluto durante o transporte através do solo.

No ensaio em coluna, as condições inicial e de contorno são dadas por:

$$c(x \geq 0, t=0)=0$$

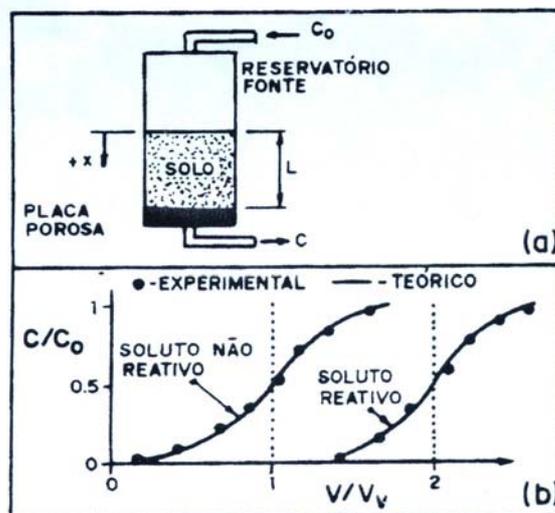
$$c(x=0, t \geq 0)=c_0 \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial c(x=\infty, t \geq 0)}{\partial x}=0$$

A solução analítica (Equação 2.35) de OGATA & BANKS (1961) para a equação de advecção-dispersão (Equação 2.33), é utilizada para ajustar os dados experimentais.

$$c(L, t) = \frac{c_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{R_d L - v_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) \right] + \exp \left(\frac{v_x L}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{R_d L + v_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) \right] \right\} \quad (2.35)$$

em que c_0 é a concentração da solução no reservatório; R_d é o fator de retardamento; L é o comprimento da coluna de solo; v_x é a velocidade de percolação; D_h é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica; t é o tempo e erfc é a função erro complementar apresentada no Apêndice A (ABRAMOWITZ & SEGUN, 1968).



FONTE: SHACKELFORD, 1991

Figura 2.7 – Método da coluna com concentração constante: a) montagem; b) curva de concentração relativa

De acordo com a Equação 2.4, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , é igual à soma do coeficiente de dispersão mecânica, D_m , e do coeficiente de difusão efetiva, D_e . A dificuldade em se utilizar a Equação 2.35 para calcular o valor do coeficiente de difusão efetiva deve-se à necessidade de se conhecer, a priori, o valor de D_m . Uma forma alternativa seria a de realizar o ensaio em coluna com velocidade de fluxo suficientemente baixa, de modo que a dispersão mecânica pudesse ser negligenciada e o coeficiente de difusão fosse aproximadamente igual ao coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

ROWE et al. (1988) sugeriram um ensaio em coluna modificado, com a vantagem operacional da concentração inicial das espécies químicas no reservatório fonte poder diminuir com o tempo. Com os resultados experimentais de concentração vs. tempo e uma solução semi-analítica da equação de advecção-dispersão, implementada no programa computacional POLLUTE, é possível ajustar uma curva teórica aos dados experimentais e determinar o valor de D_h .

No método da meia-célula, duas meias células são unidas de modo a permitir que ocorra somente a difusão de solutos, conforme mostrado na Figura 2.8a. Os perfis de concentração que irão acontecer ao longo do solo, de um instante inicial, t_0 , até um tempo infinito, t_3 (condição de equilíbrio), passando pelos instantes intermediários t_1 e t_2 estão mostrados na Figura 2.8b. Ao término do ensaio, a amostra de solo é seccionada e análises químicas definem os perfis de concentração. Aos dados experimentais são ajustadas as soluções teóricas em que podem ser utilizadas as modelagens:

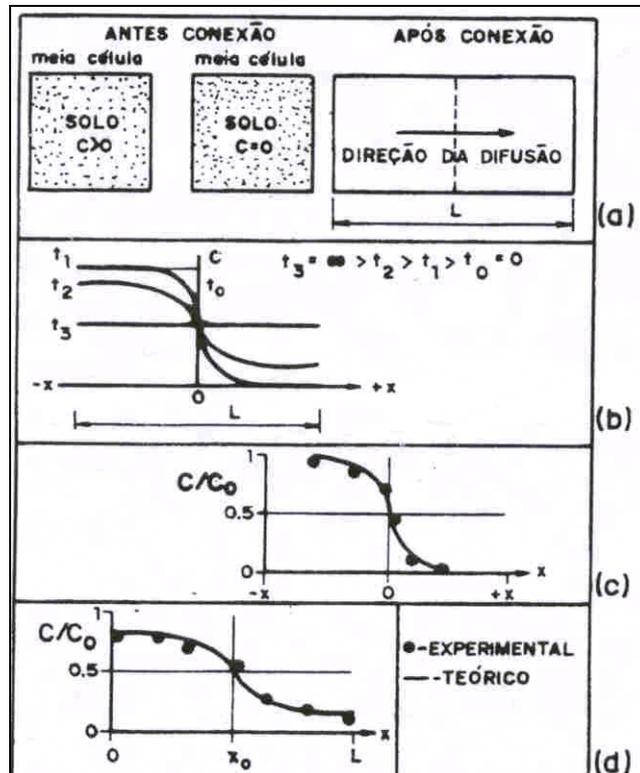
a) Meio infinito: o perfil de concentração não alcança a extremidade das células (Figura 2.8c) e o meio poroso pode ser considerado infinito. A solução analítica, neste caso, será (Crank, 1975, citados por SHACKELFORD, 1991):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_e t}{R_d}}} \right) \quad (2.36)$$

b) Meio finito: o perfil de concentração atinge a extremidade da célula (Figura 2.8d) e o meio poroso pode ser considerado finito em sua extensão. A solução analítica é dada pela Equação 2.37 (Carslaw & Jaeger, 1959, citados por SHACKELFORD, 1991):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{x_0}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_e m^2 \pi^2 t / R_d L^2)}{m} \cos\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi x_0}{L}\right) \quad (2.37)$$

Na Figura 2.9 estão apresentados os esquemas ilustrativos dos métodos do reservatório duplo e simples. Estes métodos são similares ao método da coluna, porém não se permite fluxo por advecção, ou seja, ocorre somente o transporte difusivo (ROWE et al., 1995).



FONTE: SHACKELFORD, 1991

Figura 2.8 – Método da meia célula: a) montagem; perfis de concentração; b) no solo; c) meio infinito; d) meio finito

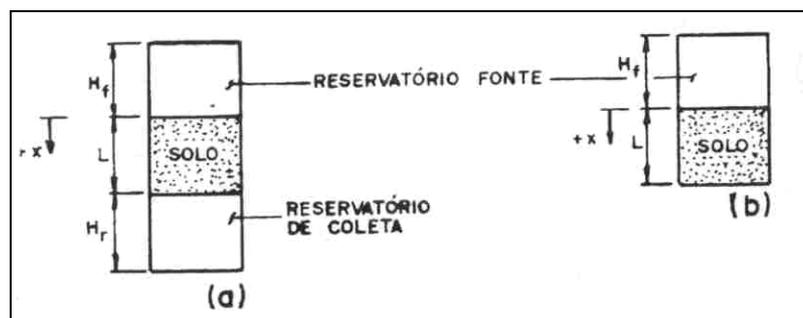


Figura 2.9 – Montagem: a) reservatório duplo; b) reservatório simples (adaptado de ROWE et al., 1995).

O ensaio do reservatório simples pode ser realizado admitindo-se a concentração de soluto no reservatório constante ou decrescente com o tempo. No primeiro caso, a

concentração das espécies de interesse é mantida constante na solução em contato com a amostra de solo saturada. O tempo de duração do ensaio deverá ser suficientemente longo para permitir que o perfil de difusão se estenda mas não atinja a outra extremidade da amostra de solo. Ao final do ensaio, a camada de solo é seccionada em um número de fatias e é medida a concentração das espécies na água intersticial de cada uma das fatias. Se o perfil de difusão não penetra completamente através do solo, o meio pode ser tratado como infinito na profundidade, de modo que as condições iniciais e de contorno podem ser escritas como:

- Condições iniciais:

$$c(z = 0, t = 0) = c_0 \quad (2.38)$$

$$c(z > 0, t = 0) = 0$$

em que z é a coordenada unidimensional na direção da profundidade (equivalente a coordenada x nas equações anteriores).

- Condições de contorno:

$$c(z = 0, t > 0) = c_0 \quad (2.39)$$

$$c(z = \infty, t > 0) = 0$$

em que c é a concentração da espécie na água intersticial do solo; c_0 é a concentração da solução fonte; z é a profundidade; t é o tempo. Para estas condições, a solução para a equação de difusão (Equação 2.23) unidimensional (Crank, 1975 citado por BARONE, 1990) é:

$$\frac{c}{c_0} = \operatorname{erfc} \frac{z}{2(D^* t)^{1/2}} \quad (2.40)$$

em que o coeficiente de difusão aparente, D^* , é definido como:

$$D^* = \frac{D_e}{\left(1 + \frac{\gamma_d K_d}{n'}\right)} = \frac{D_e}{R_d} \quad (2.41)$$

e K_d é o coeficiente de distribuição (sorção linear); γ_d é a densidade do solo seco e n' é a porosidade efetiva.

ROWE et al. (1988), trabalhando com solo argiloso de Ontário, concluíram que a porosidade (n), determinada a partir do teor de umidade na saturação, fornece um bom indicador da porosidade efetiva (n').

Ajustando o coeficiente de difusão aparente, a curva teórica da Equação 2.40 é comparada com os perfis de concentração medidos em laboratório, de modo a fornecer um valor inferido de D^* . No caso de espécies reativas, o valor de D^* pode ser calculado por meio da Equação 2.41 que requer, entretanto, que se conheçam, a priori, os valores de n' e de K_d . O valor da porosidade efetiva pode ser estimado com base na literatura. Para a determinação do valor de K_d , é necessária, usualmente, a realização de ensaios de equilíbrio em lote (BARONE, 1990).

O ensaio do reservatório simples pode ser realizado, também, admitindo-se a concentração de soluto no reservatório decrescente com o tempo. Um esquema deste tipo de ensaio está apresentado na Figura 2.10. Trata-se do mesmo tipo de ensaio denominado ensaio de BARONE et al. (1989). O tratamento matemático é similar ao apresentado anteriormente, e o programa computacional POLLUTE pode ser utilizado na obtenção dos parâmetros. As hipóteses assumidas neste tipo de ensaio são similares às aquelas apresentadas no início deste item. Admitindo estas hipóteses, é possível demonstrar que a concentração no reservatório, c_s , é uma função da concentração inicial, c_0 , do volume de solução, da área da seção transversal da amostra de solo, e do fluxo de massa, J_s , através da superfície (S) da amostra. Esta condição de contorno é expressa pela equação:

$$c_s(t) = c_0 - \frac{1}{h_s} \int_0^t J_s(t) dt \quad (2.42)$$

em que h_s é a altura da solução fonte no reservatório, calculada como sendo o volume de solução dividido pela área da seção transversal da amostra de solo, perpendicular à direção da difusão (BARONE, 1990). Utilizando a primeira Lei de Fick, o fluxo de massa pode ser relacionado ao gradiente de concentração através da superfície da amostra de solo, de modo que,

$$J_s(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_s \quad (2.43)$$

Como a base da célula é impermeável, a condição de contorno na base é de fluxo nulo, ou seja,

$$J_b(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_b = 0 \quad (2.44)$$

Para as condições de contorno dadas pelas Equações 2.43 e 2.44, ROWE & BOOKER (1985), citados por BARONE (1990), propuseram uma solução semi-analítica para a equação de difusão unidimensional (Equação 2.23) que foi implementada no programa computacional POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994).

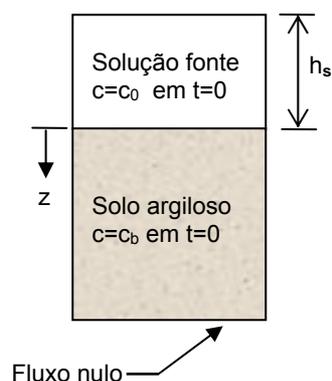


Figura 2.10 – Esquema do ensaio de Barone (BARONE, 1990)

A escolha do tipo de ensaio depende, além do material disponível, da preferência do pesquisador (YONG et al., 1992) e os valores obtidos do coeficiente de difusão são, exclusivamente, válidos para o elemento químico em estudo.

Tabela 2.6 – Coeficiente de difusão efetiva para solos saturados (adaptado de RITTER et al. 1995).

Espécie química	solo	Método de medida	Coeficiente de difusão		ρK_d
			definição	valor ($\times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$)	
$^{36}\text{Cl}^-$	Areia-bentonita	MC(1)	$D_0\tau/R_d$	7,0 - 10,0	-
Cl^-	Argila siltosa	CCC	$D_0\tau$	6,0 - 10,0	-
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	5,7 - 6,3	0,0
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	7,5(c.i.)(2) 5,9(ss)(2)	0,0
K^+	Caulinita	RSCD	$D_0\tau$	4,4 - 10,0	-
	Argila mole	ED	$D_0\tau$	3,6	0,0
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	6,3 - 7,0	7,0
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	6,0(c.i.)(2) 7,5(s.s.)(2)	1,7 4,5
Na^+	Caulinita	RSCD	$D_0\tau$	12 - 18	-
	Argila siltosa	CCC	$D_0\tau$	2,5 - 3,5	-
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	4,8 - 5,7	0,18
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	4,6(c.i.)(2) 5,6(s.s.)(2)	0,25 0,75
Fe^{2+}	Argila mole	ED	$D_0\tau$	3,2	0,0
	Montimorilonita	RSCC	$D_0\tau/R_d$	1,0	-
Fe^{3+}	Montimorilonita	RSCC	$D_0\tau/R_d$	0,16 - 0,44	-
$^{85}\text{Sr}^{2+}$	Areia-bentonita	MC	$D_0\tau/R_d$	5,0 - 20	-
Mg^{++}	Argila mole	ED	$D_0\tau$	1,7	0,0
SO_4^-	Argila mole	ED	$D_0\tau$	2,1	0,0

(1) MC = meia célula; CCC = ensaio de coluna com concentração constante; CCD = ensaio de coluna com concentração diminuindo; RSCD = reservatório simples com concentração diminuindo; RSCC = reservatório simples com concentração constante; ED = ensaio de difusão.

(2) (c.i.) = chorume integral; (s.s.) = sal simples

Na Tabela 2.6 estão apresentados valores para o coeficiente de difusão efetiva, D_e , obtidos utilizando-se diferentes tipos de ensaio.

2.4 Programa computacional POLLUTE[®] (ROWE & BOOKER, 1994)

O programa POLLUTEv6 é um *software* que implementa a solução da equação de advecção-dispersão unidimensional para depósitos em camadas de extensão finita ou infinita, e não exige um procedimento de marcha no tempo, por usar uma técnica de camada finita para modelar a migração do contaminante. Esta técnica fornece resultados numericamente estáveis e exatos e requer, relativamente, pouco esforço computacional. O programa calcula as concentrações de um contaminante em profundidades e instantes de tempo definidos pelo usuário. É de simples execução e pode ser usado para análise de transporte de contaminantes de modo rápido e preciso.

Além de considerar o transporte advectivo-dispersivo, o programa leva em conta os mecanismos químicos de sorção e de decaimento radioativo e biológico e o transporte de contaminante através de fraturas.

