

CLEIDIMAR REJANE NASCENTES

**COEFICIENTE DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA E FATOR DE
RETARDAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLO RESIDUAL
COMPACTADO**

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
2003**

CLEIDIMAR REJANE NASCENTES

**COEFICIENTE DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA E DO FATOR DE
RETARDAMENTO DE METAIS PESADOS EM SOLO RESIDUAL
COMPACTADO**

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 – 25 de fevereiro de 2003.

Prof. Roberto F. Azevedo
Conselheiro

Prof. Antônio Teixeira Matos.
Conselheiro

Prof. José Tavares Araruna Jr.

Prof^a. Maria Eugênia Gimenez
Bosco

Prof^a. Izabel Christina Duarte Azevedo
Orientadora

Dedico aos meus pais, Isaías e Diva,
aos meus irmãos Cléver, Clésia, Clau e Cleuton,
a minha avó Efigênia,
e meu namorado Ernani.

AGRADECIMENTO

São inúmeras as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho. Entretanto agradeço especialmente :

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, que viabilizou a realização deste estudo.

A Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

Aos professores Izabel e Roberto pela orientação e aprendizado e mais do que tudo pelo carinho.

Ao professor Matos que contribui muito para a melhoria deste trabalho.

Aos laboratoristas, Julinho e Capelão do Laboratório de Geotecnia (DEC), Simão do Laboratório de Qualidade da água (DEA), Lucimar do Laboratório de solos (DEA), Carlinhos do Laboratório de Espectrofotometria de Absorção Atômica (DS) e ao Carlos do Laboratório de Fertilidade do Solo (DS).

Ao aluno de Iniciação Científica, Lucas pela grande ajuda e amizade.

Ao colega Vandinho pelo esforço e dedicação sempre que precisei.

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado me dando força, Fabíola, Zazes, Alexas, Elaine, Roni, Gabi, Flávia, Fernandinho, Dudu, Silvana.

BIOGRAFIA

Cleidimar Rejane Nascentes, filha de Isaiás de Sousa Nascentes e Diva Maria Nascentes, nasceu em 09 de setembro de 1977, na cidade de Araguari - MG.

Em março de 2001, graduou-se em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

Em abril de 2001, iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização da tese	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Metais pesados	5
2.2 Mecanismos de transporte de massa em meios porosos	13
2.2.1 Processos físicos	16
2.2.2 Processos químicos	24
2.2.2.1 Sorção	24
2.2.2.2 Isotermas de sorção	28
2.2.2.3 Fator de retardamento	31
2.3 Equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo	33
2.4 Ensaio de laboratório	35
2.4.1 Ensaio em coluna de lixiviação	35
2.4.1.1 Determinação dos parâmetros de transporte com base nos ensaios em coluna	37
2.4.2 Ensaio de equilíbrio em lote	48
2.5 Trabalhos semelhantes	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Procedimento geral	54

3.2.1	Caracterização geotécnica	55
3.2.2	Análises químicas e físico-químicas do solo	57
3.2.3	Análises mineralógicas da fração argila	57
3.3	Solução	58
3.4	Compactação das amostras	59
3.5	Ensaio em coluna de lixiviação	60
3.5.1	Equipamento usado nos ensaios em coluna	61
3.5.2	Procedimento do ensaio em coluna de lixiviação	67
3.6	Ensaio de equilíbrio em lote	69
3.7	Programa computacional desenvolvido para o cálculo dos parâmetros de transporte na análise pelo Método da Massa Acumulada	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	Ensaio em coluna de lixiviação	75
4.1.1	Percolação com água destilada	75
4.1.2	Percolação com solução contaminante	76
4.1.2.1	Análise pelo Método Tradicional	81
4.1.2.2	Análise pelo Método da Massa Acumulada	87
4.1.2.3	Comparação de resultados	95
4.2	Equilíbrio em lote	96
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	101
5.1	Conclusões	101
5.2	Sugestões	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	APÊNDICE A	112
	APÊNDICE B	117

LISTA DE SÍMBOLOS

- A - Área da seção transversal [M^2]
- b - Constante de Langmuir que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$)
- b – valor da tangente à curva experimental C_e/C_0
- C - concentração em solução [ML^{-3}]
- C_e - concentração do soluto no efluente [ML^{-3}]
- C_r - concentração residente de soluto [ML^{-3}]
- C_0 - concentração inicial [ML^{-3}]
- CMR - razão de massa acumulada
- CTC - capacidade de troca catiônica do solo [$meq M^{-1}$]
- C/C_0 – Concentração relativa
- D_e - coeficiente de difusão molecular do soluto no meio [L^2T^{-1}]
- D_h - coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]
- D_{hL} - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção longitudinal [L^2T^{-1}]
- D_{hT} - coeficiente de dispersão hidrodinâmica na direção transversal [L^2T^{-1}]
- D_m - coeficiente de dispersão mecânica na direção do fluxo [L^2T^{-1}]
- D_o - coeficiente de difusão em solução livre [L^2T^{-1}]
- DBO - demanda bioquímica de oxigênio [ML^{-3}]
- DQO - demanda química de oxigênio [ML^{-3}]
- e - índice de vazios do solo
- erfc - função erro complementar
- E_h - potencial de oxidação
- i - gradiente hidráulico
- IMR - razão de incremento de massa de soluto
- J - fluxo de massa de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- J_a - fluxo de massa por advecção de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- J_d - fluxo de massa por difusão molecular de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- J_h - fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- J_m - fluxo de massa por dispersão mecânica de um soluto [$ML^{-2}T^{-1}$]
- k - condutividade hidráulica do solo [LT^{-1}]
- 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}]
 L - altura da amostra e distância de transporte [L]
 LL - limite de liquidez
 LP - limite de Plasticidade
 M - área sob a curva de eluição [M^2]
 m - massa total de soluto [M]
 Δm - incremento de massa de soluto [M]
 M_i - massa do soluto no interior do elemento de solo [M]
 n - porosidade
 P_L - Número de Peclet
 pH - potencial hidrogeniônico
 PCZ - ponto de carga zero
 q - vazão específica dada pela lei de Darcy [L^3T^{-1}]
 R_d - fator de retardamento
 S - massa de substância sorvida (ou desorvida) na parte sólida do meio poroso por unidade de massa de sólidos [MM^{-1}]
 S_m - Capacidade de sorção máxima da superfície sólida (isoterma de Langmuir)
 t - tempo [T]
 T - número de volumes de poros percolados (adimensional)
 T_{ss} - número de volumes de poros necessários para atingir o regime estacionário
 ΔT - intervalo de amostragem ou incremento do volume de poros
 V - Velocidade de Darcy [LT^{-1}]
 V_{eff} - volume de efluente [L^3]
 V_{am} - volume da amostra [L^3]
 V_p - velocidade de percolação [LT^{-1}]
 V_p - corresponde a um volume de poros ou vazios do solo [L^3]
 V_x - velocidade de percolação na direção x [LT^{-1}]
 x - coordenada de direção

α - coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade [L]

α_L – Dispersividade longitudinal [L]

α_t – Dispersividade transversal [L]

β – Constante empírica

ε – Constante empírica (isoterma de Freundlich)

$W_{\text{ótima}}$ - umidade ótima do solo

γ_d - peso específico seco [ML⁻³]

$\gamma_{d\text{máx}}$ - peso específico máximo do solo [ML⁻³]

γ_s - peso específico dos sólidos [ML⁻³]

τ – Fator de tortuosidade

RESUMO

NASCENTES, Cleidimar Rejane, M.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2003. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado.** Orientadora: Izabel Christina Duarte Azevedo. Conselheiros: Roberto Francisco Azevedo , Antônio Teixeira Matos.

Em diversas situações práticas, como na disposição de resíduos industriais, de mineração e domésticos em aterros sem impermeabilização de base, pode ocorrer a contaminação do solo e das águas subsuperficiais. No caso do transporte de contaminantes miscíveis através de camadas de solo relativamente pouco espessas e de baixa permeabilidade, o solo pode ser considerado um material homogêneo, isotrópico e indeformável. Além disto, admitindo-se que a migração do contaminante é governada pelo fluxo estacionário de um fluido incompressível, que as reações de sorção são instantâneas, lineares e reversíveis, e desprezando-se processos acoplados de fluxo, o transporte transiente de espécies químicas em solos saturados é descrito pela conhecida equação de advecção-dispersão. Entretanto, a solução desta equação requer a determinação de alguns parâmetros, tais como o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento, geralmente feita com base em ensaios de laboratório em coluna de lixiviação, de difusão e de equilíbrio em lote. Os ensaios em coluna de lixiviação são de simples execução, mas podem ser demorados, já que requerem medições periódicas durante sua duração que, em alguns casos, pode levar algumas semanas ou meses. Estes ensaios são tradicionalmente analisados utilizando um método que, além de uma certa dispersão nos resultados, requer a coleta de um grande número de amostras de efluentes durante o transcorrer do ensaio e a análise da concentração dos efluentes em todas estas amostras. Sendo assim, é um método oneroso e, conseqüentemente, de difícil aceitação prática. Este

trabalho apresenta resultados de ensaios em coluna de lixiviação e de equilíbrio em lote para determinação de parâmetros de transporte de alguns metais pesados em um solo residual maduro (horizonte B) que será usado para construir a camada de impermeabilização da base do aterro sanitário do município de Visconde do Rio Branco, em Minas Gerais. Os ensaios em coluna de lixiviação foram realizados com um equipamento construído para esta tese, capaz de ensaiar quatro amostras de solo submetidas a uma determinada pressão de confinamento. Com os resultados destes ensaios, os parâmetros de transporte foram obtidos através do Método Tradicional e do Método da Massa Acumulada (SHACKELFORD, 1995). Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos com o método da massa acumulada, foi desenvolvido um programa de computador (Programa MAC), que usa um procedimento de otimização para obter os parâmetros de transporte. No trabalho, comparam-se os valores dos parâmetros de transporte obtidos com os ensaios em coluna e equilíbrio em lote. Dentre as principais conclusões tiradas deste trabalho, destacam-se: a seqüência de mobilidade obtida para os metais pesados estudados: $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$; apesar dos ensaios serem de gradiente constante, a grande variação da velocidade de percolação ao longo dos ensaios; a desorção dos metais manganês e zinco; os altos valores de fatores de retardamento obtidos; a menor dispersão dos resultados no Método da Massa Acumulada; a grande semelhança entre os valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtidos pelo Método Tradicional e pelo Método da Massa Acumulada mesmo com um número reduzido de coletas de efluentes; a não linearidade das isotermas de sorção obtidas nos ensaios de equilíbrio em lote que mostraram a diminuição do fator de retardamento com o aumento da concentração de soluto; e a coerência entre os resultados obtidos nos ensaios de coluna e equilíbrio em lote.