Algumas das características básicas do programa são:

- ⇒ calcula as concentrações a qualquer profundidade e instante de tempo;
- ⇒ inclui fraturas 1-D, 2-D, ou 3-D em qualquer camada;
- ⇒ supõe fonte de concentração variável ou constante no tempo;
- ⇒ simula a remoção dos percolados utilizando um sistema de coleta;
- ⇒ especifica a base como uma camada permeável, impermeável, ou de espessura infinita;
- ⇒ modela as espécies químicas reativas admitindo sorção linear;
- ⇒ simula o decaimento radioativo e biológico;
- ⇒ inclui aquíferos múltiplos e sistemas de coleta de chorume;
- ⇒ representa geomembranas e geossintéticos como camadas;
- ⇒ calcula automaticamente a concentração máxima em qualquer profundidade e instante de tempo;
- ⇒ leva em consideração o tempo de vida útil do aterro, com a geração gradual do contaminante;

- ⇒ inclui fonte de contaminação e propriedades das camadas variáveis com o tempo, simulando possíveis falhas dos sistemas de engenharia;
- ⇒ modela espécies químicas não conservativas utilizando os modelos de sorção linear, de Freundlich ou de Langmuir;
- ⇒ modela a mudança de fase (líquida, gasosa, sólida) dentro de qualquer camada para representar sistemas de coleta de chorume secundários não saturados, geomembranas e orgânicos voláteis, etc.

2.5 Trabalhos Anteriores

RITTER et al (2003) realizaram ensaios de difusão no material escavado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) em que a solução contaminante utilizada foi o próprio chorume. As amostras de solo foram coletadas na barreira lateral construída anteriormente ao Aterro na tentativa de minimizar a migração de chorume. O solo era constituído por 70% de argila de alta plasticidade e apresentava 5% de matéria orgânica, o que lhe conferia uma significativa capacidade de troca catiônica. Tinha como argilomineral predominante a esmectita.

O ensaio de difusão simples foi realizado em uma célula do tipo BARONE et al. (1989), com 10 cm de diâmetro, durante um período de três dias. Findo este prazo, a amostra foi fatiada e o líquido intersticial, de cada fatia, extraído para análise química por meio de equipamento pneumático. Os íons pesquisados foram cloreto, cálcio e magnésio. A partir dos dados de concentração obtidos, foram traçados os gráficos dos perfis de concentração medida com a profundidade na amostra para cada um dos íons. Curvas teóricas foram ajustadas aos perfis obtidos experimentalmente por meio do programa computacional POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994). Os coeficientes de difusão foram determinados utilizando para o parâmetro de sorção o valor $K_d=0$, em que K_d é o coeficiente de distribuição. Foi observada a desorção de cálcio e magnésio. Os valores encontrados para os coeficientes de difusão para o cloreto ($D_e=0,005 \text{ m}^2/\text{ano}$), cálcio ($D_e=0,004 \text{ m}^2/\text{ano}$) e magnésio ($D_e=0,004 \text{ m}^2/\text{ano}$) foram da mesma magnitude mas, entretanto, extremamente baixos.

BOSCOV et al. (1999) apresentaram uma pesquisa sobre o transporte difusivo de doze elementos geralmente presentes no chorume de aterros domésticos e industriais. Os metais estudados, alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, crômio, ferro, manganês, mercúrio, prata e selênio, são controlados pelas legislações de água para o consumo humano. A determinação analítica das concentrações das soluções de partida e das amostras líquidas coletadas nos ensaios foi realizada por

espectrofotometria de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES). O ensaio de difusão de BARONE et al. (1989) foi adaptado para solos compactados. Os ensaios foram realizados para cada metal separadamente, com soluções com concentração de 100mg/L e pH=1 e pH=4. Também foram realizados ensaios de referência, sem adição de cátions metálicos com pH=1 e pH=4. Para os ensaios de difusão utilizando soluções com concentração de 100 mg/L e pH=4 foram apresentadas as seguintes observações:

- para todos elementos houve uma diminuição mais rápida da concentração no reservatório, principalmente para os cátions trivalentes, os quais sofrem hidrólise a este valor de pH;
- a associação dos fenômenos de hidrólise dos metais e a maior adsorção pelo solo com pH=4 causam, significativamente, menores concentrações na água intersticial do solo se comparado com pH=1. As concentrações na água intersticial da camada superior do corpo-de-prova foram menores do que 1% da concentração inicial do reservatório para a maioria dos elementos, não excedendo 15% para nenhum dos elementos estudados.
- o alumínio foi extraído do solo, mas em menor quantidade que em pH=1.

PAULA et al. (1999) realizaram ensaios de difusão pura em amostras de um local denominado área de disposição 1 de sedimentos dragados das Lagoas de Camorim e Tijuca, RJ. Nesta área, o solo caracteriza-se como arenoso de cor cinza, não plástico, com fragmentos de conchas, porcentagem de finos (fração < 2 μ m) menor que 6% e teor de matéria orgânica igual a 0,73%. Foram coletadas quatro amostras deformadas de solo, de dois furos de sondagem, antes da disposição dos sedimentos. Passados seis meses da remoção dos sedimentos para uma área definitiva, foram coletadas novas amostras deformadas do solo da área. Com base nos resultados de ensaios em laboratório, os autores concluíram que as amostras possuíam características geotécnicas semelhantes, e novos ensaios foram realizados em que foram consideradas duas amostras: uma mistura com porcentagem em peso igual de cada uma das amostras iniciais e a amostra coletada após a disposição e remoção dos sedimentos, que não foi misturada às demais. Para o ensaio de difusão pura foram utilizadas células adaptadas do modelo da Universidade de Western Ontário (Barone et al., 1989), do tipo reservatório simples, em que o fluido utilizado consistiu de uma solução de nitrato de zinco diluído a 200mg/L. O período de ensaio foi de nove dias.

GILLHAN et al. (1984) mediram o coeficiente de difusão usando o método de *meia-célula* para dois solutos não reativos (^{36}Cl e ^3H) e um soluto reativo (^{85}Sr) em sete misturas de bentonita e areia silicosa a uma fração de 0 a 100%, por peso, de

bentonita. Os fatores de tortuosidade foram calculados a partir de resultados de ensaios de difusão de solutos não reativos e os fatores de retardamento calculados com solutos reativos a partir de medidas dos coeficientes de distribuição (K_d), densidade e porosidade. Os resultados mostraram que o transporte difusivo de solutos reativos e não reativos são consistentes com a equação da difusão. Na prática os resultados mostraram que, devido a interações entre o coeficiente de distribuição, densidade e porosidade, um aumento no teor de argila além de 5 a 10% não resultou em maiores reduções do coeficiente de difusão de solutos reativos.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

O Município de Visconde de Rio Branco, localizado na Zona da Mata de Minas Gerais (Figura 3.1), foi fundado pelo padre Manoel de Jesus Maria a pedido do então governador da província Diogo Lobo da Silva, em meados do século XVIII, para facilitar a colonização das terras próximas à região onde hoje está localizado o Município de Rio Pomba.

O município possui área de 244,70 km² e faz fronteira, a leste, com Guiricema, a oeste, com Ubá e Divinésia, ao norte, com São Geraldo e, ao sul, com Guidoal. Suas coordenadas geográficas são: 21°00' de latitude S e 42°00' de longitude W Gr.

O relevo caracteriza-se pela presença de formações montanhosas componentes da Serra da Mantiqueira, com topografia acidentada de elevação variável. A sede do município situa-se a 400 metros em relação ao nível do mar, sendo que nos pontos mais altos a altitude chega a atingir 900 metros.

O clima predominante é o subtropical úmido, caracterizado por duas estações marcantes, inverno seco e verão chuvoso apresentando temperatura média anual de 21,8°, e precipitação média anual de 1250mm.

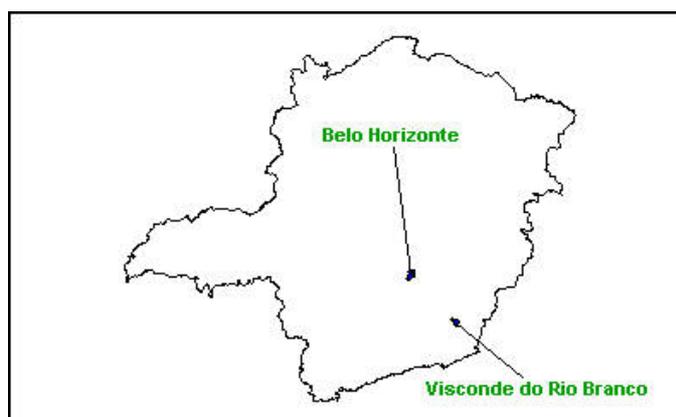


Figura 3.1 – Localização do Município de Visconde do Rio Branco no Estado de Minas Gerais

A área escolhida para a implantação do aterro sanitário tem cerca de 17 hectares e está localizada a, aproximadamente, 3 km do centro urbano (Figura 3.2). Apesar de apresentar uma declividade acentuada em alguns trechos, a área escolhida foi

considerada adequada já que estes problemas puderam ser contornados adequadamente no projeto (AZEVEDO et al., 2004).

A economia do município de Visconde do Rio Branco está baseada na agroindústria açucareira, pecuária leiteira, suinocultura e avicultura.

A composição gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) do Município de Visconde do Rio Branco está apresentada no Quadro 3.1.



Figura 3.2 – Vista geral da área do Aterro Sanitário de Visconde do Rio Branco

Quadro 3.1 – Composição Gravimétrica dos RSU de Visconde do Rio Branco – MG.

Material	Peso Total (kg)	%	Material	Peso Total (kg)	%
Papel	35,38	3,44	Ferrosos	30,8	3
Papelão	176,6	17,17	Outros Metais	0,6	0,06
Vidro	19,5	1,9	Borracha	5	0,49
Plástico Filme	30,5	2,97	Madeiras	21,5	2,09
Plástico Duro	19,5	1,9	Trapos	6,6	0,64
Plástico PET	5,5	0,53	Outros	70,6	6,87
Alumínio	4,3	0,42	Mat. Orgânica	602	58,54
			TOTAL	1028,38	100,00

FONTE: AZEVEDO et al., 2004

Foi executada uma campanha de sondagens à percussão, constituída por sete furos com medidas de SPT a cada metro. Nestas sondagens, observou-se um perfil de intemperismo típico de solo residual de gnaiss e inferiu-se que a cota mais elevada do lençol freático encontra-se, aproximadamente, a quatro metros abaixo da cota de implantação da primeira célula (Figura 3.2).

O programa de ensaios de laboratório constou de ensaios de caracterização geotécnica (granulometria conjunta, limites de consistência e peso específico dos sólidos), compactação, permeabilidade (NASCENTES, 2003), mineralogia da fração

argila, análises químicas e físico-químicas e ensaios de difusão em que se utilizou uma célula modelo BARONE et al. (1989).

Os ensaios de caracterização foram realizados de acordo com as normas técnicas pertinentes. A caracterização geotécnica do solo foi realizada no Laboratório de Engenharia Civil (LEC) do Departamento de Engenharia Civil da UFV. A caracterização físico-química do solo e das soluções, e as análises mineralógicas da fração argila foram executadas no Laboratório de Análises Químicas e no Laboratório de Mineralogia, respectivamente, do Departamento de Solos da UFV.

3.2 Material

O solo em estudo, residual de gnaiss, foi utilizado na construção da camada de base das células do Aterro Sanitário do Município de Visconde do Rio Branco, MG. As amostras foram coletadas no horizonte B.

Os ensaios de caracterização geotécnica foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil do DEC/UFV, de acordo com as normas técnicas listadas na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 estão apresentados os resultados obtidos destes ensaios.

O solo foi classificado, de acordo com o sistema Unificado de Classificação (USC), como um argila siltosa (ML-CL).

Nas Figuras 3.3 e 3.4 estão representadas, respectivamente, a curva de compactação na Energia do Proctor Normal e curva granulométrica do solo.

Tabela 3.1- Normas Brasileiras para ensaio de caracterização e compactação de solos

Ensaio	Normas brasileiras
Granulometria	ABNT NBR-7181/84
Limites de consistência (LL e LP)	ABNT NRB-6459/84 e ABNT NRB-7180/84
Peso específico dos sólidos (γ_s)	ABNT NRB-6508/84
Compactação	ABNT NRB-6457/86

Tabela 3.2 – Caracterização geotécnica do solo

Granulometria				Limites de Atterberg			Índices físicos			
Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Pedreg. (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)	γ_s (kN/m ³)	Atividade	$\gamma_{dmáx}$ (kN/m ³)	W _{ótima} (%)
45	10	43,3	1,7	47	30	17	27,67	0,41	16,24	20,40

LL-limite de liquidez; LP-limite de plasticidade; IP-índice de plasticidade; γ_s -peso específico dos sólidos; $\gamma_{dmáx}$ - peso específico máximo do solo seco; W_{ótima}- teor de umidade ótimo

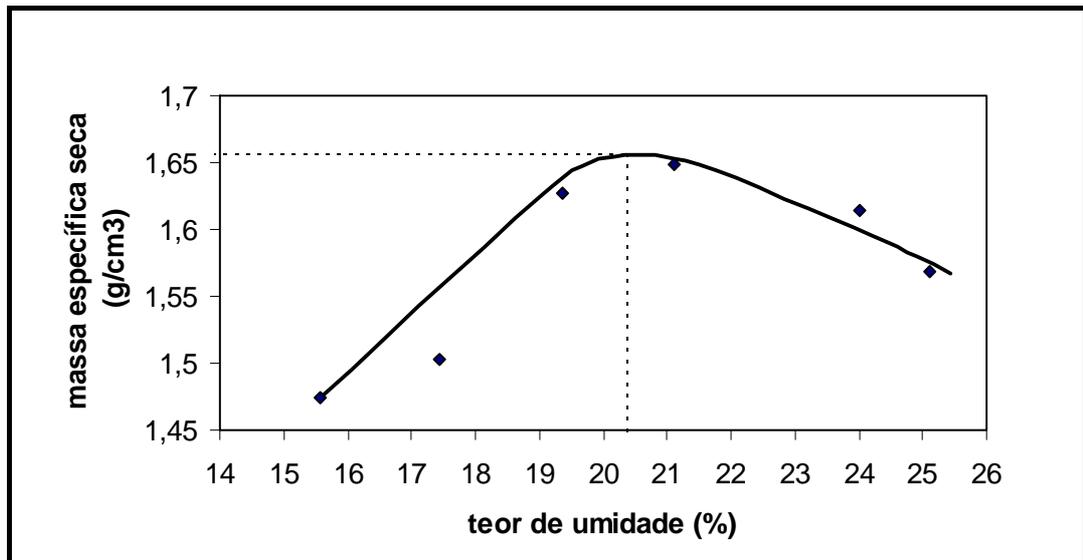


Figura 3.3 – Curva de compactação do solo

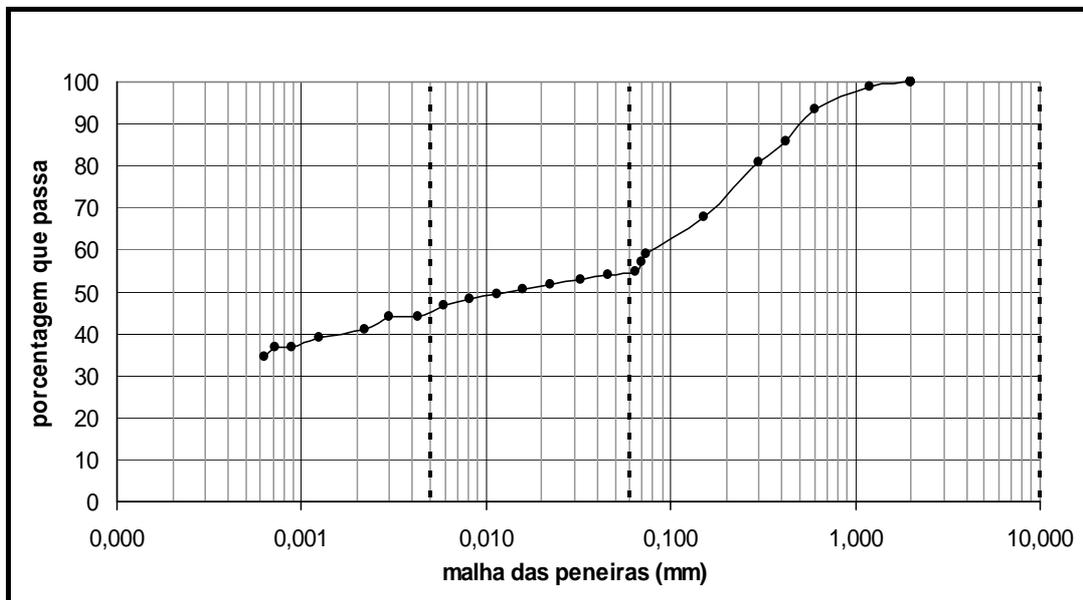


Figura 3.4 – Curva granulométrica do solo

3.2.1 Análises químicas e físico-químicas do solo

Na Tabela 3.3 estão apresentadas algumas características químicas e físico-químicas do solo.

Segundo Stevenson (1985), citado em PAULA et al. (1999), cerca de 25 a 90% da capacidade de troca catiônica dos solos de superfície podem ser atribuídos à matéria orgânica.

Tabela 3.3 - Análises químicas e físico-químicas do solo

P	K	Zn	Fe	Mn	Cu	P-rem	MO	pH
mg/dm ³						mg/L	dag/kg	H ₂ O
3,4	19	13,67	44,9	15,7	1,83	26,1	1,09	6,59

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	CTC _(t)	CTC _(T)	V	m
cmol _c /dm ³							%	
2,43	0,44	0,00	2,8	2,92	2,92	5,72	51,0	0,0

pH em água, KCl e CaCl₂ - Relação 1:2,5
P - Na - K - Fé - Zn - Mn - Cu - Extrator Mehlich 1
7,0
Ca - Mg - Al - Extrator: KCl - 1 mol/L
H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0
B - Extrator água quente
S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético
SB = Soma de Bases Trocáveis

CTC_(t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva
CTC_(T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0
V = Índice de Saturação de Bases
m = Índice de Saturação de Alumínio
ISNa - Índice de Saturação de Sódio
Mat. Org. (MO) = C.Org x 1,724 - Walkley-Black
P-rem = Fósforo Remanescente

3.2.2 Análises mineralógicas da fração argila

A análise mineralógica da fração argila foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa e consistiu na difração de raio-X usando tubo de Cobalto, potência de 45kV e corrente de 30 mA, com presença de monocromador de grafite curvo, com a finalidade de identificar os principais minerais presentes (NASCENTES, 2003), como mostra a Figura 3.5.

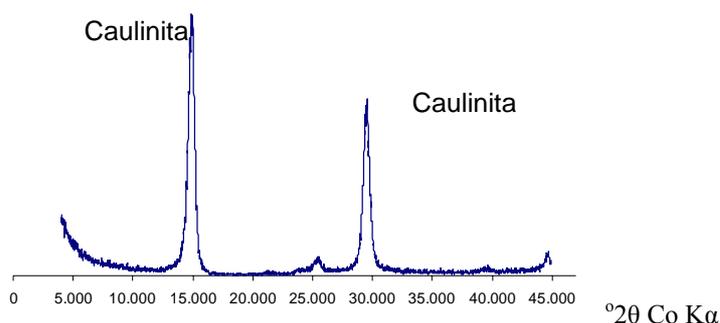


Figura 3.5 – Difratograma da fração argila

FONTE: NASCENTES et al., 2003

No difratograma pode-se observar a presença de dois grandes picos, de primeira e segunda ordem, respectivamente, da caulinita, indicando sua predominância (NASCENTES, 2003).

Os baixos valores de CTC_(t) e CTC_(T) encontrados são característicos de solos com predominância de caulinita na fração argila.

3.3 Solução contaminante

A solução contaminante consistiu em uma solução de nitrato de zinco com pH igual 5,4 ou 5,8 e concentração de partida de zinco de aproximadamente 100mg/L

equivalente à concentração em choroume de resíduos perigosos. De acordo com BOSCOV et al. (1999), o valor elevado de concentração facilita a observação das análises químicas.

3.4 Ensaio de difusão

Este tipo de ensaio consiste na simulação da contaminação através do contato direto do líquido com o corpo de prova de solo compactado e saturado.

Foram realizados ensaios em seis corpos de prova utilizando-se o método do reservatório simples para concentração da fonte contaminante variável. A metodologia seguida foi semelhante à apresentada por BARONE et al. (1989) e adaptada por BOSCOV (1997) para amostras compactadas.

Os corpos de prova, denominados CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, foram ensaiados com uma solução de zinco à concentração de aproximadamente 100mg/L. O corpo de prova CP6 foi ensaiado como referência em que se utilizou, como fluido, água desionizada sem adição do cátion metálico.

O ensaio de difusão, executado em ambiente com temperatura controlada, consistiu nas seguintes etapas: compactação da amostra de solo dentro do cilindro de acrílico; saturação com água destilada; retirada do excesso de água; e preenchimento da célula com a solução contaminante. Ao longo do ensaio, a solução foi continuamente agitada, por meio de uma palheta ligada a um motor, para manter uma concentração homogênea.

Amostras de solução foram coletadas a intervalos regulares de tempo para o monitoramento da concentração da solução.

Ao final do ensaio, cada amostra foi fatiada em camadas com 1,5 cm de espessura para a determinação da distribuição vertical das concentrações através de análises químicas da solução intersticial extraída de cada camada. Foi realizada uma marcha seqüencial de extração para se determinar as concentrações de zinco presentes na solução e na fase sorvida do solo. Um fator de diluição foi admitido e as concentrações foram corrigidas de acordo com a Equação 3.1.

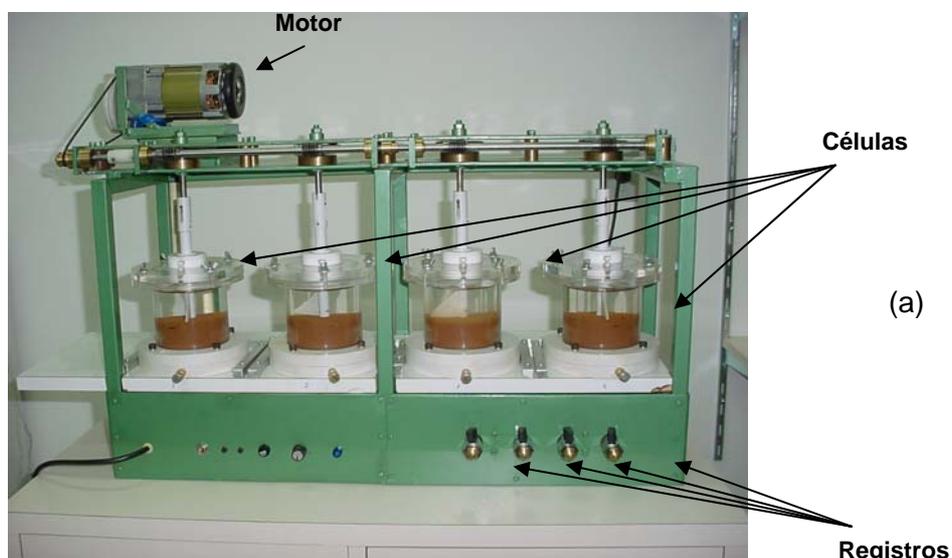
Para o cálculo do coeficiente de difusão, as curvas de concentração do fluido do reservatório em função do tempo e de concentração do fluido intersticial do solo em função da profundidade do solo foram ajustadas utilizando-se o programa computacional POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994) com a ajuda de uma planilha Excel, desenvolvida com base na solução de Crank (1975) citado por BARONE (1990).

3.4.1 Equipamento

O equipamento utilizado para realizar o ensaio de difusão, mostrado na Figura 3.6a, consistindo de quatro células de acrílico e de um aparelho de homogeneização, é uma adaptação do modelo apresentado por BOSCOV (1997), e foi construído no Laboratório de Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa.

A célula de difusão, apresentada na Figura 3.6b, é composta de um cilindro de acrílico, com 81 mm de diâmetro interno e 110 mm de altura, com base espiralada em PVC, e tampa circular de acrílico, parafusáveis e vedadas por anéis de borracha tipo *O-ring* 2153, de modo a garantir estanqueidade. A tampa possui um orifício de 5mm de diâmetro, revestido inferiormente por um *O-ring* 2102, fechado com um parafuso de acrílico. Este orifício permite a coleta de amostras do fluido do reservatório durante o ensaio. A tampa é também atravessada por uma haste de PVC, cuja extremidade inferior possui uma palheta triangular conectada a um motor que garante homogeneização constante da solução. Um detalhe da tampa está apresentado na Figura 3.6c. A base da célula possui uma entrada lateral de água de 3,5mm de diâmetro e pedra porosa para saturação da amostra.

O aparelho de homogeneização é composto por um suporte metálico, um motor elétrico de 100 W, um sistema de polias ligadas por correia de borracha ao motor e quatro hastes metálicas associadas às polias. Cada haste possui um encaixe para a haste de PVC do topo da célula. O motor, por meio do sistema de polias e hastes, imprime uma rotação de 7 rpm à palheta. O motor pode funcionar por até 20 dias ininterruptamente. O aparelho permite a realização de quatro ensaios simultaneamente. Na Figura 3.6 é possível visualizar as quatro células, com os corpos de prova, posicionadas no aparelho de homogeneização.



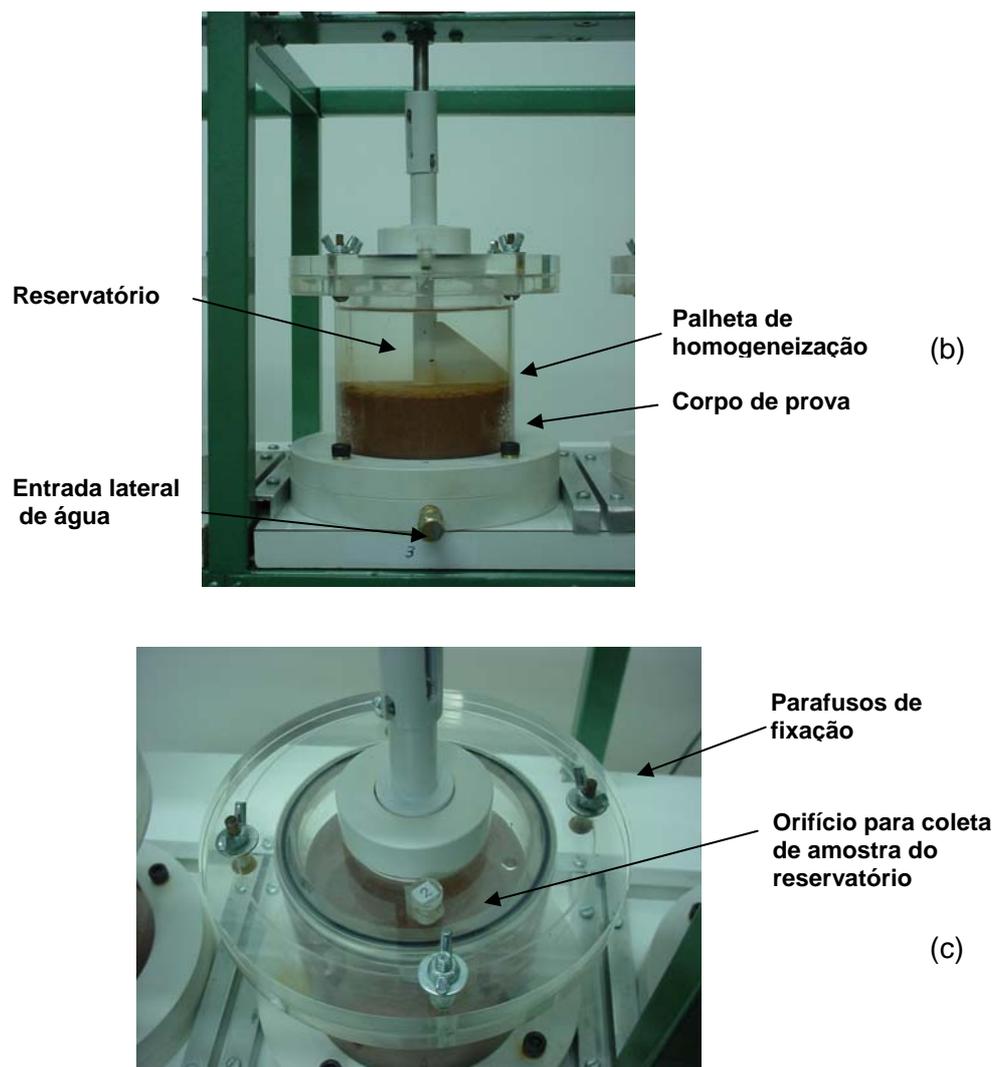


Figura 3.6 – (a) Equipamento de difusão: células de acrílico e aparelho de homogeneização; (b) Detalhe da célula; (c) Detalhe da tampa da célula.

3.4.2 Procedimento do ensaio de difusão

Os corpos de prova foram compactados estaticamente dentro da célula de acrílico visando alcançar 95% do peso específico máximo e do teor de umidade ótimo determinados em ensaio de compactação na Energia Proctor Normal (Figura 3.3).

Antes e após a compactação, as células foram pesadas em balança eletrônica com sensibilidade de 0,01g. Na Tabela 3.4 apresentam-se os valores obtidos nos processos de compactação e de saturação dos corpos de prova.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da UFV, em ambiente com temperatura entre 19^o e 22^oC.

Tabela 3.4 - Dados dos corpos de prova

Corpo de prova	Grau de compactação (%)	γ_d (KN/m ³)	e	Teor de umidade final (%)	Grau de saturação inicial (%)	Grau de saturação final (%)	Gradiente hidráulico (cm/cm)
CP01	95	15,43	0,792	27,69	73,60	98,55	6,5
CP02	94,9	15,42	0,795	28,32	73,41	100,00	6,5
CP03	95,03	15,44	0,792	29,43	73,86	100,00	3,5
CP04	95,04	15,44	0,792	30,68	73,86	100,00	3,5
CP05	95,15	15,44	0,799	29,44	74,12	100,00	3,5
CP06	95,05	15,44	0,792	31,15	73,86	100,00	3,5

γ_d - peso específico seco; e - índice de vazios.