ABSTRACT

NASCENTES, Cleidimar Rejane, M.S., Universidade Federal de Viçosa, february de 2003. **Hydrodynamic dispersion coefficient and retardation factor for heavy metals in residual compacted soil.** Adviser: Izabel Christina Duarte Azevedo. Committee members: Roberto Francisco Azevedo, Antônio Teixeira Matos.

Several practical situations, like dumping of industrial, mining and domestic waste in landfills without lining system, may lead to soil and underground water contamination. In the case of transport of miscible contaminants through layers of relatively thin and impermeable soil, this material may be considered homogeneous, isotropic and undeformable. Supposing that the contaminant migration is governed by a steady-state flow of an incompressible fluid, and sorption reactions are instantaneous, linear and reversible, besides disregarding coupled flow processes, the transient transport of chemical species in saturated soils is described by the well known advection-dispersion equation. However, the solution of this equation requires the determination of some parameters, the hydrodynamic dispersion coefficient of and the retardation factor, which are normally obtained from column, diffusion and batch equilibrium laboratory tests. Column tests are easily feasible, but may be time-consuming, since they require periodic effluent sampling along their entire duration, which may take weeks or months. These tests are traditionally analyzed by a method that, besides some scatter in the results, requires a large number of effluent samples during testing and concentration effluent analyses of all samples. Thus, it is an expensive method and, consequently, difficult to be used in practice. This work deals with results of column and batch equilibrium tests to determine heavy metals transport parameters of a mature residual soil (horizon B), that will be used to construct the lining layer of the sanitary landfill of Visconde do Rio Branco district, Minas Gerais state. The column tests were realized with equipment constructed for this thesis, capable of testing four

samples simultaneously, submitted to a determined confining pressure. With the test results, transport parameters were obtained through the Traditional Method and the Cumulative Mass Approach. To facilitate the interpretation of the Cumulative Mass Approach results, a computer program (Program MAC), which uses an optimization procedure to obtain the transport parameters, was developed. This work compares values of transport parameters obtained by column tests and batch equilibrium tests. Among the main conclusions taken from this work, one distinguishes: the mobility sequence of the studied heavy metals $Mn^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Cr^{3+}$; the large variation of seepage velocity during testing, in spite of the test gradient to be constant; the desorption of manganese and zinc; the high values of retardation factors obtained; the little scatter in the results obtained from the Cumulative Mass Approach; the similarity in the results of retardation factors and the coefficients of hydrodynamic dispersion obtained by the Traditional Method and the Cumulative Mass Approach, even when a reduced number of effluent samples are used; the non-linear sorption isotherms obtained with the batch equilibrium test, which showed the decreasing tendency of the retardation factor for an increasing concentration; and the consistency between the results obtained with the column and batch equilibrium tests.

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Várias situações práticas como, por exemplo, a disposição de resíduos industriais, de mineração e domésticos em aterros podem, ocasionar fontes de poluição do solo e das águas sub-superficiais. Além dos líquidos produzidos pelos próprios resíduos, a água de 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.

Os processos de contaminação no solo ocorrem, de modo geral, lentamente. Algumas características físicas do solo influenciam na velocidade de percolação dos poluentes, de modo que, em solos pouco permeáveis, o tempo que se gasta para comprometer as águas profundas pode variar de meses a alguns decênios. Como a percepção da deterioração das águas subterrâneas é mais difícil do que das águas superficiais, a contaminação de aquíferos só é detectada, de modo geral, após a abertura de poços de abastecimento. Vários casos de poluição de águas subsuperficiais já foram relatados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (BOSCOV, 1997)

O transporte de poluentes em águas subterrâneas é estudado como transporte de massa em meios porosos, em que a massa considerada é a de alguma substância dissolvida (soluto) movendo-se com algum fluido solvente (em geral, a água), nos interstícios de um meio poroso (solo) saturado ou não. Em várias situações práticas, como no caso do transporte de contaminantes miscíveis através de camadas de solo relativamente pouco espessas e de baixa permeabilidade, o solo pode ser considerado um material homogêneo isotrópico e indeformável, e admite-se que a migração do contaminante é governada pelo fluxo estacionário de um fluido incompressível. Além disto, processos acoplados de fluxo são, geralmente, desprezados, e somente as reações de sorção instantâneas, lineares e reversíveis são incluídas na análise. Quando estas hipóteses são aceitáveis, o transporte transiente unidimensional

de espécies químicas em solos saturados é descrito pela conhecida equação de advecção-dispersão (FREEZE & CHERRY em SHACKELFORD, 1995a). Entretanto, esta equação requer a determinação de alguns parâmetros, tais como coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento, determinados, geralmente, com base em ensaios de laboratório em coluna de lixiviação, de difusão e de equilíbrio em lote.

Os ensaios em coluna de lixiviação são de simples execução, mas podem ser demorados, já que requerem medições periódicas durante sua duração que, em alguns casos, pode levar algumas semanas ou até meses.

Dois métodos foram utilizados neste trabalho para análise dos dados de concentração do efluente de ensaios em coluna. O método tradicional consiste em medir concentrações *instantâneas* em função do tempo, determinar a curva de eluição e aplicar um modelo analítico na determinação do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica. Este método, além de uma certa dispersão nos resultados, requer a coleta um grande número de amostras de efluentes ao longo do ensaio e a análise da concentração dos efluentes em todas estas amostras, sendo, por isso, um método oneroso e, conseqüentemente, de difícil aceitação prática. Um outro método de análise, apresentado mais recentemente, é o método da massa acumulada, proposto por SHACKELFORD (1995). Este método baseia-se na massa de soluto acumulada no efluente, diferentemente do ensaio tradicional em coluna, que é baseado em concentração no efluente. Uma vantagem considerável na análise com uso deste método é a menor dispersão dos resultados. Além disto, neste procedimento, o número de amostras de efluentes coletadas para a determinação dos parâmetros é significativamente menor do que no método tradicional. Entretanto, a determinação dos parâmetros de transporte (fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica) é mais trabalhosa que no caso do uso do método tradicional.

Como nos ensaios em coluna não é possível determinar-se a variação do coeficiente de retardamento com a concentração inicial do soluto, tornou-se necessária a condução do ensaio de equilíbrio em lote (*batch equilibrium tests* – *BET*) que tem por objetivo determinar a capacidade de adsorção de um soluto adicionado em diferentes concentrações, na fração sólida do solo.

1.2 Objetivos

Diante do exposto acima, a condução deste trabalho teve os seguintes objetivos:

- construir um novo equipamento (permeâmetro de paredes flexíveis) capaz de realizar simultaneamente ensaios em coluna de lixiviação em quatro amostras submetidas a uma determinada pressão de confinamento;
- desenvolver um procedimento de cálculo que facilitasse a obtenção dos parâmetros no método da massa acumulada;
- com o equipamento desenvolvido, realizar ensaios de transporte de uma solução contaminante em um solo residual (horizonte B) a ser usado como camada de impermeabilização da base do aterro sanitário do município de Visconde do Rio Branco, em Minas Gerais;
- determinar parâmetros de transporte (coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento) utilizando o método tradicional e o método da massa acumulada;
- obter curvas de adsorção de alguns metais pesados no solo;
- comparar os valores obtidos para os parâmetros de transporte de ensaios em coluna e equilíbrio em lote.

1.3 Organização da tese

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

O Capítulo 2 consiste em uma revisão bibliográfica dos assuntos abordados na tese. Apresentam-se alguns conceitos sobre metais pesados, mecanismos de transporte de massa em meios porosos e ensaios para a determinação de parâmetros de transporte. No final, são apresentados alguns trabalhos sobre transporte de solutos em meios porosos desenvolvidos no país.

No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia utilizada, descrevendo-se o equipamento construído e os ensaios realizados (em coluna de lixiviação e de equilíbrio em lote).

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios e discussões.

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

No Apêndice A apresenta-se um glossário com alguns dos termos utilizados neste trabalho.

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

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. 1 Metais pesados

Os metais são cátions que, em sua maioria apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea devido à sorção na superfície da fração sólida do meio poroso (FETTER, 1993).

A mobilidade dos metais é, geralmente, maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e com baixo teor de matéria orgânica e de argila.

Os metais podem formar precipitados de solubilidade variável sob determinadas condições de Eh (potencial de oxidação) e pH de uma solução aquosa. Baixos valores de pH mantêm o metal solúvel e favorecem a mobilidade do mesmo. Dessa forma, a disposição de um metal em uma solução ácida mantém o metal solúvel e favorece sua mobilidade (FETTER, 1993).