Primeiramente, uma pedra porosa e um papel filtro eram colocados na base da célula. Em seguida, a base era aparafusada à célula e o conjunto pesado em balança eletrônica de sensibilidade de 0,01g. Na seqüência, o corpo de prova era compactado estaticamente dentro da célula, a 95% da energia Proctor Normal. Após a compactação, a célula era novamente pesada e a altura do corpo de prova medida por meio de um paquímetro de 0,05 mm de sensibilidade. A célula era tampada e encaixada no suporte metálico e dava-se início ao processo de saturação com água destilada, acondicionada em frascos de Mariotte, em fluxo ascendente e gradiente hidráulico igual a 3,5 e 6,5 cm/cm. Os frascos eram elevados diariamente, até que se obtivesse valores de gradiente hidráulico de 3,5 e 6,5 cm/cm, para controlar a carga total e, deste modo, evitar o surgimento de forças de percolação elevadas que pudessem expandir o corpo de prova. Segundo BOSCOV (1997), o fluxo ascendente melhora a saturação facilitando a expulsão de bolhas de ar. Os corpos de prova foram saturados por 12 dias. Findo o processo de saturação, a célula era destampada e o excesso de água acima do corpo de prova retirado por meio uma seringa, procurando-se deixar a menor lâmina d'água possível para evitar diluição da solução contaminante. Em seguida, o reservatório era preenchido, lentamente, com a solução de zinco à concentração de aproximadamente 100mg/L, até uma altura de 5 cm, equivalente a um volume aproximado de 258mL. Após a fixação da tampa, a célula era conectada ao aparelho de homogeneização.

Ao longo do ensaio, a cada 24 horas, coletava-se, por meio de uma seringa, uma amostra de 3 mL pelo orifício da tampa. As amostras eram armazenadas em frascos vedados de polietileno e mantidas sob refrigeração até serem analisadas por espectrofotometria de absorção atômica para determinar a variação da concentração do fluido no reservatório com o tempo.

Ao final do ensaio retirava-se a tampa da célula, esvaziava-se o reservatório utilizando-se uma seringa, e o topo do corpo de prova era lavado rapidamente com água destilada para a retirada do excesso de solução. Em seguida, desacoplava-se a

base para a retirada do corpo de prova da célula, que era empurrado, lentamente, contra um apoio de madeira. O corpo de prova era, então, fatiado com um fio de aço à medida que uma fatia com espessura de, aproximadamente, 1,5 cm era extraída da célula, totalizando três fatias. Cada fatia foi acondicionada em saco plástico para evitar perda de umidade, e conservada em câmara úmida até a extração da solução intersticial para a determinação da distribuição vertical da concentração de zinco.

Na Tabela 3.5 e na Figura 3.7 estão apresentadas, respectivamente, algumas características do ensaio de difusão e um esquema deste tipo de ensaio.

O método utilizado para a extração da solução do solo foi o da centrifugação. Tentou-se uma centrifugação do solo no teor de umidade em que ele foi retirado da célula, a 8000 rpm. Como o solo é argiloso, esse método de separação de líquido intersticial não foi satisfatório devido ao baixo teor de umidade apresentado pelas amostras. As amostras foram, então, diluídas em soluções e, em seguida, centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos.

Tabela 3.5 - Características do ensaio de difusão

Amostra	Solução	Massa de zinco no reservatório (mg)	Volume da solução no reservatório (mL)	Concentração de partida do zinco (mg/L)	pH	Duração do ensaio (dias)
CP01	zinco	24,61	258	95,4	5,4	12
CP02	zinco	21,95	258	85,1	5,4	12
CP03	zinco	21,75	258	84,3	5,8	20
CP04	zinco	21,44	258	83,1	5,8	20
CP05	zinco	21,18	258	82,1	5,8	20
CP06	água desionizada	0,0	258	0,0	5,5	20

Para a extração da solução intersticial, foi necessário conhecer a umidade em que se encontrava o solo após o ensaio de difusão. Uma porção de solo de cada camada foi levada à estufa a uma temperatura de 110° C, durante 24 horas. A extração foi realizada em 3 etapas: (1) diluição das amostras do solo em água destilada; (2) em solução de CaCl₂ 0,01 mol/L; e (3) em solução de Na₂HPO₄ 0,167 mol/L; NaF 0,03 mol/L; EDTA 0,0083 mol/L (EGREJA, 2000). Na Tabela 3.6 estão apresentadas características das soluções usadas na marcha seqüencial da extração do líquido intersticial. O objetivo do método de extração seqüencial foi determinar a distribuição de Zn no solo. Nas amostras de solo natural, o Zn estava presente em pequena fração (Tabela 3.3).

Na primeira etapa da extração, em que se usou como solução extratora a água destilada, objetivou-se determinar a concentração de zinco prontamente disponível (solúvel) na solução intersticial do solo. A solução extratora CaCl₂ permitiu determinar

a concentração do metal adsorvido fracamente (fração trocável). Uma terceira etapa, em que foram empregados extratores $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$, teve por objetivo determinar a concentração de zinco fortemente adsorvido

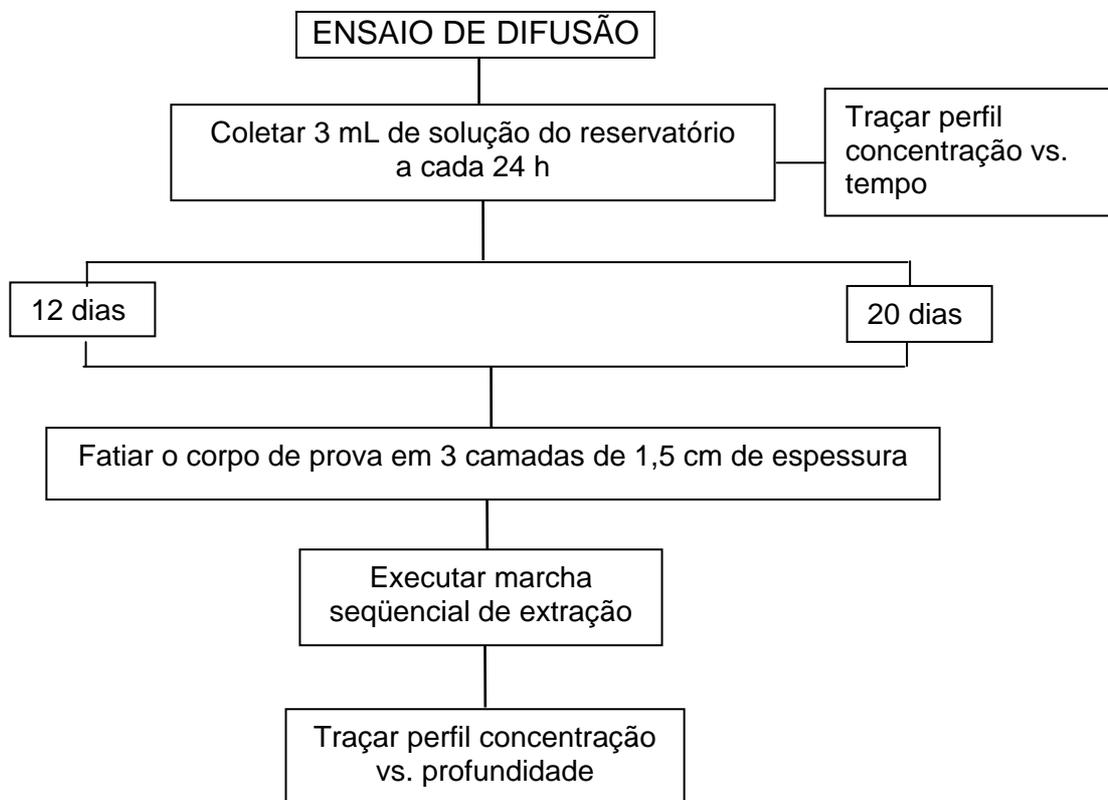


Figura 3.7 – Esquema do ensaio de difusão.

A definição dos extratores da terceira etapa foi feita com base em diversos trabalhos que descrevem o fenômeno de adsorção específica de metais pesados no solo, como um processo que envolve a troca de ligantes, na superfície e formação de complexos mono e binucleares, de forma análoga à adsorção de fosfato (Spark et al., 1995 citados por EGREJA, 2000). Assim, propôs-se a utilização do fosfato e do fluoreto, que são ânions mais adsorvidos nessas fases, como competidores pelos sítios de adsorção de forma a liberar os metais da superfície, sem necessariamente dissolver o óxido. Para que a competição fosse otimizada, utilizaram-se concentrações elevadas dos componentes puros e os valores de pH ajustados nos valores de máxima adsorção dos mesmos e óxidos de ferro e alumínio (Schwertmann & Taylor, 1989 citados por EGREJA, 2000). A utilização dos dois ânions foi feita visando cobrir a maior gama de sítios de adsorção e fases adsorventes possível, podendo haver,

ainda, efeitos de sinergismo. O terceiro componente da mistura, o EDTA, foi adicionado para garantir que o metal extraído fosse mantido em solução, evitando que o mesmo fosse precipitado ou readsorvido em outra fase, como comentado por tantos autores (Howard & Shu, 1996 citados por EGREJA, 2000). Uma vez que esse é um reagente de muito pouca seletividade, podendo extrair metais de outras fases, limitou-se a sua concentração em valor bem baixo.

Tabela 3.6 - Características das soluções usadas na extração do líquido intersticial

Amostras de solo	Concentração de Ca da Solução 2 (mg/L)	Concentração de Na da Solução 3 (mg/L)	pH da solução		
			(1)	(2)	(3)
Amostra 1	379,3	2000	5,5	6,11	3,65
Amostra 2	379,3	2000	5,5	6,11	3,65
Amostra 3	413,2	2000	5,5	6,31	3,65
Amostra 4	413,2	2000	5,5	6,31	3,65
Amostra 5	413,2	2000	5,5	6,31	3,65
Amostra 6	413,2	2000	5,5	6,31	3,65

De cada camada, previamente homogeneizada, foram retiradas três porções de solo que foram colocadas em tubos de centrífuga. Água destilada foi adicionada ao solo a uma proporção de 1:2, equivalente ao peso do solo seco, em gramas, para duas vezes o volume da solução, em mililitros. Os tubos foram selados e agitados por 16 horas em agitador vertical a 23 rpm. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. O líquido diluído, resultante da centrifugação, foi filtrado em papel filtro rápido, recolhido em frasco de plástico e mantido sob refrigeração para posterior determinação da concentração de zinco. A determinação analítica das concentrações de zinco foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica. A concentração de zinco em cada camada foi o resultado determinado pela média das concentrações encontradas nas três porções de solo analisadas.

Posteriormente, a cada tubo de solo centrifugado, foi acrescentada a solução de CaCl_2 , usando-se a mesma proporção da etapa anterior. Seguindo-se o mesmo procedimento descrito para a primeira etapa, as amostras foram agitadas, centrifugadas e o líquido resultante filtrado e conservado em frascos plásticos, mantidos sob refrigeração até a realização das análises químicas.

Para a execução da terceira etapa da marcha seqüencial da extração, foram necessários, somente, 5g de solo seco de cada tubo. O restante do solo centrifugado foi envolvido em filme plástico para possíveis análises futuras. A cada 5g de solo seco,

foram acrescentados 50 mL da solução de Na₂HPO₄/NaF/EDTA. A seqüência do ensaio foi semelhante às etapas anteriores. Na Tabela 3.7 estão apresentados os dados das duas primeiras etapas da marcha seqüencial da extração.

Tabela 3.7 - Dados da 1^a e 2^a etapas da marcha seqüencial da extração da solução intersticial do solo

Amostras	Camada	Teor de umidade (%)	Peso do solo seco da 1 ^a e 2 ^a etapa (g)	Volume da 1 ^a e 2 ^a solução (mL)
Amostra 1	1	29,16	15,48	30,96
	2	26,03	15,87	31,74
	3	27,87	15,64	31,28
Amostra 2	1	29,74	15,41	30,82
	2	26,68	15,79	31,58
	3	28,53	15,56	31,12
Amostra 3	1	32,37	15,05	30,10
	2	27,38	15,70	31,40
	3	28,64	15,55	31,10
Amostra 4	1	33,59	14,97	29,94
	2	27,65	15,67	31,34
	3	30,83	15,29	30,58
Amostra 5	1	31,80	15,17	30,34
	2	26,54	15,80	31,60
	3	29,99	15,39	30,78
Amostra 6	1	33,81	14,95	29,90
	2	28,21	15,60	31,20
	3	31,42	15,22	30,44

As concentrações de zinco, em cada camada de solo, determinadas por absorção atômica foram menores do que aquelas existentes no solo no final do ensaio, devido à diluição imposta pela solução extratora.

A concentração de zinco existente no solo pode ser estimada de acordo com a Equação 3.1:

$$c' = c_m \left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right) \quad (3.1)$$

em que $\left(\frac{V_{sol} + V_w}{V_w} \right)$ é o fator de diluição, c_m é a concentração medida; v_{sol} é o volume da solução extratora adicionado ao tubo de centrífuga; e v_w é o volume de água presente na porção do solo centrifugado. Com base na equação 3.1, supõe-se que as densidades da solução extratora e da água são iguais. A concentração c' representa a concentração total (zinco adsorvido mais zinco na fase líquida), em cada etapa de extração, da espécie química em termos da água intersticial do solo e da fase sólida, supondo a solução extratora 100% eficiente (SHACKELFORD & DANIEL, 1991b).

Neste trabalho, considerou-se, no cálculo do coeficiente de difusão, a concentração c' determinada a partir da primeira extração da marcha seqüencial.

Para cada corpo de prova ensaiado, foram obtidos os perfis de concentração do soluto no fluido do reservatório fonte em função do tempo, e a concentração do soluto na água intersticial do solo em função da profundidade.

A determinação das concentrações do zinco no reservatório fonte e no solo, por espectrofotometria de absorção atômica, exigiu, devido à alta concentração em alguns casos, a diluição das amostras com água desionizada em até cem vezes.

3.5 Determinação do coeficiente de difusão

Três análises diferentes foram realizadas para se determinar o valor do coeficiente de difusão efetiva (D_e) do zinco no solo estudado: (1) ajustou-se a solução de Crank (1975) aos resultados experimentais de concentração vs. profundidade, por meio de uma planilha Excel[®]; (2) ajustou-se uma curva teórica aos resultados experimentais de concentração de Zn ao longo da profundidade das amostras de solo, utilizando-se uma planilha Excel[®] em conjunto com uma solução semi-analítica implementada no programa computacional POLLUTE[®]; (3) utilizaram-se os resultados experimentais de concentração de Zn no reservatório com o tempo em conjunto com o programa POLLUTE[®].

O programa computacional POLLUTE, na modelagem do ensaio de difusão pura, requer como dados de entrada o peso específico seco (γ_d) e a porosidade do solo (n), o coeficiente de distribuição (K_d) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), dentre outros. Nesta modelagem, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é o próprio valor do coeficiente de difusão efetiva, desconhecido a priori. Como condições de contorno, considerou-se massa finita no topo e fluxo zero na base do corpo de prova.

O valor do coeficiente de difusão efetiva foi determinado ajustando-se a solução teórica, dada pela Equação 2.24, aos resultados de concentração vs. profundidade, medidos experimentalmente. A solução representada por esta equação não é, entretanto, a solução adequada para as condições de contorno dos ensaios de difusão executados neste trabalho já que a concentração de zinco no reservatório fonte da célula de difusão não era constante. A justificativa em se empregar esta solução foi a de sua simplicidade. Como foram realizadas análises da concentração de zinco a cada 24 h, para que se pudesse representar a condição de contorno de concentração variável no reservatório, utilizou-se a Equação 2.24, válida para concentração constante no tempo, para passos de tempo de um dia. Como o valor do coeficiente de difusão aparente, D^* , é desconhecido, foi desenvolvido um algoritmo no Microsoft

EXCEL[®] (apresentado, no Apêndice B, para o ensaio no corpo de prova CP1), para um período de 12 ou 20 dias, dependendo do corpo de prova ensaiado. O algoritmo proposto para a obtenção do parâmetro D^* consiste, em síntese, em se:

- arbitrar um valor para o coeficiente de difusão aparente, D^* ;
- calcular os valores de concentração de Zn, c , ao longo da profundidade da amostra, z ;
- calcular o vetor diferença definido por: $\{DIF\} = \{c_{exp}\} - \{c_{teor}\}$ em que $\{c_{exp}\}$ e $\{c_{teor}\}$ são vetores que contêm os valores experimentais e teóricos, respectivamente;
- calcular o erro utilizando-se a expressão:

$$\text{erro} = \frac{\|\{DIF\}\|}{\|\{c_{exp}\}\|}$$

em que $\|\{A\}\|$ é a norma de um vetor $\{A\}$.

- verificar-se o erro está dentro de uma tolerância pré-estabelecida. Em caso afirmativo, conclui-se a obtenção do parâmetro; caso contrário, arbitra-se novo valor para o parâmetro e retorna-se ao segundo passo desta seqüência.

Na Tabela 3.8 estão apresentados os valores dos coeficientes de difusão aparente (D^*) determinados com base em algoritmo desenvolvido em planilha Excel[®].

Tabela 3.8 – Valores de D^*

Amostra	$D^* \times 10^{-10}$ (m^2/s)
Amostra 1	0,232
Amostra 2	0,198
Amostra 3	0,061
Amostra 4	0,072
Amostra 5	0,048

Para se calcular os valores do coeficiente de difusão efetiva (D_e) do Zn para o coeficiente de difusão aparente (D^*) determinado com base na planilha Excel[®], e do coeficiente de distribuição (K_d) é necessário, entretanto, que se conheça o valor do fator do retardamento (R_d). Utilizou-se o intervalo de valores de R_d (Tabela 3.9.) obtidos através de ensaios de equilíbrio em lote por NASCENTES (2003). Os valores de K_d e D_e foram, então, determinados empregando-se as Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$K_d = (R_d - 1) \frac{n'}{\gamma_d} \quad (3.2)$$

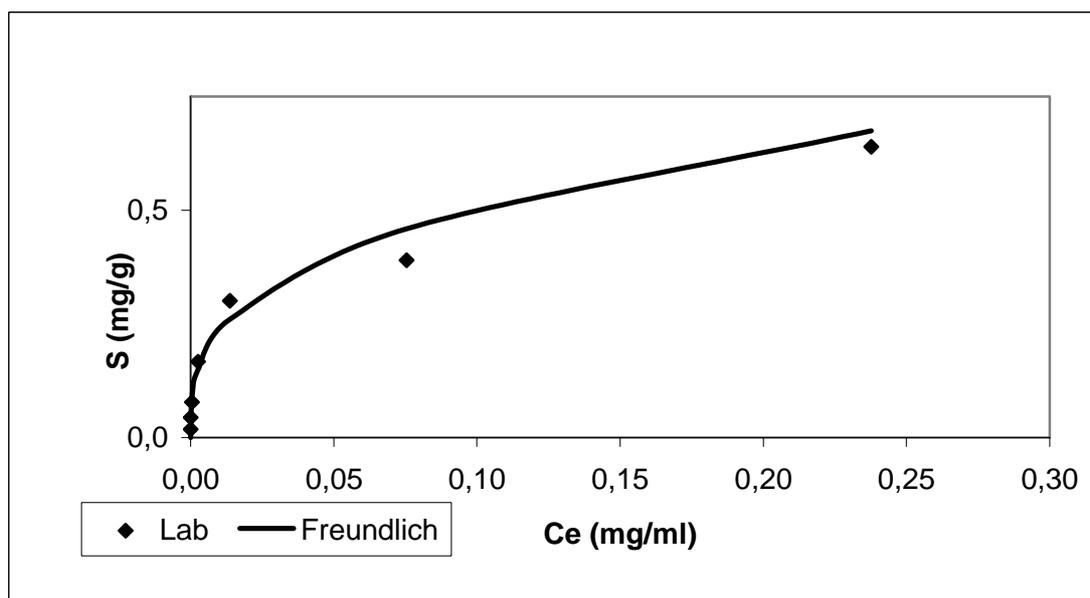
$$D_e = D^* R_d \quad (3.3)$$

Tabela 3.9 - Intervalo de valores de R_d do Zn determinado em ensaio de equilíbrio em lote

C_0 (mg/L)	C_e (mg/mL)	S (mg/g)	R_d
125	$1,370 \times 10^{-2}$	0,301	24,59
62,5	$0,261 \times 10^{-2}$	0,167	72,15

C_e - concentração de equilíbrio; S - massa de Zn sorvida
 FONTE: NASCENTES (2003)

Para o caso estudado, as concentrações de partida do ensaio de difusão encontram-se na faixa linear da isoterma de adsorção, correspondendo a um valor constante do fator de retardamento. Na figura 3.8, está ilustrada a isoterma de adsorção do zinco determinada através de ensaios de equilíbrio em lote por NASCENTES (2003).



FONTE: NASCENTES (2003)

Figura 3.8 – Isoterma de Freundlich do Zn

Considerou-se a porosidade efetiva, n' , como sendo igual à porosidade total determinada a partir do peso específico seco, de acordo com:

$$n = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_s} \quad (3.4)$$

O valor do fator de retardamento, R_d , afeta a determinação do coeficiente de difusão efetiva dos solutos reativos medidos em sistemas transientes. O valor determinado para D_e depende do valor de R_d . Isto é, uma estimativa relativamente elevada de R_d resultará em uma estimativa relativamente elevada de D_e , e vice-versa.

Para cada par de valores D_e e K_d encontrado, o programa POLLUTE[®] fornece: (1) a variação da concentração do soluto no reservatório fonte com o tempo; (2) a concentração do soluto na água intersticial em várias profundidades na camada do solo ao final do ensaio. Os valores experimentais destes parâmetros ficam determinados variando-se cada par até que seja encontrado o melhor ajuste da curva teórica aos dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de Difusão

As concentrações de zinco medidas diariamente no reservatório fonte, e nas camadas de solo, ao final de cada extração, estão apresentadas na Tabela 4.1. A elevada concentração de zinco no solo se deve ao fato de a massa de soluto difundido do reservatório para o solo estar concentrada em um menor volume. Com base nos resultados das extrações realizadas no CP6, é possível afirmar que não ocorreu difusão de zinco nas duas camadas inferiores da amostra, ficando, deste modo, toda a massa de zinco difundida na camada superior. A duração do ensaio foi outro fator importante observado a partir dos resultados das extrações. Pode-se notar que, com o prolongamento do tempo de contato do zinco com o solo, houve um aumento na quantidade de zinco adsorvida fortemente.

Tabela 4.1 - Concentração de Zn no solo para cada extração

Amostra	Duração do ensaio (dias)	Concentração de zinco no reservatório (mg/L)		Camada	Concentração de zinco (mg/L)		
		inicial	final		1 ^a extração	2 ^a extração	3 ^a extração
1	12	95,4	13,66	1	5,21	45,89	319,68
				2	0,0	0,0	45,25
				3	0,0	0,0	46,16
2	12	85,1	13,18	1	4,02	46,59	324,74
				2	0,0	0,0	38,13
				3	0,0	0,0	56,84
3	20	84,3	15,35	1	1,24	7,66	439,88
				2	0,0	0,17	49,02
				3	0,0	0,0	56,09
4	20	83,1	14,37	1	1,93	9,81	526,74
				2	0,0	0,0	44,77
				3	0,0	0,0	54,53
5	20	82,1	13,98	1	0,64	5,70	365,71
				2	0,0	0,0	47,64
				3	0,0	0,0	48,35
6	20	0,0	0,0	1	0,0	0,10	41,65
				2	0,0	0,01	48,02
				3	0,0	0,0	46,00

As análises do perfil de concentração de zinco no fluido do reservatório fonte, durante o ensaio, e da concentração de zinco na solução intersticial do solo ao final do ensaio, estão representadas nos gráficos das Figuras 4.1 e 4.2, somente para a primeira extração. A primeira extração determina a concentração de zinco livre na solução intersticial. Ao longo do processo de difusão, a massa de zinco está sujeita a reações de adsorção, enquanto houver sítios de troca.

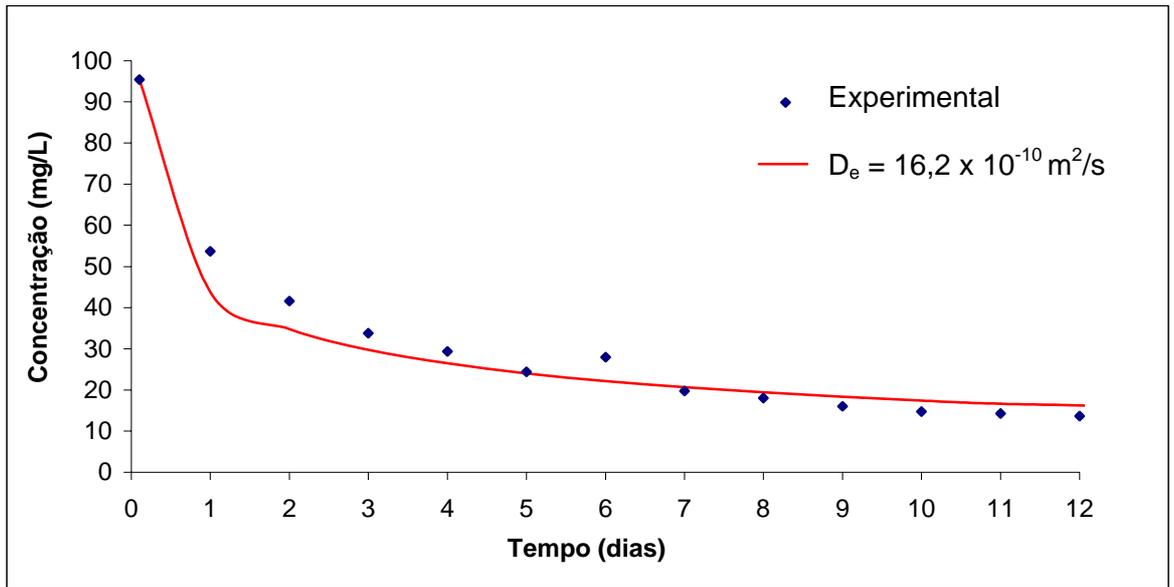
O motivo pelo qual a análise foi realizada com as concentrações de zinco no solo, determinadas na primeira extração, é que o metal na forma livre ou iônica é indesejado pela possibilidade de ser incorporado à cadeia alimentar por meio de fontes de consumo humano ou percolar em água de drenagem, daí a importância de sua contenção e mesmo eliminação (CARVALHO, et al., 2003). Acrescenta-se o fato de que a Equação da Advecção-Dispersão (EAD) se refere a ambas as concentrações, livre e sorvida.

4.1.1 Curvas de concentração de zinco no fluido do reservatório em função do tempo.

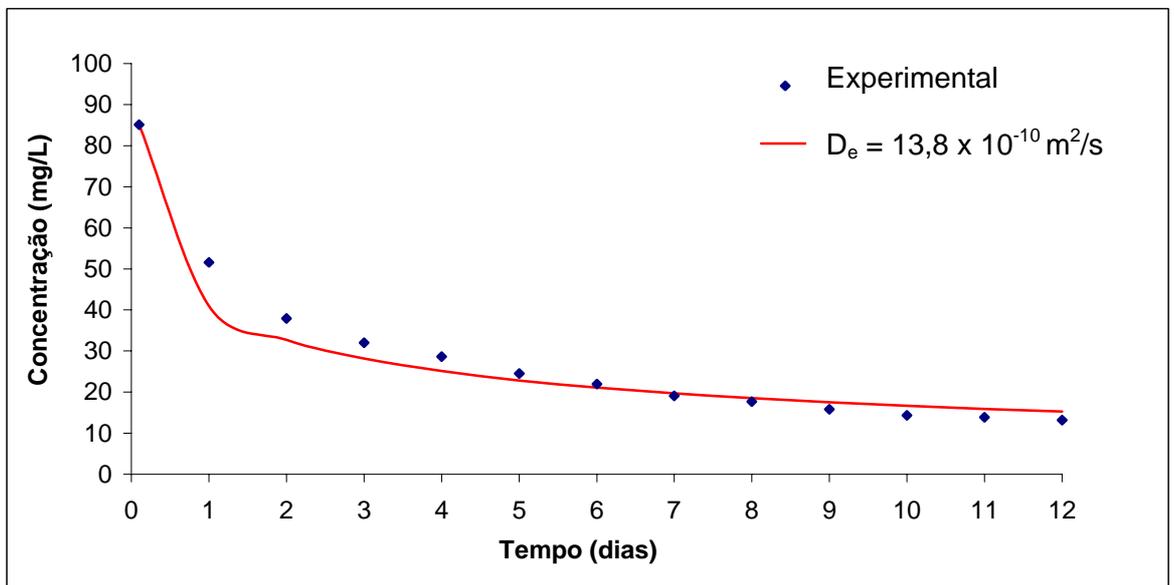
As curvas de concentração de zinco no reservatório fonte em função do tempo apresentaram concavidade para cima, devido ao rápido decréscimo de concentração nos instantes iniciais.

No ensaio de referência (CP6), foi monitorada a concentração de zinco, uma vez que o solo natural apresentou uma pequena concentração sorvida deste metal, de acordo com as análises químicas e físico-químicas do solo mostradas na Tabela 3.3. A concentração de zinco extraída na terceira etapa do CP6 é mais elevada do que a apresentada na Tabela 3.3 devido à força da solução extratora. Neste ensaio, não foi observada nenhuma alteração no fluido (água desionizada) do reservatório fonte.

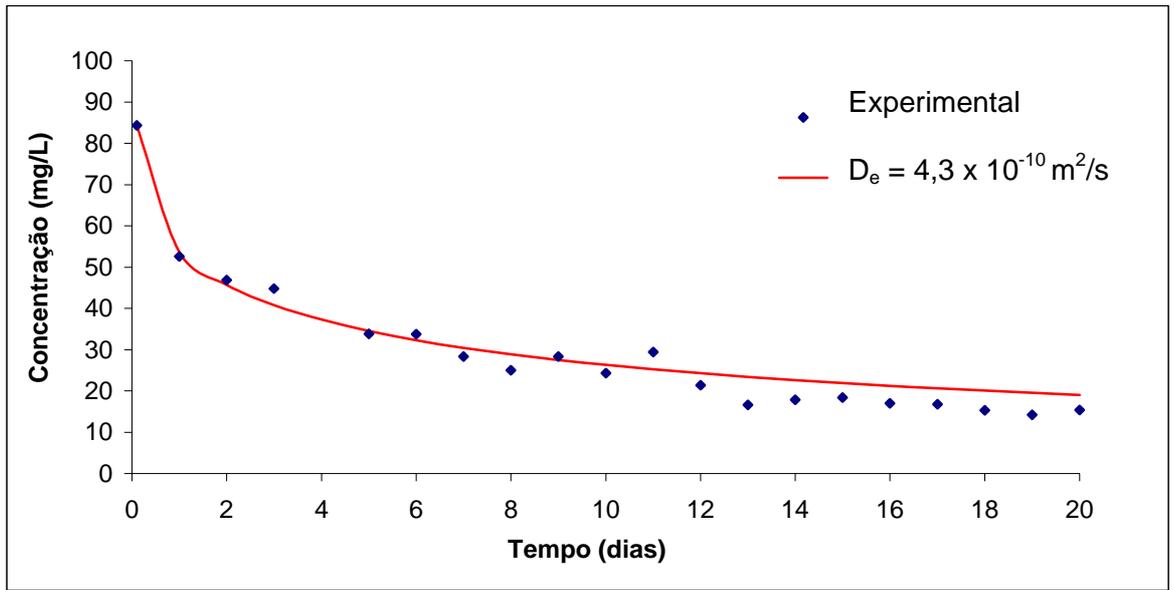
Nos gráficos da Figura 4.1 estão representados os perfis de concentração do zinco no fluido do reservatório em função do tempo. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e , e do coeficiente de distribuição, K_d , determinado a partir de um intervalo de valores de fator de retardamento, R_d (NASCENTES, 2003), que melhor representou a curva experimental.