A definição do termo *metais pesados* é controversa, encontrando-se, na literatura, diversas designações com base em critérios variados (SANTOS, 2001). De acordo com a definição, baseada na densidade, são considerados metais pesados os elementos químicos e suas formas iônicas que possuem densidade alta ($\geq 6,0 \text{ g/cm}^3$) e que são pertencentes aos grupos dos elementos de Transição e Não-Transição Tabela Periódica dos Elementos Químicos (MATOS et al., 1999).

Alguns metais pesados são elementos essenciais aos animais, aos seres humanos e aos vegetais superiores, como por exemplo: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, etc. Outros elementos, como Cd, Hg e Pb, não apresentam função biológica conhecida (Srivastava e Gupta, 1996, citados por SANTOS, 2001). Tanto os metais essenciais como os não-essenciais causam problemas ao metabolismo de seres vivos, se absorvidos acima de certas quantidades (McBride, 1994, citado por SANTOS, 2001). A capacidade que esses elementos têm de acumularem-se em tecidos vivos e concentrarem-se ao

longo da cadeia alimentar aumenta as chances de causarem distúrbios em ecossistemas, o que pode ocorrer mesmo depois de cessadas as emissões (Tavares e Carvalho, 1992, citados por SANTOS, 2001).

Os metais pesados derivam de inúmeras fontes, que podem ser classificadas em aerossóis urbano-industriais, rejeitos líquidos e sólidos de origem humana e animal, minerações e indústrias, e pesticidas agrícolas.

A contaminação do solo por metais advém, principalmente, da disposição de lixo urbano domiciliar e industrial, da deposição atmosférica proveniente de emissões de veículos automotivos e das indústrias e também das práticas agrícolas, pelo uso cada vez mais intenso de fertilizantes, corretivos, pesticidas e resíduos urbanos e industriais nas lavouras (Alloway, 1995a, citado por SANTOS, 2001). O potencial de dano destes elementos agrava-se quando os mesmos são absorvidos pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, tornando-se facilmente lixiviáveis, com conseqüente aporte em águas subterrâneas (Stigliani, 1988, citado por SANTOS, 2001).

Estudos sobre a distribuição de metais pesados em diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil foram realizados e as concentrações dos principais metais pesados encontrados nestes resíduos estão apresentadas no Quadro 2.1 (ROUSSEAU et al., 1989). No Quadro 2.2 estão apresentadas variações da composição química de percolados em aterros.

O percolado é um líquido poluente de composição bastante variável sendo dependente da composição dos resíduos sólidos depositados e das condições ambientais como a umidade, oxigênio disponível, temperatura e o pH do meio.

Quadro 2.1 – 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: (Rousseaux et al., 1989)

Quadro 2.2 - Variação da composição química de percolados em aterros

Elemento	1	2	3	4	5	6
Al	50 – 1800	ND – 85	-	-	-	0.265 – 0.799
Ca	30 – 1700	3 - 2500	-	-	-	41.1- 80.4
Cd	<0.01	ND – 0.4	0 – 0.375	<0.01	9	0.027 – 0.039
Pb	<0.01 – 1.8	-	-	-	-	-
Cu	0.2 – 4.4	ND – 9	0.1 - 9	<0.05	25	0.014 - 0.036
Cr	<0.01 – 6.9	ND – 5.6	0.02 - 18	0.03 – 0.15	16	0.04 - 0.05
Fé	30 – 770	ND – 4000	200-5500	1.14 3,25	153	4.9 – 9.89
P	10 – 20	ND – 234	0.1 - 150	2.72 – 14.1	-	1.304 – 3.336
Mg	10 – 220	4 - 780	3 - 15600	35 - 63	1507	17.5 – 36.2
Mn	<0.01 – 19	ND – 400	0.6 - 41	0.05 – 0.24	25	0.058 – 0.130
Ni	<0.01 – 2.7	ND – 7.5	0.2 - 79	0.07 – 0.18	74	0.153 – 0.248
Zn	1-90	ND – 731	0.6 - 220	0.24 – 2.55	50	0064 – 0.168

Concentrações em mg/L.

FONTES: 1) Aterro de resíduos sólidos de Muribeca – PE (OLIVEIRA, 1999); 2) Variações de acordo com BAGCHI (1990); 3) Variações segundo EPA (1989); 4) Aterro de Junk Bay/China – CHU et al (1994); 5) Aterro de Gramacho/RJ – BARBOSA (1994); 6) Aterro do Jockey Club/DF.

Os metais são incorporados às várias frações geoquímicas do solo. Essas formas geoquímicas influenciam a solubilidade dos metais, a qual afeta diretamente sua mobilidade. A mobilidade e a retenção de metais pesados no solo dependem de complexas interações com a fase sólida, tanto orgânica quanto inorgânica (Brady, 1989).

Estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm concluído que a retenção desses elementos nesse meio 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).

Segundo AMARAL SOBRINHO et al. (1992), os metais pesados podem ser encontrados nas seguintes condições no solo:

- adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica);
- na solução do solo;
- incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica);

- participando de reações de precipitação e dissolução; e
- ligados a compostos orgânicos.

As duas primeiras formas são consideradas biodisponíveis e as outras três, não-disponíveis, a não ser que ocorram mudanças no ambiente, como pH, potencial redox, etc.

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 e MATTHEWS, 1983). Entretanto, face às mudanças nos equilíbrios e formas químicas dos metais no resíduo (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 a superfície específica, a textura, a densidade aparente, a temperatura, o pH, o potencial redox, a capacidade de troca catiônica (CTC), a quantidade de matéria orgânica, a quantidade e o tipo de minerais de argila, o tipo e a quantidade de metais e a competição iônica (MATOS, 1995).

A mobilidade dos metais está inversamente relacionada a 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.

A existência de competição entre íons por sítios de adsorção tem sido reconhecida por vários pesquisadores (MATOS, 1995), tendo sido observado que a taxa de adsorção de qualquer espécie iônica diminui individualmente com o aumento do número de espécies competidoras. Fatores tais como o pH, a concentração da solução e a natureza das espécies competidoras, influenciam a adsorção competitiva.

Os solos têm em geral, uma grande variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações, e contêm grande quantidade de complexos aquosos iônicos e não iônicos, capazes de participar da adsorção e, possivelmente, dos processos de precipitação dos metais.

Os metais pesados podem ser também retidos no solo por adsorção, complexação e quelação pela matéria orgânica, e por adsorção ou por oclusão em carbonatos e óxidos de Fe, Al, e Mn (MATOS, 1995).

Os íons, quando mantidos nas superfícies negativamente carregadas do solo, por ação da força eletrostática, têm nas suas valências o fator de maior importância na determinação da adsorção. Para íons de mesma valência, a preferência de adsorção está relacionada ao raio hidratado do cátion ou à sua energia de hidratação (WEAST et al., 1978, citados por MATOS, 1995). De acordo com este critério, o chumbo seria o metal mais competitivo, enquanto que o cobre seria o menos competitivo, no que se refere à adsorção.

O tipo de colóide também influencia o tipo de cátion a ser adsorvido, já que colóides que apresentam maior densidade de carga, ou seja, maior CTC por unidade de área superficial, têm, geralmente, preferência por cátions de maior valência (BOHN et al., 1979, citados por MATOS, 1995).

A CTC 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, citado por MATOS, 1995).

Vários metais podem ser adsorvidos especificamente no solo, em uma forma de retenção que ocorre sem relação direta com o sinal da carga superficial do colóide e em quantidades que, não necessariamente sejam proporcionais à sua concentração ou atividade.

Na adsorção específica, os cátions ligam-se às superfícies dos sólidos por meio de ligações covalentes com os grupos funcionais das mesmas. A adsorção específica pode ser definida como o tipo de adsorção em que o íon adsorvido não pode ser extraído com o uso, apenas, de sais neutros ou de soluções de fraca acidez (BRUGGENWERT et al., 1979, citados por MATOS, 1995).

Dentre os cátions que podem ser especificamente adsorvidos encontram-se os metais pesados Zn, Cd, Cu e Pb.

A matéria orgânica, apesar de representar, geralmente, menos de 5% dos componentes sólidos nos solos, tem grande importância na retenção de metais no solo (MCLELLAN et al., 1988, citados por MATOS, 1995). O componente

orgânico contribui também para um aumento da CTC do solo, pois ânions orgânicos se ligam aos minerais e óxidos da fração argila. Estas ligações determinam um abaixamento do ponto de carga zero (PCZ), ou seja, a criação de maior densidade de cargas negativas no solo, o que proporciona maior adsorção de cátions. Cátions como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , dentre outros metais, formam compostos de coordenação com ligantes orgânicos, o que os tornam passíveis de complexação (STEVENSON, 1985). A complexação corresponde à reação de equilíbrio entre um íon metálico e um agente complexante e caracteriza-se pela formação de mais de uma ligação entre o metal e grupos funcionais do complexante.

A precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos, que pode ocorrer em condições de pH elevado, representa um outro importante mecanismo de retenção de metais pesados. Os ânions mais comuns, capazes de formar compostos com os metais pesados, são o carbonato, sulfato, fosfato e silicato (LINDSAY, 1979). A concentração desses ânions em solos tropicais, altamente intemperizados, é baixa, mas a prática de correção da acidez destes solos aumenta significativamente a possibilidade de retenção dos metais por precipitação.

Apresentam-se, a seguir, algumas considerações sobre os metais que serão estudados neste trabalho, efeitos que podem provocar no homem, se absorvidos acima de determinadas quantidades, e possíveis fontes em área de disposição de resíduos urbanos.

- *Cádmio*. Em solução aquosa ácida apresenta, predominantemente, valência +2. Elemento de elevado potencial tóxico, sendo carcinogênico, irritante gastrointestinal e, na forma de sais solúveis, pode causar intoxicação aguda e crônica em seres humanos. A intoxicação aguda e subaguda por cádmio pode causar irritação das vias respiratórias, além de edema pulmonar, retardo mental, fadiga, anorexia, alterações renais e hepáticas, diarreia e dores abdominais e musculares. A intoxicação crônica causa enfisema pulmonar e fibrose pulmonar progressiva, alterações renais, eliminação urinária e proteínas, astenia, anemia, maior excreção de ácido úrico, câncer no aparelho digestivo e na próstata, mutações cromossômicas e atrofia do esqueleto. Uma ingestão prolongada do metal causa danos irreparáveis à saúde, podendo levar

à morte (BASTOS e NEFUSSI, 1986). Possíveis fontes deste metal são as baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio e automóveis).

- *Chumbo*: Está presente na natureza como um elemento-traço. Ocorre em solução aquosa, predominantemente, como Pb^{2+} . O chumbo solúvel pode ser fortemente adsorvido ao solo sendo sua mobilidade limitada. Os fatores mais importantes na determinação da quantidade de chumbo sorvida pelo solo são o pH e a CTC do solo. Devido à alta afinidade entre solo e chumbo, este metal tende a acumular-se nos primeiros centímetros da superfície do solo (FETTER, 1993). O chumbo apresenta alta toxicidade, tem efeito cumulativo e pode levar à intoxicação crônica, que pode ser fatal. Esse metal acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e principalmente nos ossos (BASTOS e NEFUSSI, 1986). Disfunção renal, anemia, problemas pulmonares e paralisia são alguns dos efeitos que este elemento pode causar ao homem, mesmo em pequenas quantidades. O chumbo pode ser encontrado em baterias recarregáveis, conexões e tubos hidráulicos, e diferentes ligas metálicas.

- *Cobre*. Pode ocorrer tanto com valência +1 ou +2. Forma complexos com a matéria orgânica podendo, com isso, tornar-se mais móvel. A formação de hidróxidos de Fe e Mn pode também controlar a imobilização do Cu. O cobre é um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações, mas adquire propriedades tóxicas quando em concentrações elevadas (GARCIA et al., 1990). A ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central, seguida de depressão. A intoxicação por cobre é muito rara apesar do metal ser bioacumulativo, podendo acarretar problemas em invertebrados e algumas espécies de peixes. Altas concentrações de cobre podem ser encontradas nas águas de drenagem de mineração (FETTER, 1993). O cobre pode estar presente em materiais eletrônicos, latas e tampas de garrafas.

- *Crômio*. Os estados de oxidação mais estáveis desse elemento são +3 e +6. Em águas subterrâneas, em geral, o crômio hexavalente, Cr^{6+} é móvel e solúvel enquanto que o crômio trivalente, Cr^{3+} , é imóvel e insolúvel (FETTER, 1993). É um elemento essencial à nutrição humana. Doses acima das adequadas podem provocar intoxicação e uma série de doenças. As doses tóxicas do Cr(III) e do Cr(VI) são bem diferentes, sendo que o Cr(VI) apresenta

elevada toxicidade, o que pode ser explicado pelo fato do Cr(VI) penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte podendo até mesmo, interagir com constituintes da célula, inclusive material genético. Para o homem, o Cr(VI) é considerado como uma substância carcinogênica (BARROS, 2001). O crômio pode ser encontrado em embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos.

- *Manganês*. É um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos quando em concentrações baixas, sendo tóxico em altas concentrações. É acumulado principalmente no fígado, nos rins e nas glândulas endócrinas, bem como no cérebro e nos ossos (SCHUARTSMAN, 1985). A intoxicação crônica pode provocar disfunções do sistema neurológico e afetar o cérebro, provocando agressividade, euforia, apatia, “psicose mangânica”, depressão, amnésia, insônia, tremores, cefaléia, dores musculares, bronquite e fibrose pulmonar (GALVÃO e COREY, 1987). O manganês pode ser encontrado em pilhas comuns e alcalinas.

- *Zinco*. O óxido de zinco tem sido bastante utilizado em metalurgia como pigmento. O zinco forma precipitados solúveis com os íons CO_3^{-2} , SO_3^- e PO_4^{-3} . É fortemente adsorvido nas trocas que acontecem no solo. Quando presente em altas concentrações no organismo, pode causar sérios problemas no esôfago e estômago, além de eventuais problemas nos pulmões e ser corrosivo à pele. A intoxicação aguda e subaguda está diretamente ligada à via de absorção do metal, causando, por ingestão, vômitos, diarreia, cólicas e nefrite. Por inalação dos vapores, causa febre, vômitos, calafrios, traqueobronquite e pneumonia (CASSERT e DOULL'S, 1986). Pode ser encontrado em pilhas e baterias

Atualmente, já estão disponíveis no mercado, pilhas e baterias que, por serem fabricadas com elementos não tóxicos, podem ser descartadas junto ao lixo domiciliar (MONTEIRO et al., 2001).

2.2 Mecanismos de transporte de massa em meios porosos

Os processos que regem o transporte de poluentes em ambiente hidrogeológico foram agrupados em três grandes categorias: física, química e bioquímica, como mostrado no Quadro 2.3 (Gillham, 1981, citado por GERMANO, 2001). Alguns dos diversos fatores que afetam os mecanismos de transporte estão apresentados no Quadro 2.4.

No transporte de contaminantes através de camadas de solos argilosos saturados, os mecanismos de transporte mais importantes são os mecanismos físicos de advecção e difusão. No caso de transporte em aquíferos, a advecção e a dispersão são, usualmente, os mecanismos mais importantes.

Quadro 2.3 – Processos de transporte de contaminantes

Físicos	Químicos	Bioquímicos
Advecção	Sorção	Biodegradação
Dispersão	Decaimento radioativo	Biotransformação
Difusão molecular	Precipitação	
Retenção fluida	Co-precipitação	
Transporte coloidal	Oxi-redução	
	Complexação	

FONTE: (Gillham, 1981, in GERMANO, 2001).

Quadro 2.4 – Fatores da interação solo-solução contaminante

Solução contaminante	Solo	Meio-ambiente
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de poluente (substância dissolvida) • Concentração das substâncias presentes • Densidade, viscosidade, solubilidade (influência da temperatura) • Polaridade (relacionada à constante dielétrica) • Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) • Demanda Química de Oxigênio (DQO) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de solo (origem, formação, etc) • Mineralogia (tipo de minerais argílicos) • Granulometria • Estrutura do solo • Capacidade de troca iônica • Tipo de cátions adsorvidos • Tipo e teor de matéria orgânica presente 	<ul style="list-style-type: none"> • Condições hidrogeológicas (antes e após a disposição) • Temperatura (variação no tempo e com a profundidade) • Condições aeróbias/anaeróbias • Potencial de oxidação-redução

FONTE: (NOBRE, 1987).

Tão importantes quanto os vários mecanismos físicos que regem o transporte de contaminantes em solução em águas subterrâneas são os processos de transferência de solutos do fluido intersticial para as partículas sólidas do solo. Os processos de transferência dependem da constituição química do soluto: se são reativos ou não; orgânicos ou inorgânicos; dos constituintes e das características do solo, e do pH do sistema. Estes processos podem incluir reações de trocas iônicas – sorção, que inclui 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 contaminantes da solução através da interação com a matéria orgânica presente no solo. Tais processos podem ocorrer inteiramente na fase líquida ou promover a transferência do soluto entre esta e as outras fases (matriz sólida do meio poroso ou fase gasosa, na zona não saturada). Outros mecanismos são a biodegradação e o decaimento radioativo.

De acordo com ROWE et al. (1995), o fator talvez mais importante nos processos de interação solo-contaminante e no transporte de substâncias através do solo é o fenômeno de expansão-contração da dupla camada difusa.

A nuvem de cátions formada ao redor das partículas é conhecida como dupla camada difusa e a quantidade de cátions aderidos necessária para neutralizar a partícula do solo é a capacidade de troca catiônica.

Para um índice de vazios constante, a contração da dupla camada difusa, referida geralmente como floculação, provoca um aumento dos espaços vazios entre as partículas do solo, aumentando a condutividade hidráulica e acelerando o avanço do fluido percolante. Se determinada troca iônica vier a favorecer a expansão da dupla camada difusa, analogamente ocorrerá o contrário, a condutividade hidráulica irá diminuir e o avanço do fluido percolante será retardado. Tal fenômeno é ilustrado na Figura 2.1. A substituição de cátions monovalentes por cátions bivalentes ou trivalentes na superfície da partícula argilosa e o aumento de temperatura, para um índice de vazios constante, são alguns dos fatores que dão origem à contração dupla camada difusa, provocando, portanto, o aumento da condutividade hidráulica, por vezes, dramaticamente (ROWE et al, 1995).

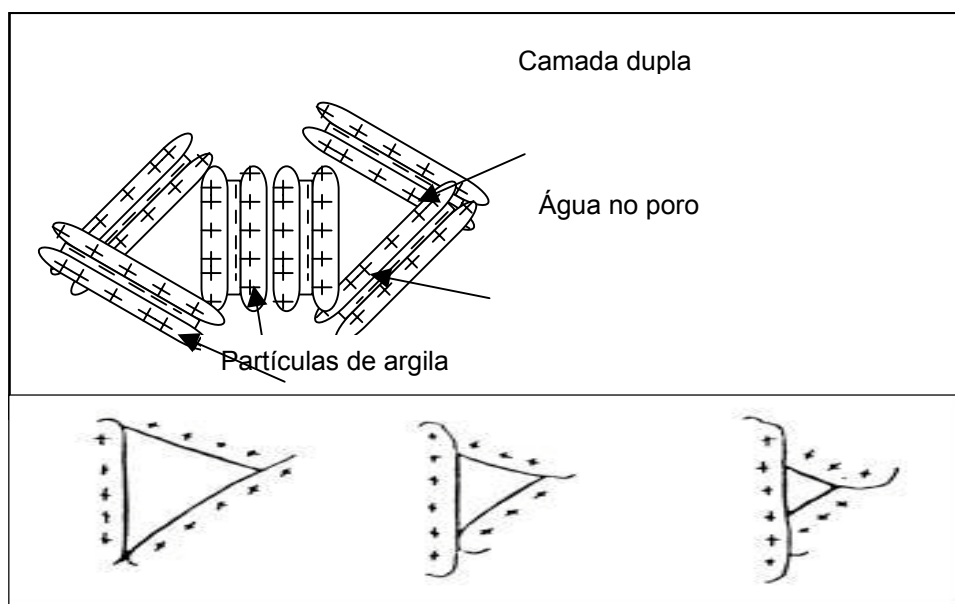


Figura 2.1 – Natureza do sistema solo-água. Efeitos de expansão (dispersão) e contração (floculação) da dupla camada difusa (ROWE et al., 1995).