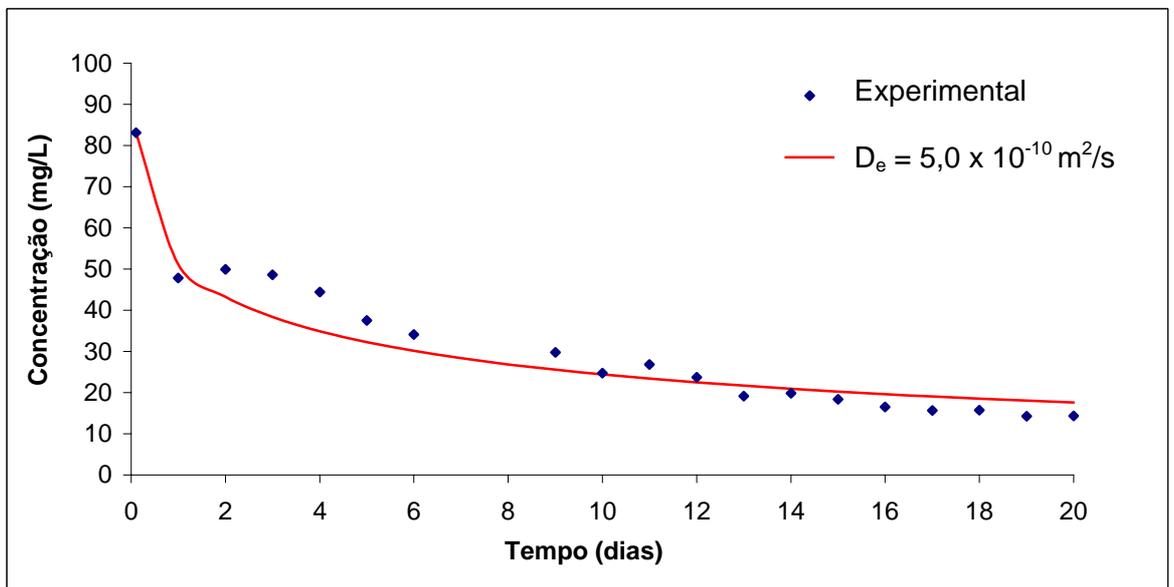
(a)



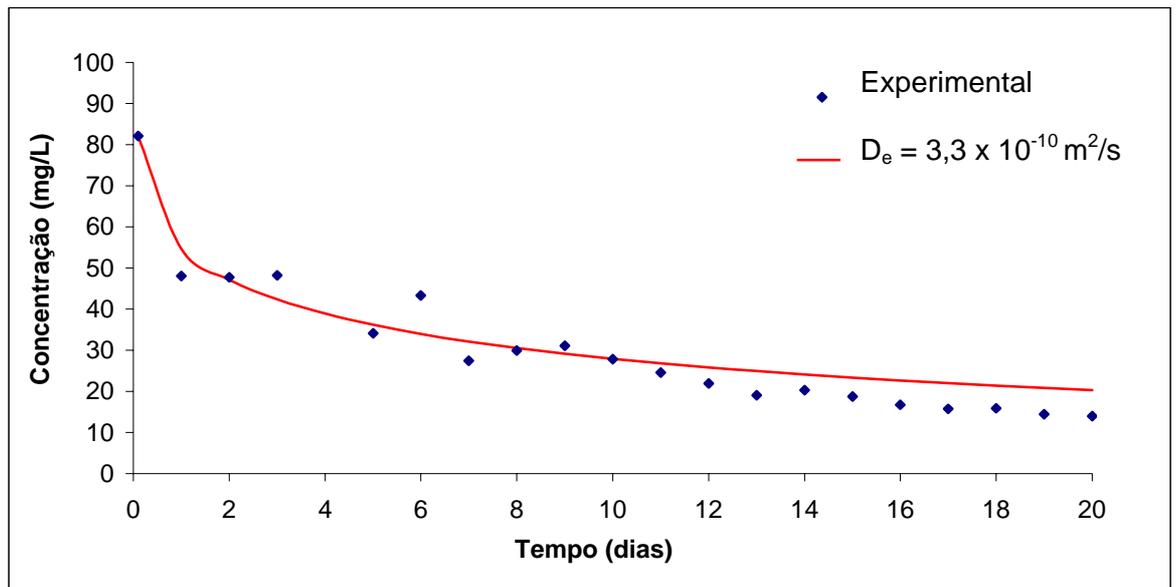
(b)



(c)



(d)



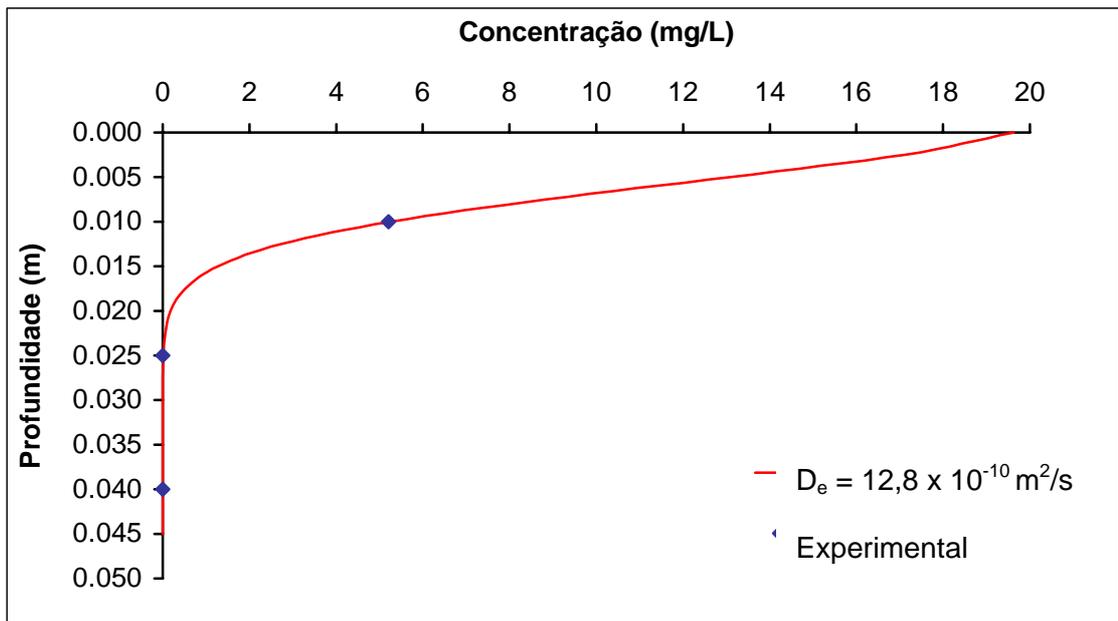
(e)

Figura 4.1 – Curvas de concentração do zinco no fluido do reservatório em função do tempo: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5.

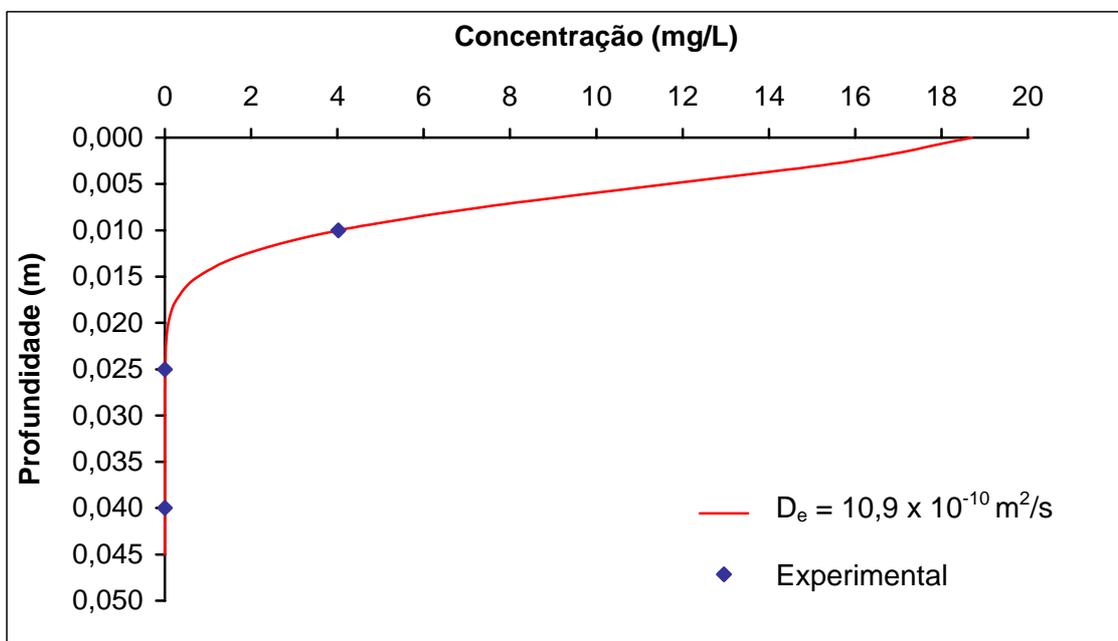
4.1.2 Curvas de concentração de zinco no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade

Apesar de ter sido observada, no fluido do reservatório, uma diminuição acentuada da concentração de zinco em função do tempo, a distribuição de concentração na água intersticial do corpo de prova, de acordo com a 1ª extração, chegou a valores inferiores a 5mg/L na primeira camada e 0mg/L nas camadas inferiores, indicando a retenção do zinco na primeira camada.

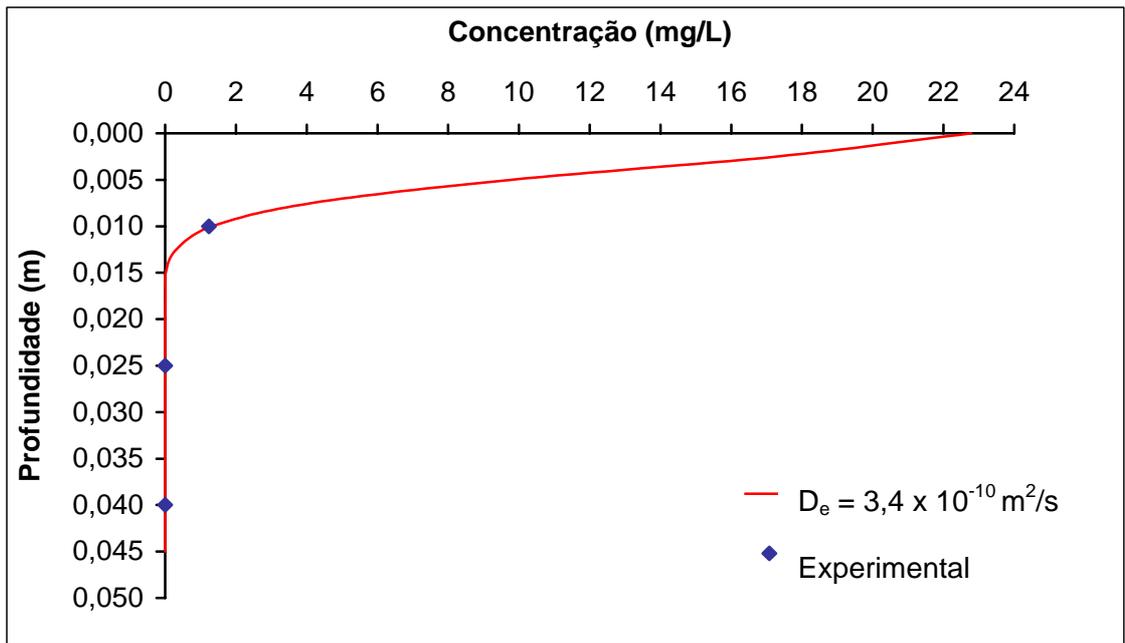
Nos gráficos da Figura 4.2 estão representados os perfis de concentração do zinco na água intersticial em função da profundidade. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e , e do coeficiente de distribuição, K_d , determinados a partir de um intervalo de valores de fator de retardamento, R_d (NASCENTES, 2003), que melhor representou a curva experimental.



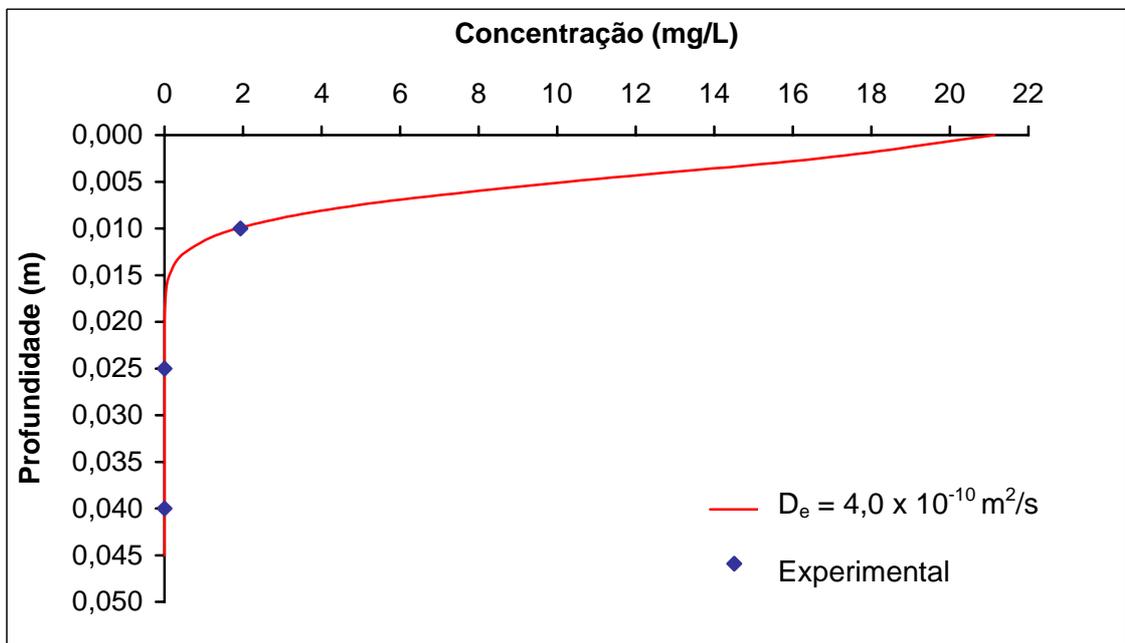
(a)



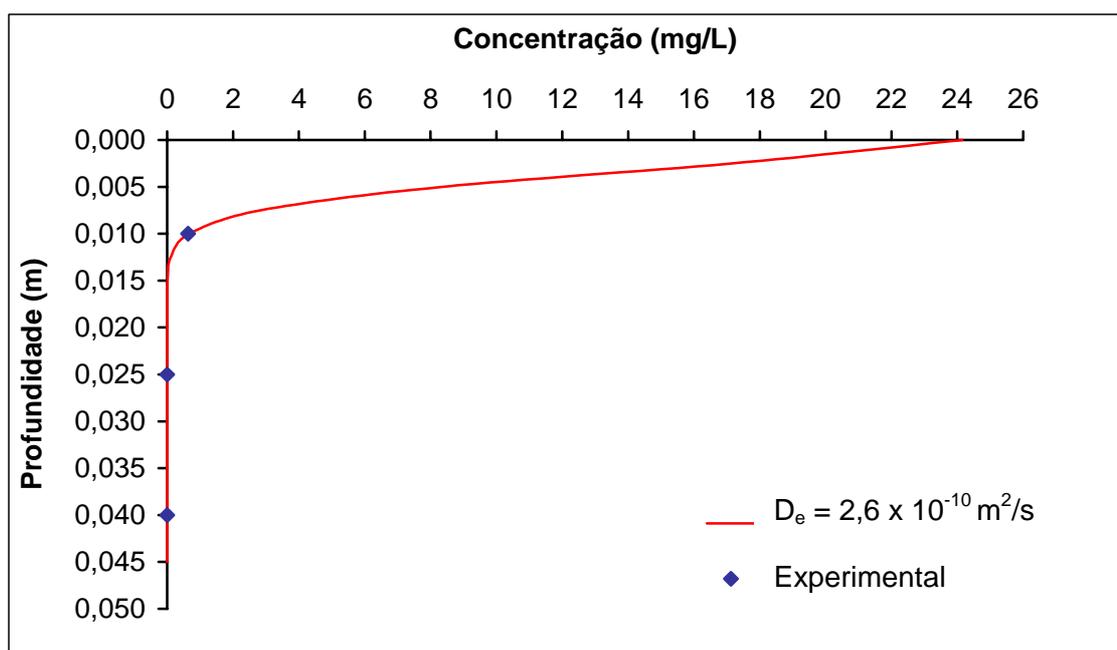
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.2 – Curvas de concentração do zinco na água intersticial do solo em função da profundidade: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5.