A condutividade hidráulica, k , é um parâmetro inversamente proporcional à resistência que um meio oferece ao escoamento de um fluido, devido a um gradiente hidráulico e depende das características tanto do fluido quanto do meio poroso. De acordo com LAMBE (1969), os fatores que mais afetam a permeabilidade dos solos são a composição do solo, o índice de vazios, a estrutura, o grau de saturação e as características do fluido, como sua composição química, já que os compostos presentes no fluido interagem com os minerais que formam o solo (Mesri & Olson, 1971; Folkes, 1982, citados por NOBRE, 1987).

Segue-se uma descrição, de forma resumida, dos processos considerados neste trabalho.

2.2.1 Processos físicos

i) Advecção ou transporte de massa

A advecção envolve o movimento do contaminante com a água em movimento. É o processo pelo qual os solutos são transportados pelo fluido ou solvente (água), como consequência de um gradiente na carga hidráulica total (SHACKELFORD, 1993). É o principal mecanismo de transporte dos contaminantes. Pode variar muito, em função da condutividade hidráulica do solo. Devido a advecção, solutos não reativos são transportados com a mesma velocidade e direção do fluxo de água subterrânea ou velocidade de percolação, V_p . Maiores valores de advecção causam uma circulação mais rápida da pluma contaminante e por sua vez o aumento do volume de água afetado, dificultando eventuais processos de recuperação (*remediação*).

O tempo necessário para uma pluma de contaminante se mover de uma distância, L , é determinado dividindo-se L pela velocidade de percolação, V_p , como ilustra a Figura 2.2.

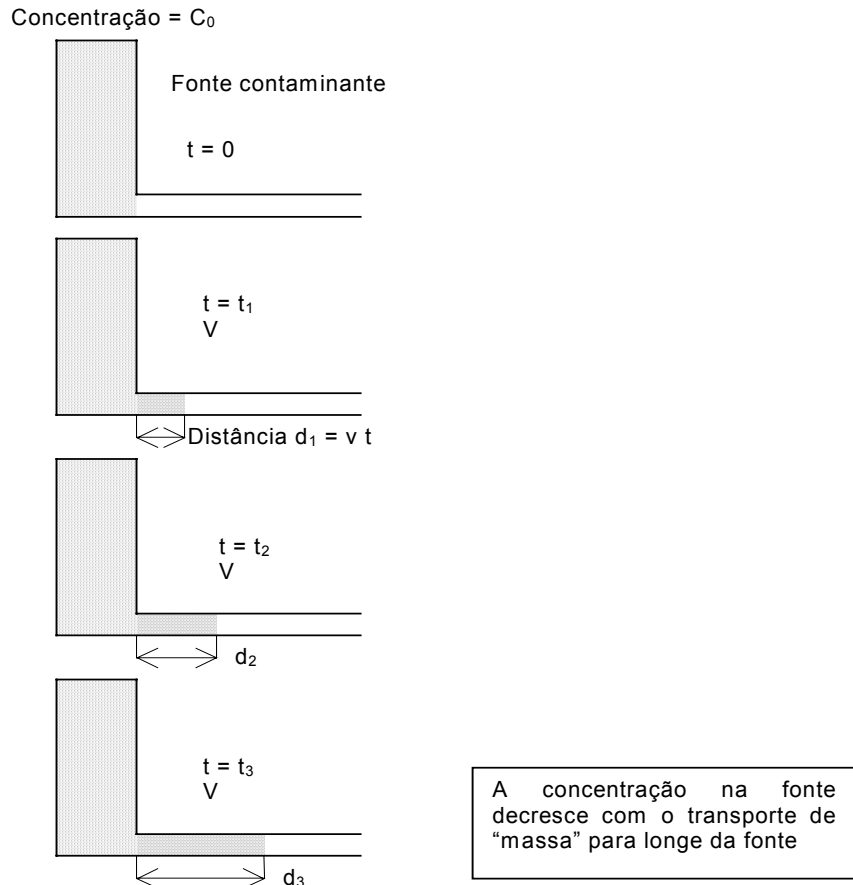


Figura 2.2 – Esquema do transporte advectivo e do decréscimo na concentração da fonte contaminante com o tempo (Adaptado de ROWE et al., 1995).

O fluxo de massa de um soluto, $J(x, t)$ em um meio poroso, representa a taxa no tempo da variação de massa, dm , através da seção transversal total (sólidos e vazios) perpendicular à direção do fluxo, A ,

$$J(x, t) = \frac{dm}{A dt} \quad (2.1)$$

O fluxo de massa por advecção de um soluto, J_a ($ML^{-2} T^{-1}$), com concentração C_r ($M L^{-3}$) na fase líquida, e velocidade de percolação unidimensional, V_x , através dos poros do solo é

$$J_a(x, t) = C_r(x, t) V_x = n V C_r(x, t) \quad (2.2)$$

em que n é a porosidade do solo, admitindo que todos os vazios do solo estão disponíveis ao fluxo; e V é a velocidade de Darcy. C_r é conhecida também como concentração “residente” de soluto. A massa total transportada de uma fonte contaminante através de uma barreira porosa ao longo de um dado intervalo de tempo t , é obtida integrando-se o fluxo de massa com relação ao tempo e é diretamente proporcional à velocidade de transporte, à concentração de contaminante, à área atravessada e ao tempo decorrido.

Se não há fluxo, então não há movimento de contaminante por advecção através da camada de meio poroso.

ii) Difusão molecular

A difusão molecular dos solutos caracteriza-se pela difusão de íons, átomos ou moléculas por forças de natureza molecular. 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 envolve o movimento de contaminante de pontos de baixo potencial osmótico (concentração) para pontos de mais alto potencial osmótico. Deste modo, pode haver difusão em sentido contrário ao do transporte por advecção.

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

$$D_e = w D_0 \quad (2.3)$$

D_0 (L^2T^{-1}) - coeficiente de difusão em solução livre;

w - constante empírica.

A constante w , que varia tipicamente entre 0,5 a 0,01, leva em conta a presença de partículas sólidas do meio, englobando os fatores responsáveis

pela diferença entre a difusão em solução livre e no solo (REDDI et al., 2000). Deste modo, a difusão é consideravelmente menor em um solo, especialmente de granulometria fina, do que em solução livre (MITCHELL, 1976). Alguns destes fatores são: reduções na seção transversal de fluxo; tortuosidade da trajetória (a maior distância de transporte e os caminhos mais tortuosos experimentados pelos solutos no processo de difusão através de meios porosos); fluidez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água da superfície das partículas; fator de interação eletrostática (SHACKELFORD et al., 1991).

Levando em conta somente a tortuosidade da trajetória, por meio do fator de tortuosidade adimensional, τ , o coeficiente de difusão efetivo pode ser definido por

$$D_e = \tau D_0 \quad (2.4)$$

τ varia numericamente em um intervalo de zero a um (SHACKELFORD & ROWE, 1998) sendo que, para solos de granulometria fina, este valor situa-se entre 0,1 e 0,4 e, no caso de solos com grãos de maior diâmetro, entre 0,5 e 0,7. O fluxo por difusão molecular unidimensional em materiais porosos saturados, J_d ($M L^{-2} T^{-1}$), é descrito pela primeira lei de Fick como:

$$J_d(x, t) = -D_e n \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \quad (2.5)$$

$\partial C_r(x, t)/\partial x$ - gradiente de concentração.

iii) Dispersão mecânica

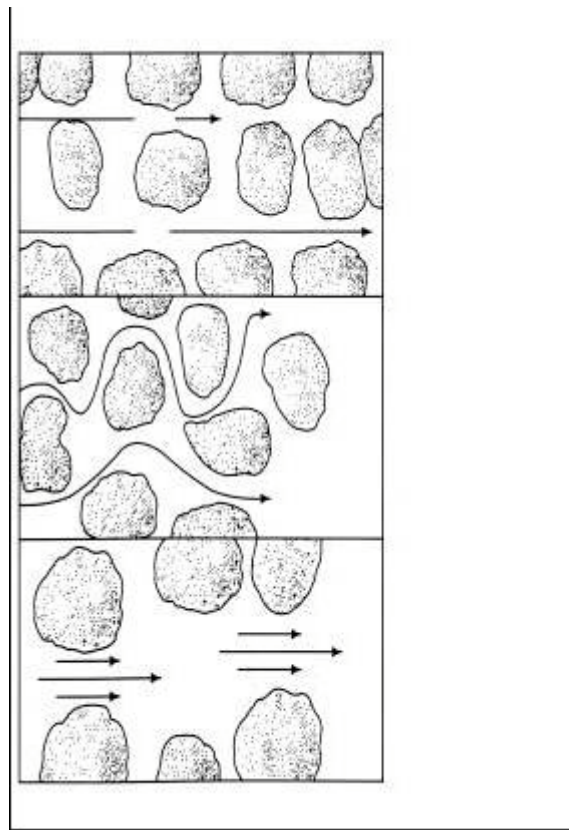
A dispersão mecânica ou hidráulica de solutos é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, devido às variações da velocidade média de percolação no meio poroso (FOLKES, 1982). Estas variações, em nível microscópico, podem estar relacionadas ao tamanho dos poros, ao comprimento da trajetória (tortuosidade), e ao atrito no poro (SHACKELFORD, 1993), como ilustrado na Figura 2.3. Em uma escala macroscópica, admite-se

que a dispersão possa ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes de heterogeneidades que são tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas.

A dispersão mecânica provoca um espalhamento das partículas de soluto em relação à direção do fluxo médio e, conseqüentemente, diluição do soluto, já que a concentração diminui à medida que são envolvidos volumes crescentes do domínio de fluxo (MELLO & BOSCOV, 1998).

O fluxo de dispersão mecânica unidimensional, J_m ($M T^{-1} L^{-2}$), é dado pela equação (2.6) em que D_m ($L^2 T^{-1}$) é o coeficiente de dispersão mecânica.

$$J_m(x, t) = -D_m n \frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \quad (2.6)$$



Fonte: FETTER 1993

Figura 2.3 - Fatores que causam dispersão longitudinal em escala microscópica. (a) tamanho dos poros; (b) comprimento da trajetória; (c) atrito nos poros

Como a dispersão resulta de variações na magnitude da velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão mecânica é admitido freqüentemente como uma função desta velocidade:

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (2.7)$$

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:

$$D_m = \alpha_L V_x \quad (2.8)$$

A dispersividade α_L 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:

$$\alpha_L = 0,1L \quad (2.9)$$

A dispersão do contaminante envolve também a mistura e o espalhamento do contaminante devido a heterogeneidades no aquífero (FREEZE & CHERRY, 1979). Apesar dos mecanismos de dispersão e de difusão serem diferentes eles podem ser, na prática, modelados matematicamente da mesma maneira.

iv) Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica, em nível macroscópico, é o espalhamento do soluto resultante dos mecanismos de dispersão mecânica e de difusão molecular. Estes dois fenômenos são concorrentes, já que a dispersão mecânica induz gradientes de concentração, que, por sua vez, provocam a difusão, mecanismo este que ocorre na ausência de fluxo (MELLO e BOSCOV, 1998).

Como a dispersão mecânica - função dos gradientes de velocidade - traz como resultado variações de concentração muito semelhantes àsquelas criadas pela difusão molecular - função dos gradientes de concentração - estes processos são normalmente considerados em conjunto na dispersão hidrodinâmica.

A representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica em solos é dada pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, determinado pelo somatório de duas parcelas:

$$D_h = D_m + D_e \quad (2.10)$$

em que D_h ($L^2 T^{-1}$) é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, também chamado de coeficiente de difusão aparente, coeficiente de dispersão ou coeficiente de dispersão longitudinal (MATOS, 1995).

A difusão usualmente controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica, se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo argiloso intacto (ROWE et al., 1995), e a dispersão mecânica será negligenciada. Porém, em solos muito permeáveis ou em aquíferos, o oposto tende a acontecer, isto é, o mecanismo de dispersão mecânica tenderá a dominar o processo.

A dispersão hidrodinâmica é um fenômeno em que um soluto durante seu movimento em sub-superfície se mistura com águas não-contaminadas, causando a redução na concentração original. A dispersão pode ocorrer tanto na direção do fluxo - dispersão longitudinal - como em direções perpendiculares a esta - dispersão transversal. De modo geral, a primeira é mais acentuada do que a segunda (FREEZE & CHERRY, 1979).

Nos casos de fluxo não confinado e/ou bi ou tridimensional, a componente transversal de dispersão deve ser considerada. Na Figura 2.4 está mostrado um esquema do mecanismo de dispersão para um fluxo horizontal

bidimensional, em que podem ser observadas suas duas componentes – longitudinal e transversal.

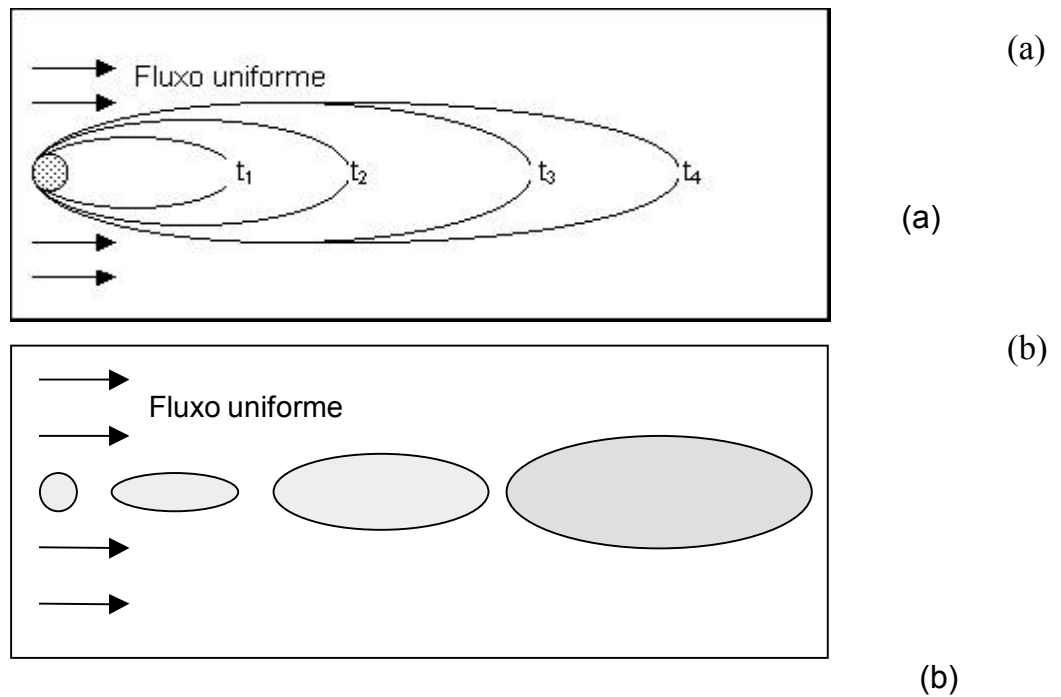


Figura 2.4 – Mecanismo de dispersão em fluxo uniforme bidimensional em areia isotrópica. (a) fonte contínua; (b) fonte instantânea (adaptado de FREEZE & CHERRY, 1979).

Nas direções longitudinal e transversal, a dispersão hidrodinâmica é, calculada, respectivamente a partir das equações (2.11a) e (2.11b).

$$D_{hL} = \alpha_L V_x + D_e \quad (2.11a)$$

$$D_{ht} = \alpha_t V_x + D_e \quad (2.11b)$$

De acordo FREEZE & CHERRY (1979), para velocidades de fluxo baixas, os coeficientes de dispersão longitudinal e transversal podem ser muito próximos.

O fluxo de massa por dispersão hidrodinâmica, J_h (ML-2T-1), no caso unidimensional, é dado por

$$J_h(x, t) = -D_h \cdot \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \quad (2.12)$$

2.2.2 Processos químicos

Dentre os processos químicos mostrados no Quadro 2.3 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, 2001).

2.2.2.1 Sorção

De acordo com ROWE (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; citados por BORGES, 1996).

Os materiais que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, oxi-hidróxidos 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, citado por ELBACHÁ, 1989), 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.

Óxidos metálicos, tais como óxidos de ferro, manganês e alumínio que possuem grandes áreas superficiais carregadas, são muito comuns em solos, atuando como agentes cimentantes das partículas. Devido à presença de íons (geralmente hidroxilas), pode ocorrer a adsorção de metais nestas superfícies (Tamura, 1972, citado por NOBRE, 1987).

FULLER (1978) observou uma correlação entre a diminuição da concentração de crômio e a presença de pequenas quantidades de óxido de ferro adicionadas a um aterro municipal. Seus estudos indicaram ainda que, dentre os solos estudados, aqueles com maior quantidade de óxidos de ferro “livres” possuíam, de modo geral, maior capacidade de retenção de metais pesados.

A matéria orgânica presente no solo, mesmo quando em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma grande parcela da retenção de cátions. SPARKS (1996) apresenta valores de CTC e superfície específica da ordem de 150 a 300 cmol/kg e 800 a 900 m²/g, respectivamente, e afirma, ainda, que mesmo em solos arenosos, que apresentam, comumente, teor de matéria orgânica inferior a 1%, esta exerce influência significativa nas reações químicas que ocorrem no solo (COSTA, 2002).

Tabela 2.1 - Série de preferência em função do argilo-mineral 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 (citado por ELBACHÁ, 1989)

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

Mineral ou partícula	Superfície específica (m²/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

O processo de troca iônica é influenciado pelo pH da solução. Em soluções ácidas (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 (pH>7) (LaGrega, 1994; Voyutsky, 1978, citados por BORGES, 1996).

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).

A extensão da sorção de um dado soluto é, freqüentemente, estimada por uma função de distribuição conhecida como isoterma de sorção, obtida em laboratório a partir de ensaios de equilíbrio em lote, descrito em 2.4.2.

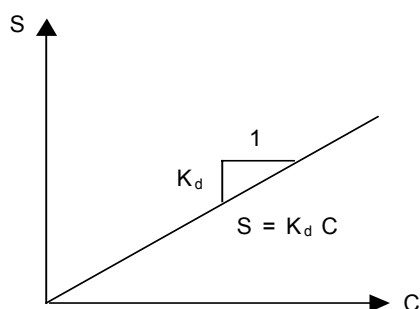
2.2.2.2 Isotermas de sorção

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 2.5) e reversível. Neste caso, a massa de soluto adsorvida por massa de solo é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução e a inclinação da reta ajustada corresponde ao coeficiente de distribuição constante, K_d (M⁻¹L³).

$$S = K_d C \quad (2.13)$$

Esta relação é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes (ROWE et al., 1995).