4.1.3 Coeficiente de difusão efetiva

Na Tabela 4.2 estão apresentados os coeficientes de difusão efetiva de zinco, em diferentes solos, encontrados na literatura. O coeficiente de difusão efetiva para o solo caulínítico, determinado a partir do perfil de concentração no reservatório fonte, ao longo do ensaio de difusão, é, aproximadamente, duas vezes o valor de D_e determinado a partir do perfil de concentração no solo, ao final do ensaio. Esta diferença é ainda muito maior quando se trata da argila “Lufkin”. De acordo com SHACKELFORD & DANIEL (1991), a precipitação do zinco no reservatório fonte pode ter contribuído para esta discrepância.

Um cuidado considerável é necessário para medir, de modo preciso, o coeficiente de difusão efetiva, D_e , de espécies químicas inorgânicas difundindo em solos argilosos compactados em condições de laboratório, que se aproximem daquelas no campo (SHACKELFORD & DANIEL, 1991).

Valores selecionados no intervalo do fator de retardamento, R_d , determinados em ensaio de equilíbrio em lote por NASCENTES (2003), forneceram pares de D_e e K_d que melhor representaram os perfis experimentais de concentração com o tempo e de concentração com a profundidade.

Tabela 4.2 - Valores de coeficientes de difusão efetiva do zinco encontrados na literatura

Ensaio	Solo	Duração do ensaio (dias)	Coeficiente de difusão efetiva (D_e) $\times 10^{-10}$ m ² /s	Referência
Permeâmetro DKS	arenoso	-	3,5	PAULA (1999)
Difusão	caulinítico	87-109	8,2 a 10,3 ^{(1)*}	SHACKELFORD & DANIEL (1991)
Difusão	caulinítico	30	2,8 a 4,5 ⁽²⁾	SHACKELFORD & DANIEL (1991)
Difusão	Argila "Lufkin"	76	25,4 ^{(1)*}	SHACKELFORD & DANIEL (1991)
Difusão	Argila "Lufkin"	76	1,5 ⁽²⁾	SHACKELFORD & DANIEL (1991)

(1)* D_e determinado a partir do perfil da concentração no reservatório, ao longo do ensaio; os valores de D_e variam de acordo com o número de amostras coletadas no reservatório e com as características do solo: teor de umidade, porosidade, grau de saturação e peso específico seco;

(2) D_e determinado a partir do perfil da concentração no solo, ao final do ensaio; os valores de D_e variam com as características do solo: teor de umidade, porosidade, grau de saturação e peso específico seco.

As análises realizadas para determinar o coeficiente de difusão efetiva do zinco, utilizando o programa POLLUTE, apresentaram bons ajustes aos perfis experimentais de concentração com a profundidade. O mesmo não ocorreu para os perfis de concentração com o tempo (Figuras 4.1 e 4.2).

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão apresentados os resultados obtidos nas análises para determinar D_e com base nos perfis de concentração com o tempo e nos perfis de concentração com a profundidade, respectivamente.

Tabela 4.3 - Resultados obtidos a partir do perfil de concentração vs. tempo

Amostra	R_d	K_d (cm ³ /g)	$D_e \times 10^{-10}$ (m ² /s)	D_e médio $\times 10^{-10}$ (m ² /s)
Amostra 1	70	19,4	16,2	15,0
Amostra 2	70	19,4	13,8	
Amostra 3	70	19,4	4,3	4,2
Amostra 4	70	19,4	5,0	
Amostra 5	70	19,4	3,3	

Tabela 4.4 - Resultados obtidos a partir do perfil de concentração vs. profundidade

Amostra	R_d	K_d (cm ³ /g)	$D_e \times 10^{-10}$ (m ² /s)	D_e médio $\times 10^{-10}$ (m ² /s)
Amostra 1	55	15,2	12,8	11,9
Amostra 2	55	15,2	10,9	
Amostra 3	55	15,2	3,4	3,3
Amostra 4	55	15,2	4,0	
Amostra 5	55	15,2	2,6	

Um dos fatores para a diferença entre os valores do coeficiente de difusão efetiva do Zn, determinados a partir de sua concentração no reservatório fonte e de sua concentração no fluido intersticial, pode ter sido a precipitação do soluto, apesar da existência do aparelho de homogeneização, cuja função era a de minimizar a precipitação do soluto no reservatório fonte. De acordo com PAULA et al. (1999), ajustes realizados a partir das concentrações determinadas na solução intersticial são mais confiáveis. Como não foram obtidos bons ajustes a partir dos perfis de concentração vs. tempo, serão considerados como os coeficientes de difusão efetiva (D_e) experimentais os resultados obtidos a partir dos perfis de concentração vs. profundidade.

Com base nos valores de coeficientes de difusão efetiva do zinco encontrados na literatura e apresentados na Tabela 4.2, pode-se observar que o coeficiente de difusão efetiva médio, $D_e=3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, determinado com base nos perfis de concentração vs. profundidade, é coerente com o intervalo de valores encontrado a partir do perfil de concentração no solo por SHACKELFORD & DANIEL (1991) para um solo caulinitico. Ressalta-se, entretanto, que a duração dos ensaios não foi a mesma para os dois casos.

O ensaio de difusão indicou uma diferença no comportamento do metal no solo, quando se varia o tempo de duração do ensaio. Percebe-se que, com o aumento do tempo, o coeficiente de difusão efetiva diminui. Uma possível ocorrência de processos químicos, como a adsorção, pode ser um dos fatores responsáveis, já que o coeficiente de difusão efetiva calculado a partir do perfil da concentração do zinco no solo teve como base a concentração de zinco solúvel presente na solução intersticial.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A seguir são apresentadas as conclusões referentes às análises dos resultados, realizadas para o solo do Aterro Sanitário de Visconde do Rio Branco, MG, e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Com relação aos estudos realizados, julgam-se relevantes as seguintes observações:

- O equipamento de difusão, desenvolvido e construído neste trabalho, apresentou bom funcionamento, e inclui um aparelho de homogeneização cuja função é a de minimizar uma possível precipitação do soluto no reservatório fonte, podendo funcionar, ininterruptamente, por vários dias;
- No ensaio de referência (CP6), foi monitorada a concentração de zinco e nenhuma alteração no fluido (água desionizada) do reservatório fonte foi observada com o tempo;
- Com base nos resultados das extrações realizadas no CP6, é possível afirmar que não ocorreu difusão de zinco nas duas camadas inferiores da amostra, ficando, deste modo, toda a massa de zinco difundida retida na camada superior;
- A elevada concentração de zinco presente no solo, determinada a partir da marcha seqüencial de extração, se deve ao fato de a massa de soluto difundido do reservatório para o solo estar concentrada em um menor volume;
- A distribuição de concentração na água intersticial do corpo de prova, na 1ª extração, apresentou valores inferiores a 5 mg/L na primeira camada e 0 mg/L nas camadas inferiores, indicando a retenção do zinco na primeira camada;

- A duração do ensaio foi um fator importante observado a partir dos resultados das extrações. Pode-se notar que, com o prolongamento do tempo de contato do zinco com o solo, houve um aumento na quantidade de zinco adsorvido fortemente;
- As curvas de concentração de zinco no reservatório fonte em função do tempo apresentaram concavidade para cima, devido ao rápido decréscimo de concentração nos instantes iniciais;
- O ensaio de difusão indicou uma diferença no comportamento do metal no solo, quando se varia o tempo de duração do ensaio. Percebe-se que, com o aumento do tempo do ensaio o coeficiente de difusão efetiva diminuiu;
- Os valores médios dos coeficientes de difusão efetiva do zinco, determinados a partir dos perfis de concentração vs. tempo foram de $15,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para doze dias e de $4,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para vinte dias de ensaio correspondentes a $R_d=70$ e $K_d=19,4 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- Os valores médios dos coeficientes de difusão efetiva do zinco, determinados a partir dos perfis de concentração vs. profundidade, foram de $11,9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para doze dias e de $3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para vinte dias de ensaio correspondentes a $R_d=55$ e $K_d=15,2 \text{ cm}^3/\text{g}$;
- O coeficiente de difusão efetiva $D_e=3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, determinado para vinte dias de ensaio encontra-se dentro da faixa de valores ($2,8$ a $4,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) determinada para um solo caulínítico, em trinta dias de ensaio por SHACKELFORD & DANIEL (1991);

5.2 Sugestões

Tendo em vista os resultados alcançados neste trabalho, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de difusão com o mesmo e com outros solos, alterando o pH do solo e da solução para observar situações de migração por difusão com pouca retenção e com elevada retenção nas camadas superficiais do solo;
- Realização de ensaios de difusão utilizando soluções mono-espécie e multi-espécie observando o efeito da concorrência dos cátions;
- Fazer um balanço de massa da espécie química em estudo.
- Aumentar o tempo de duração do ensaio;
- Determinar o coeficiente de difusão efetiva do zinco em ensaios de coluna e comparar com os resultados obtidos neste trabalho;
- Monitorar a variação de pH e condutividade elétrica durante os ensaios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABGE – Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (1998) – Geologia de Engenharia.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6508 (1984) – Determinação da Massa Específica.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6457 (1986) – Amostra de Solo – Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6459 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7180 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7181 (1984) – Análise Granulométrica.
- ABRAMOWITZ, M. & SEGUN, I.A. 1968. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications. New York. 1046p.
- AZEVEDO, I.C.D.D., NASCENTES, C.R., GUIMARÃES, A.G. & AZEVEDO, R.F. 2004. Estudo da percolação de metais pesados no Aterro Sanitário de Visconde de Rio Branco, MG, Brasil. In: *II Congresso Luso-Brasileiro de Geotecnia, 2004, Aveiro. Proceedings do II Congresso Luso-Brasileiro de Geotecnia*. v. 1, p. 112-120.
- BAGCHI, A. 1994. *Design, construction, and monitoring of landfills*. John Wiley & Sons, inc., Toronto, . Second edition, 361p.
- BARBOSA, M.C. 1994. Investigação geoambiental do depósito de argila sob o aterro de resíduos urbanos de Gramacho, RJ. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- BARONE, F.S. 1990. Determination of diffusion and adsorption coefficients for some contaminants in clayey soil and rock: laboratory determination and field evaluation. Ph. D. Thesis. University of Western Ontario (UWO) London, Ontario.
- BARONE, F.S., YANFUL, E.K., QUIGLEY, R.M. & ROWE, R.K. 1989. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*,26.
- BEAR, J. 1972. *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, New York, N. Y.
- BEDIENT, P.B. 1999. *Ground Water Contamination: transport and remediation*. Prentice Hall PTR. Second edition.
- BOHN, H.C., MCNEAL, B.C. & O'CONNOR, G.A. 1979. *Soil Chemistry*. New York. John Wiley. 329 p.

- BORGES, A.F. 1996. Avaliação dos mecanismos de transporte de hexacloro-ciclohexano (HCH) no solo da cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 205 p.
- BORGES, A.F., CAMPOS, T.M.P. & NOBRE, M.M.M. 1997. Desenvolvimento de um sistema de permeâmetros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. *Revista Solos e Rochas*. São Paulo. 20 (3). p. 191-207.
- BOSCOV, M.E.G. 1997. Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. São Paulo: Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p
- BOSCOV, M.E.G., OLIVEIRA, E. & GHILARDI, M. P. 1999. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. *Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO'99*. São José dos Campos-SP. p. 323-330.
- CARVALHO, A. C. M. G., CAMPOS, T. M. P. & VARGAS JR., E. A. 1999. Difusão de solutos orgânicos e inorgânicos em meios não saturados: aspectos teóricos e experimentais. *Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'99*. São José dos Campos-SP. p. 339-351.
- CARVALHO, J. M. S., LANGE, L. C. & SIMÕES, G. F. 2003. Avaliação preliminar da viabilidade de utilização de resíduos ferrosos na retenção de metais pesados presentes em efluentes industriais. *V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2003*. Porto Alegre-RS.
- CHANG, A.C., PAGE, A.L., WARNEKE, J.E. & GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal Environ. Qual.* 13(1). 1984. p. 33-38.
- COELHO, H. M. G., SIMÕES, G. F., LANGE, L. C. & FERREIRA, C. F. A. 2003. Estudo preliminar da contaminação por metais pesados na área do aterro de disposição de resíduos sólidos urbanos do Município de Cata Altas – MG. *V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2003*. Porto Alegre-RS.
- COOKER, E.G. & MATTHEWS, P.J. 1983. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. *Water Sci. Technol*, v.15, p.209-225.
- COSTA, P. 2002. Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chumbo no Aterro Sanitário de Sauípe, Ba. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 190 p.
- DEMUELENAERE, R.G.A. 2004. Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio de Janeiro, RJ. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 106 p.
- EGREJA FILHO, F.B. 2000. Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes - modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado - Departamento de Solos. 287p.
- ELBACHÁ, A.T. 1989. Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 p.