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.5 – 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 .

$$K_p = \frac{\partial S}{\partial C} \quad (2.14)$$

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 descrito em 2.3.3.3 (equações 2.19 e 2.20).

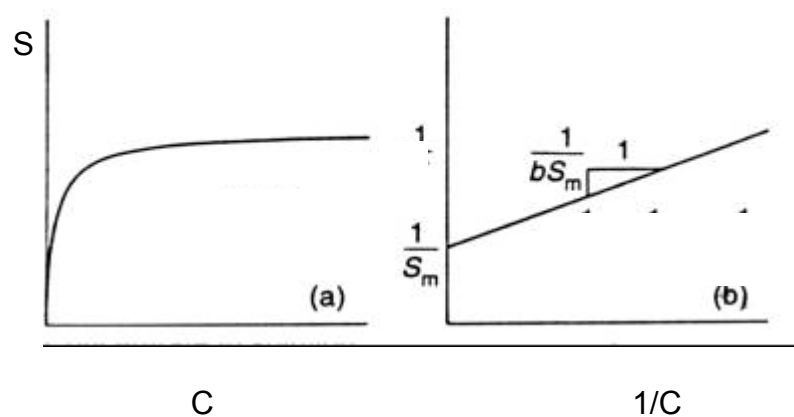
Dentre as relações mais comumente utilizadas para representar sorção não-linear destacam-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir (REDDI et al., 2000). A isoterma linear é um caso especial da isoterma de Freundlich.

A expressão matemática correspondente à isoterma de Langmuir (Figura 2.6) é

$$S = \frac{S_m b C}{1 + b C} \quad (2.15)$$

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 ($L^3 M^{-1}$); C é a concentração de equilíbrio do soluto. Os parâmetros S_m e b são obtidos de ensaios de equilíbrio em lote (2.4.2), plotando-se os dados de ensaio na forma $1/S$ vs. $1/C$, expressa na equação (2.16), e mostrado na Figura 2.6 (ROWE et al., 1995).

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b S_m C} \quad (2.16)$$



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.6 – Isoterma de Langmuir. (a) sorção em função da concentração; (b) gráfico usado para determinação de parâmetros.

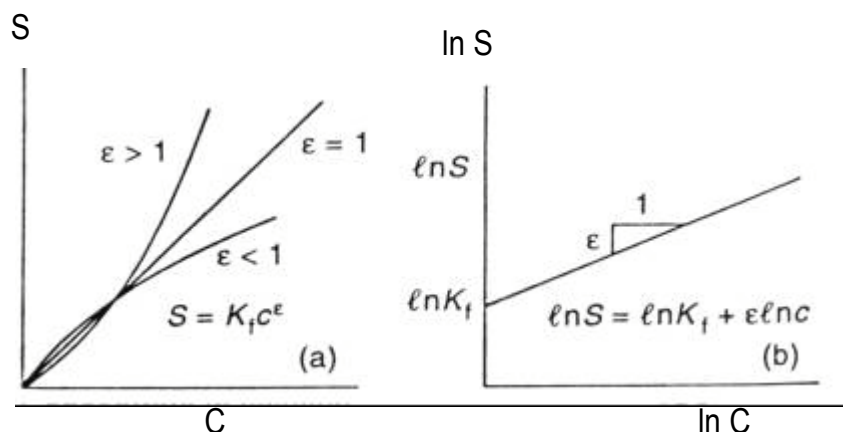
De acordo com ROWE et al. (1995), a isoterma de Langmuir está bem embasada teoricamente, mas, entretanto, nem sempre é adequada na descrição do processo de sorção. A isoterma de Freundlich (Figura 2.7) descrita pela equação (2.17), é um modelo empírico alternativo que, muitas vezes, fornece uma melhor descrição quantitativa da sorção.

$$S = K_f C^\varepsilon \quad (2.17)$$

em que K_f e ε são constantes determinadas empiricamente. Para $\varepsilon = 1$, a equação (2.17) recai na relação linear para a sorção, representada pela equação (2.13). Do mesmo modo que os parâmetros da isoterma de Langmuir, os parâmetros de Freundlich são também melhor determinados executando-se ensaios de equilíbrio em lote. A equação (2.17) pode ser reescrita na forma

$$\ln S = \ln K_f + \varepsilon \ln C \quad (2.18)$$

Colocando em um gráfico os valores $\ln S$ vs. $\ln C$, como mostrado na Figura 2.7, é possível determinar os parâmetros K_f e ε .



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.7 – 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. Ainda, 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 no chorume gerado nas áreas de disposição de lixo municipal, onde as concentrações são freqüentemente baixas.

2.2.2.3 Fator de retardamento

No processo de adsorção, alguns solutos em percolação no solo, passam como se movendo mais lentamente do que a água freática que os transporta.

Este efeito é denominado retardamento (FETTER, 1993). Sendo assim, uma forma, portanto, de incluir os processos de sorção na equação advecção-dispersão do transporte de solutos é a de considerar o transporte em termos de retardamento do movimento dos contaminantes, com o uso de um fator de retardamento, R_d , que representa a razão entre a velocidade do fluido e a velocidade de transporte para o centro de massa de um soluto reativo (FREEZE et al., 1979). Este fator, adimensional, representa ainda uma medida da capacidade de atenuação de um dado solo em relação a determinadas espécies químicas.

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, $R_d > 1,0$, e estes solutos são transportados a uma velocidade menor do que a do solvente.

O valor de R_d é determinado em laboratório, a partir de ensaios em coluna de lixiviação ou ensaios de equilíbrio em lote, utilizando-se a equação (2.19) para seu cálculo, sendo γ_d a massa específica do solo seco; Θ é o teor de umidade volumétrico; e $\partial S/\partial C$ o coeficiente de partição, K_p , obtido pelo uso da equação (2.14).

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \frac{\partial S}{\partial C} = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} K_p \quad (2.19)$$

No caso de reações de equilíbrio de sorção instantâneas, lineares e reversíveis, $\partial S/\partial C$ é constante e iguala-se a K_d , e o fator de retardamento pode ser obtido, simplesmente, por

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} K_d \quad (2.20)$$

Para as isotermas de Langmuir e de Freundlich, os valores de $\partial S/\partial C$ são obtidos empregando-se as equações (2.21) e (2.22), respectivamente,

$$\frac{\partial S}{\partial C} = \frac{S_m b}{(1 + bC)^2} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C} = K_f C^{\varepsilon-1} \quad (2.22)$$

de modo que, na teoria de Langmuir, a equação que permite estimar R_d é

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \frac{S_m b}{(1 + bC)^2} \quad (2.23)$$

e na teoria de Freundlich é

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} K_f C^{\varepsilon-1} \quad (2.24)$$

2.3 Equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo

O transporte transiente de espécies químicas através de um material saturado é baseado na conservação de massa de um volume elementar representativo ou volume de controle de solo (FREEZE et al., 1979). Na forma matemática, a conservação de massa é representada pela equação da continuidade (SHACKELFORD, 1993):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\nabla q \pm R \pm \lambda m \quad (2.25)$$

em que, m é a massa total de soluto (adsorvida mais fase líquida) por unidade de volume de solo; λ é a constante que descreve reações tais como decaimento radioativo e/ou biológico; e R é o termo geral para representar outras reações químicas ou biológicas. O sinal positivo na equação (2.25) é usado para os termos que representam fontes de concentração (dissolução mineral), enquanto que o sinal negativo é usado para os termos que representam sorvedouros de concentração (precipitação).

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.

Hipóteses simplificadoras são freqüentemente necessárias de modo a reduzir a equação (2.25) a uma forma mais aplicável (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.

Portanto, o fluxo total de massa, J , no transporte unidimensional de um soluto em materiais porosos saturados, é determinado como a soma dos fluxos advectivo, difusivo e dispersivo por

$$J = J_a + J_d + J_m \quad (2.26)$$

ou, substituindo os valores de J_a , J_d , J_m , expressos nas equações (2.2), (2.5) e (2.6) por

$$J(x, t) = n V_x C_r(x, t) - D_e n \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} - D_m n \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \quad (2.27a)$$

ou

$$J(x, t) = n \left(V_x C_r(x, t) - D_h \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.27b)$$

Quando as hipóteses acima 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)

$$R_d \frac{\partial C_r}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C_r}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C_r}{\partial x} \quad (2.28)$$

Ensaio de laboratório consagrados são amplamente empregados na determinação dos parâmetros da equação (2.28), R_d e D_h . Neste trabalho, foram executados ensaios em coluna e de equilíbrio em lote.

2.4 Ensaio de laboratório

2.4.1 Ensaio em coluna

O ensaio em coluna tem por objetivo determinar os parâmetros de transporte, coeficiente de dispersão e fator de retardamento, que descrevem a migração de espécies químicas, ou contaminantes, através de um meio poroso, por exemplo, uma argila compactada, em condições controladas de laboratório (SCHACKELFORD, 1995).

A metodologia seguida neste tipo de ensaio 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, 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, representando o número de volume de poros (ou tempo), T , versus a razão entre a concentração de efluente e a concentração inicial, (C_e/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.