- FETTER, C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p.
- FOLKES, D.J. 1982. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the use of liners. *Canadian Geotechnical Journal*. V.19. p. 320-344.
- FORSTNER, Ulrich 1995. *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Allen, H. E.; Huang, C. P.; Bailey, G. W.; Bowers, A. R. Lewis Publishers Boca Raton.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. U.S. 604 p.
- GADOTTI, R.F. 1997. Avaliação da contaminação das águas superficiais e subterrâneas adjacentes ao "lixão" da cidade de São Carlos. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. Brasil. 150p
- GERMANO, A.M. 2001. Estudo numérico do transporte de metais pesados na área do lixão do Município de Viçosa – MG. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 p.
- GILLHAM, R. W., ROBIN, M. J. L., DYTNYSHYN, D. J. & JOHNSTON, H. M. 1984. "Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials." *Can. Geotech. J.*, 21(3), 541-550.
- JOHNSON, R.L., CHERRY, J.A. & PANKOW, J.F. 1989. Diffusive contaminant transport in natural clay: A field example and implications for clay-lined waste disposal sites. *J. Envir. Sci. And Tech.*, 23(3), 340-349.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 2000. Trace elements in soil and plants.4. ed. Boca Raton: CRC Press. p 331.
- LAKE, D.J. 1987. Sludge disposal to land. Heavy metals in wastewater an sludge tretment process. Florida. *CRC. V.2: treatment and disposal*. p.92-124.
- LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L. & EVANS, J.C. 1994. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Inc. Singapore. 1146 p.
- LEITE, A.L., PRAGUASSÚ, A.B. & ROWE, R.K. 2003. Sorption of Cd²⁺, K⁺, F⁻ and Cl⁻ on some tropical soils. *Can. Geotech J.* 40, 629-642.
- LERMAN, A. 1979. *Geochemical processes: water and sediment environments*. John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y.
- LI, Y-H. & GREGORY, S. 1974. Diffusion of íons in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(5), 703-714.
- MATOS, A.T., COSTA, L.M., Fontes, M.P.F. & MARTINEZ, M.A., 1999. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu and Pb in soils from Viçosa - MG, Brazil, *Transaction of the ASAE, American Society of Agricultural Engineers*, V.42 (4), p. 903-910.
- MELFI, A.J. 1997. Lateritas e processos de lateritização. Aula Inaugural de 1994, Departamento de Geotecnia, EESC, 29p.
- MELLO, L.G. & BOSCOV, M.E.G. 1998. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. Anais do XI Congresso Brasileiro

- de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG. V. 4. Brasília. p. 195-214.
- MESTRINHO, S.S.P. 1997. Investigações na zona não saturada, Impactos Ambientais e Águas Subterrâneas no Brasil - Rio de Janeiro - 1 a 3 de outubro 1997.
- NASCENTES, C. R. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Dissertação de Mestrado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil. 117p.
- NOBRE, M.M.M. 1987. Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 214 p.
- NYE, P. H. 1979. Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. *Advances in Agronomy*, 31, 225-272.
- OGATA, A. & BANKS, R. 1961. *A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-A.
- PAULA, E.H., ALMEIDA, M.S.S. & BARBOSA, M.C. 1999. Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro. *Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'99. São José dos Campos-SP*. p. 352-361.
- PINTO, C.S. 2000. Curso Básico de Mecânica dos Solos. São Paulo: Oficina de Textos.
- PIRES, J. M. M. 1999. Identificação Química e Mineralógica de Rejeitos Finos de Minério de Ferro da Samarco Mineração S. A. - Um Estudo de Classificação de Resíduos Sólidos e Avaliação de seu Potencial como Agente Poluidor. Tese de Mestrado - Ouro Preto-MG.
- PORTARIA MS - 518/04 (2004). Disponível em <http://www.sabesp.com.br/>. Acesso em 04/09/2004. *Normas e Padrões de Potabilidade da água*. Ministério da Saúde, 15p.
- QUIGLEY, R.M. & ROWE, R.K. 1986. Leachate migration through clay below a domestic waste landfill, Sarnia, Ontario, Canada: chemical interpretation and modelling philosophies. *Hazardous and industrial solid waste testing and disposal*, STP 933, D. Lorenzen, et al., (eds.), ASTM, Philadelphia, Pa., 93-103.
- QUIGLEY, R.M., YANFUL, E.K. & FERNANDEZ, F. 1987. Ion transfer by diffusion through clayey barriers. *Geotechnical practice for waste disposal, Special Publication n° 13*, R. D. Woods, ASCE, New York, N. Y., 137-158.
- REDDI, L.N. & INYANG, H.I. 2000. *Geoenvironmental Engineering – principles and applications*. Marcel Dekker. 494p.
- RITTER, E., ERLICH, M. & BARBOSA, M.C. 1995. A difusão molecular no transporte de contaminantes através dos solos. *Anais do III Simpósio sobre Barragens de rejeitos e Disposição de Resíduos – REGEO'95. Ouro Preto-MG*. p. 409-424.
- RITTER, E., CAMPOS, J. C. & GATTO, R. L. 2003. Medidas do processo de contaminação da argila orgânica da barreira lateral do aterro metropolitano de Gramacho. *V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2003. Porto Alegre*.

- ROUSSEAU, P., CASTILHOS, J.A.B. DE, VERMANDE, P. & NAVARRO, A. 1989. Estimativa da distribuição e dos teores de metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil. *Bio. V. 10*. p. 57-60.
- ROWE, R.K. & BOOKER, J.R. 1994. Program POLLUTE-1D Pollutant Migration Analysis Program, Geotechnical research Centre, Faculty of Engineering Science, UWO, London, Canada.
- ROWE, R.K., CAERS, C.J. & BARONE, F. 1988. Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 25, p. 108-118.
- ROWE, R.K., QUIGLEY, R.M. & BOOKER, J.R. 1995. *Clayey barrier systems for waste disposal facilities*, E&FN Spon, London. 390 p.
- SANTOS, G.C. 2001. Sorção e labilidade de metais pesados em latossolos de Minas Gerais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas. 183 p.
- SARDELLA, A. 1999. Curso Completo de Química. São Paulo: FTD.
- SPARKS, D.L. 1996. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- STEVENSON, F. J. 1985. Geochemistry of soil humic substances. In *Humic substances in soil, sediment and water - Geochemistry, isolation and characterization*, Eds. Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L. & MacCarty, P., John Wiley & Sons, Estados Unidos.
- STOCKMEYER, M.R. 1993. *Organothile bentoninte als komponente in teponiebarriere - systemen*. ETH, Institut Fur Geotechnik. Band 202.
- SHACKELFORD, C.D. 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 7- pp. 177-217.
- SHACKELFORD, C.D. 1993. Contaminant transport. *Geotechnical Practice For Waste Disposal*. D.E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres. p. 33-65.
- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. 1991a. Diffusion in saturated soil.I, Background. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. 117(3). p. 467-484.
- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. 1991b. Diffusion in saturated soil.II, Results. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. 117(3). p. 485-506.
- SHACKELFORD, C.D. & ROWE, R.K. 1998. Contaminant transport modeling. In: *Congress on Environmental Geotechnics. Proceedings*. Lisboa. p. 939-956.
- U.S.EPA. 1992. *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. TRD, EPA/539/SW-87/006-F, Washington D.C., 179p.
- UTIMURA, T. Y. & LINGUANOTO, M. 1998. Química - Livro Único São Paulo: FTD.
- WHO 1996. World Health Organization. *Health Criteria and Other Supporting Information*. Second edition, vol. 2. Geneva: WHO. P.382-385.
- YONG, R. N., MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. 1992. *Principles of contaminant transport in soils*. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 327 p.

FUNÇÃO ERRO COMPLEMENTAR (ERFC).

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon$$

$$\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta) \quad \operatorname{erfc}(\beta) = 1 - \operatorname{erf}(\beta)$$

β	$\operatorname{erf}(\beta)$	$\operatorname{erfc}(\beta)$
-3.00	-0.999978	1.999978
-2.95	-0.999970	1.999970
-2.90	-0.999959	1.999959
-2.85	-0.999944	1.999944
-2.80	-0.999925	1.999925
-2.75	-0.999899	1.999899
-2.70	-0.999866	1.999866
-2.65	-0.999822	1.999822
-2.60	-0.999764	1.999764
-2.55	-0.999689	1.999689
-2.50	-0.999593	1.999593
-2.45	-0.999469	1.999469
-2.40	-0.999311	1.999311
-2.35	-0.999111	1.999111
-2.30	-0.998857	1.998857
-2.25	-0.998537	1.998537
-2.20	-0.998137	1.998137
-2.15	-0.997639	1.997639
-2.10	-0.997021	1.997021
-2.05	-0.996258	1.996258
-2.00	-0.995322	1.995322
-1.95	-0.994179	1.994179
-1.90	-0.992790	1.992790
-1.85	-0.991111	1.991111
-1.80	-0.989091	1.989091
-1.75	-0.986672	1.986672
-1.70	-0.983790	1.983790
-1.65	-0.980376	1.980376
-1.60	-0.976348	1.976348
-1.55	-0.971623	1.971623
-1.50	-0.966105	1.966105
-1.45	-0.959695	1.959695
-1.40	-0.952285	1.952285
-1.35	-0.943762	1.943762
-1.30	-0.934008	1.934008
-1.25	-0.922900	1.922900
-1.20	-0.910314	1.910314
-1.15	-0.896124	1.896124
-1.10	-0.880202	1.880202
-1.05	-0.862436	1.862436
-1.00	-0.842701	1.842701
-0.95	-0.820891	1.820891
-0.90	-0.796908	1.796908
-0.85	-0.770668	1.770668
-0.80	-0.742101	1.742101
-0.75	-0.711156	1.711156
-0.70	-0.677801	1.677801
-0.65	-0.642029	1.642029
-0.60	-0.603856	1.603856
-0.55	-0.563323	1.563323
-0.50	-0.520500	1.520500
-0.45	-0.475482	1.475482
-0.40	-0.428392	1.428392
-0.35	-0.379382	1.379382
-0.30	-0.328627	1.328627
-0.25	-0.276326	1.276326
-0.20	-0.222703	1.222703
-0.15	-0.167996	1.167996
-0.10	-0.112463	1.112463
-0.05	-0.056372	1.056372

β	$\operatorname{erf}(\beta)$	$\operatorname{erfc}(\beta)$
0.00	0.000000	1.000000
0.05	0.056372	0.943628
0.10	0.112463	0.887537
0.15	0.167996	0.832004
0.20	0.222703	0.777297
0.25	0.276326	0.723674
0.30	0.328627	0.671373
0.35	0.379382	0.620618
0.40	0.428392	0.571608
0.45	0.475482	0.524518
0.50	0.520500	0.479500
0.55	0.563323	0.436677
0.595	0.600000	0.400000
0.60	0.603856	0.396144
0.65	0.642029	0.357971
0.70	0.677801	0.322199
0.75	0.711156	0.288844
0.80	0.742101	0.257899
0.85	0.770668	0.229332
0.90	0.796908	0.203092
0.95	0.820891	0.179109
1.00	0.842701	0.157299
1.05	0.862436	0.137564
1.10	0.880205	0.119795
1.15	0.896124	0.103876
1.20	0.910314	0.089686
1.25	0.922900	0.077100
1.30	0.934008	0.065992
1.35	0.943762	0.056238
1.40	0.952282	0.047718
1.45	0.959695	0.040305
1.50	0.966105	0.033895
1.55	0.971623	0.028377
1.60	0.976348	0.023652
1.65	0.980376	0.019624
1.70	0.983790	0.016210
1.75	0.986672	0.013328
1.80	0.989091	0.010909
1.85	0.991111	0.008889
1.90	0.995322	0.004678
1.95	0.994179	0.005821
2.00	0.995322	0.004678
2.05	0.996258	0.003742
2.10	0.997021	0.002979
2.15	0.997639	0.002361
2.20	0.998137	0.001863
2.25	0.998537	0.001463
2.30	0.998857	0.001143
2.35	0.999111	0.000889
2.40	0.999311	0.000689
2.45	0.999469	0.000531
2.50	0.999593	0.000407
2.55	0.999689	0.000311
2.60	0.999764	0.000236
2.65	0.999822	0.000178
2.70	0.999866	0.000134
2.75	0.999899	0.000101
2.80	0.999925	0.000075
2.85	0.999944	0.000056
2.90	0.999959	0.000041
2.95	0.999970	0.000030
3.00	0.999978	0.000022

PLANILHA EXCEL

Neste Apêndice, apresenta-se uma das planilhas EXCEL desenvolvidas neste trabalho, para o cálculo do coeficiente de difusão aparente, D^* , para o corpo de prova CP1.

	mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l		mg/l	
	C =	74,55	C =	-26,9	C =	-9,95	C =	-6,13	C =	-4,69	C =	-0,69
	I dia		II dia		III dia		IV dia		V dia		VI dia	
z	$x=z/2(D t)^{0,5}$	$\Delta C(\text{teor})$										
0,005	0,509	35,13134	0,532	-12,15225	0,558	-4,27835	0,588	-2,48547	0,624	-1,77083	0,667	-0,23842
0,010	1,019	11,15345	1,064	-3,55965	1,116	-1,13893	1,176	-0,58939	1,248	-0,36397	1,334	-0,04086
0,015	1,528	2,28623	1,596	-0,64502	1,674	-0,17812	1,765	-0,07705	1,872	-0,03807	2,001	-0,00321
0,020	2,038	0,29477	2,128	-0,07029	2,232	-0,01587	2,353	-0,00537	2,496	-0,00195	2,668	-0,00011
0,025	2,547	0,02352	2,660	-0,00453	2,790	-0,00079	2,941	-0,00020	3,120	-0,00005	3,335	0,00000
0,030	3,057	0,00115	3,193	-0,00017	3,348	-0,00002	3,529	0,00000	3,744	0,00000	4,002	0,00000
0,035	3,566	0,00003	3,725	0,00000	3,906	0,00000	4,118	0,00000	4,368	0,00000	4,669	0,00000
0,040	4,076	0,00000	4,257	0,00000	4,464	0,00000	4,706	0,00000	4,991	0,00000	5,336	0,00000
0,045	4,585	0,00000	4,789	0,00000	5,023	0,00000	5,294	0,00000	5,615	0,00000	6,003	0,00000

mg/l	mg/l		mg/l									
C =	-2,35	C =	-4,95	C =	-1,83	C =	-1,665	C =	-0,9	C =	-0,535	
	VII dia		VIII dia		IX dia		X dia		XI dia		XII dia	
$x=z/2(D t)^{0,5}$	$\Delta C(\text{teor})$											
0,720	-0,72441	0,789	-1,30863	0,882	-0,38811	1,019	-0,24910	1,248	-0,06985	1,765	-0,00672	
1,441	-0,09770	1,578	-0,12671	1,765	-0,02300	2,038	-0,00658	2,496	-0,00037	3,529	0,00000	
2,161	-0,00526	2,368	-0,00402	2,647	-0,00033	3,057	-0,00003	3,744	0,00000	5,294	0,00000	
2,882	-0,00011	3,157	-0,00004	3,529	0,00000	4,076	0,00000	4,991	0,00000	7,059	0,00000	
3,602	0,00000	3,946	0,00000	4,412	0,00000	5,094	0,00000	6,239	0,00000	8,824	0,00000	
4,323	0,00000	4,735	0,00000	5,294	0,00000	6,113	0,00000	7,487	0,00000	10,588	0,00000	
5,043	0,00000	5,525	0,00000	6,177	0,00000	7,132	0,00000	8,735	0,00000	12,353	0,00000	
5,764	0,00000	6,314	0,00000	7,059	0,00000	8,151	0,00000	9,983	0,00000	14,118	0,00000	
6,484	0,00000	7,103	0,00000	7,941	0,00000	9,170	0,00000	11,231	0,00000	15,883	0,00000	

mg/l	C(teor)	Lab(mg/l)	C(lab)
11,45921		5,080	
5,20628		5,500	5,207
1,33511		5,040	
0,20103			
0,01796			0,000
0,00095			
0,00003			
0,00000			0,000
0,00000			