Para as condições, inicial e de contorno, do ensaio em coluna

$$\begin{aligned}
C_r(x,0) &= 0 & \text{para } x \geq 0 \\
C_r(0,t) &= C_0 & \text{para } t \geq 0 \\
\frac{\partial C_r(\infty,t)}{\partial x} &= 0 & \text{para } t \geq 0
\end{aligned}$$

a solução da equação (2.28) apresentada por OGATA (1961) é

$$C_r(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x - V_x t}{2 \sqrt{D_h R_d t}} \right] + \exp \left(\frac{V_x x}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x + V_x t}{2 \sqrt{D_h R_d t}} \right] \right\} \quad (2.29)$$

em que erfc é a função erro complementar, apresentada no Apêndice B (ABRAMOWITZ et al., 1968).

Na extremidade efluente da coluna, ou seja, em $x=L$, a equação (2.29) é reescrita

$$\frac{C_e(L,t)}{C_0} = \frac{1}{2} [\operatorname{erfc}(\xi_1) + \exp(\xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_3)] \quad (2.30)$$

em que

$$\xi_1 = \frac{R_d - T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}} \quad ; \quad \xi_2 = P_L \quad ; \quad \xi_3 = \frac{R_d + T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}} \quad (2.31)$$

$$T = \frac{V_x t}{L} \quad ; \quad P_L = \frac{V_x L}{D_h} \quad (2.32)$$

C_e – concentração efluente (em $x=L$)

T – número de volume de poros;

P_L – número de Peclet da coluna;

L – altura da coluna de solo.

O significado físico de T pode ser descrito com a seguinte equação:

$$T = \frac{V_x t}{L} = \frac{V t}{nL} = \frac{A V t}{nAL} = \frac{Q t}{nV_{am}} = \frac{V_{eff}}{n V_{am}} = \frac{V_{eff}}{V_v} \quad (2.33)$$

V é a velocidade de Darcy; A , a área da seção transversal da amostra; Q , a vazão; V_{eff} , o volume de efluente; V_{am} , o volume da amostra; e V_p , o volume de poros da amostra. De acordo com a equação (2.33), T é um parâmetro adimensional que corresponde à relação entre o volume de efluente coletado e o volume de vazios (poros) da amostra e equivale ao número de volume de poros.

2.4.1.1 Determinação dos parâmetros de transporte com base nos ensaios em coluna

a) Método tradicional

No método tradicional de análise do ensaio em coluna, o valor do fator de retardamento é admitido como sendo o valor de T (número de volume de poros) para uma concentração relativa, C_e/C_0 , igual a 0,5 (FREEZE & CHERRY, 1979; SCHACKELFORD, 1993).

Quando o comprimento da coluna é suficientemente grande, o segundo termo do lado direito da equação (2.29) é praticamente desprezível comparado ao primeiro, de modo que

$$C_e(L, T) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[(R_d - T) \left(\frac{P_L}{4TR_d} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (2.34)$$

Tomando a derivada da equação (2.34) em relação a T , obtém-se, no ponto $T=R_d$, o valor $b = \sqrt{P_L / (4 \pi R_d^2)}$. Substituindo P_L por $V_x L/D_h$, de acordo com a equação (2.32), conclui-se que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica pode ser determinado se a tangente à curva experimental, C_e/C_0 vs. T , no ponto $C_e/C_0=0,5$, é conhecida

$$D_h = \frac{V_x L}{4 \pi R_d^2 b^2} \quad (2.35)$$

b) Método da massa acumulada

SCHACKELFORD (1995) propôs uma nova interpretação dos ensaios em coluna para calcular o fator de retardamento que permite o efluente acumular em um reservatório por um período de tempo finito ou volumes de poro de fluxo. Este tipo de ensaio (*cumulative mass approach*) difere do ensaio em coluna tradicional no que se refere à análise dos dados medidos, neste caso, em termos da massa de soluto ao invés da concentração de soluto. De acordo com SCHACKELFORD (1995), uma comparação entre as análises dos dados medidos com base no método da massa acumulada com os dos métodos mais tradicionais, baseados na concentração, indicaram diferenças menores do que 3% nos valores do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão, determinados por regressão. Estas diferenças foram atribuídas a uma maior dispersão nos dados para o método mais tradicional, além de outros pequenos erros.

As vantagens do método da massa acumulada em relação ao método tradicional podem ser resumidas como se segue:

(1) elimina-se a influência do incremento de volume de efluente da amostra nas concentrações medidas;

(2) o processo de amostragem do efluente é menos trabalhoso e, conseqüentemente, menos dispendioso;

(3) o fator de retardamento e a porosidade efetiva podem ser medidos diretamente dos gráficos dos resultados dos ensaios, para baixas velocidades de ensaio.

(4) a possibilidade de permitir-se que o efluente acumule é particularmente atraente nas situações que exigem um longo período de ensaio, tais como na avaliação de parâmetros de transporte de espécies químicas reativas (por exemplo, Cu^{2+} e Pb^{2+}) a taxas de fluxo baixas, comuns em aplicações de campo que envolvem solos de granulometria fina.

Diversas soluções analíticas para a equação (2.28) foram determinadas para diferentes condições de contorno. No desenvolvimento do método da massa acumulada, as seguintes condições iniciais e de contorno foram consideradas:

$$\begin{aligned}
 C_r(x, 0) &= 0 && \text{para } x \geq 0 \\
 V_x C_r(0, t) - D_h \frac{\partial C_r(0, t)}{\partial x} &= V_x C_0 && \text{para } t \geq 0 \\
 \frac{\partial C_r(\infty, t)}{\partial x} &= 0 && \text{para } t \geq 0
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

em que

C_0 – concentração de soluto no reservatório afluente, admitido constante e bem misturado;

C_r – concentração residente: massa de soluto por unidade de volume de fluido contida em um volume elementar de solo em um dado instante (van Genuchten, 1981, citado por SCHACKELFORD, 1995).

A solução da equação (2.28) para as condições dadas em (2.36) (Lindstrom et al., 1967; Gershon & Nir, 1969; van Genuchten, 1981, citados por SCHACKELFORD, 1995) é

$$\begin{aligned}
 C_r(x, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x - V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) + 2 \sqrt{\frac{V_x^2 t}{\pi D_h R_d}} \exp \left[-\left(\frac{R_d x - V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right)^2 \right] \right. \\
 \left. - \left(1 + \frac{V_x x}{D_h} + \frac{V_x^2 t}{D_h R_d} \right) \exp \left(\frac{V_x x}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d x + V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) \right\} \tag{2.37}
 \end{aligned}$$

A concentração dada pela equação (2.37) representa a concentração residente em um sistema semi-infinito. Entretanto, a concentração de interesse na determinação das curvas de eluição de ensaios em laboratório em colunas finitas é a concentração efluente ou de saída, C_e . Admitindo desprezível a mistura no reservatório de coleta de efluente de um sistema de coluna finita, então C_r e C_e estão relacionadas pela exigência de continuidade de fluxo de soluto no contorno de saída, ou seja,

$$J(x = L^-, t) = qC_e \quad (2.38)$$

em que

$J(x = L^-, t)$ - fluxo de massa de soluto na extremidade de saída da coluna de solo;

q – vazão específica dada pela lei de Darcy ($q = nV_x = V$);

C_e – concentração efluente: massa de soluto por unidade de volume de fluido que passa através de dada seção transversal durante um intervalo de tempo elementar (Kreft & Zuber, 1978, citado por SCHACKELFORD, 1995).

A partir das equações (2.37), (2.27b) e (2.38) obtém-se a relação para a razão de concentração efluente dada pelas equações (2.30), (2.31) e (2.32).

Com base em considerações de balanço de massa e facilidade de uso, van Genuchten & Parker (1984, citados por SCHACKELFORD, 1995) recomendam que a equação (2.30) seja utilizada na avaliação de concentração efluente de ensaios em coluna em laboratório, e que a equação (2.37) seja empregada na avaliação da concentração residente no solo.

Incremento de massa de soluto

O incremento de massa de soluto, Δm , que passa através da extremidade efluente de uma coluna finita de solo (em $x=L$), em um dado intervalo de tempo, é determinado com o rearranjo e a integração da equação (2.1)

$$\Delta m = A \int_{t_1}^{t_2} J(L, \tau) d\tau \quad (2.39)$$

Fazendo uso de artifícios matemáticos (SHACKELFORD, 1995), chega-se à formulação da razão de incremento de massa de soluto, IMR, dada por

$$IMR = \frac{\Delta m}{V_p C_0} = \frac{R_d}{2P_L} \left[(\xi_4 - \xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2) \exp(\xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_3) \right]_{t_{\text{inicial}}}^{t_{\text{final}}} \quad (2.40)$$

em que,

$$V_p = n A L = \frac{V_v}{V_{am}} V_{am} = V_v \quad (2.41)$$

$$\xi_4 = \frac{TP_L}{R_d} \quad (2.42)$$

e V_p corresponde a um volume de vazios do solo na coluna.

O incremento de massa de soluto efluente, Δm , é função do intervalo de amostragem ou do incremento do volume de poros, ΔT ($T_{final} - T_{inicial}$). Portanto, quanto maior o valor de ΔT , maior será o valor de IMR para um mesmo número de volume de poros de fluxo total (acumulado).

No regime estacionário, a concentração efluente é igual à concentração afluyente, $C_e = C_0$, e o incremento de massa de soluto efluente, em um intervalo ΔT , é dado por

$$\Delta m = V_e C_e = V_e C_0 \quad (2.43)$$

em que,

C_e – concentração de fluido efluente;

C_0 – concentração de fluido afluyente;

V_e - volume de fluido efluente no intervalo de amostragem;

Ou seja,

$$V_e = V_p \Delta T \quad (2.44)$$

em que V_p é o volume de poros (ou de vazios) da amostra.

A substituição da equação (2.44) na equação (2.43) resulta em

$$\frac{\Delta m}{V_p C_0} = \text{IMR} = \Delta T \quad (2.45)$$

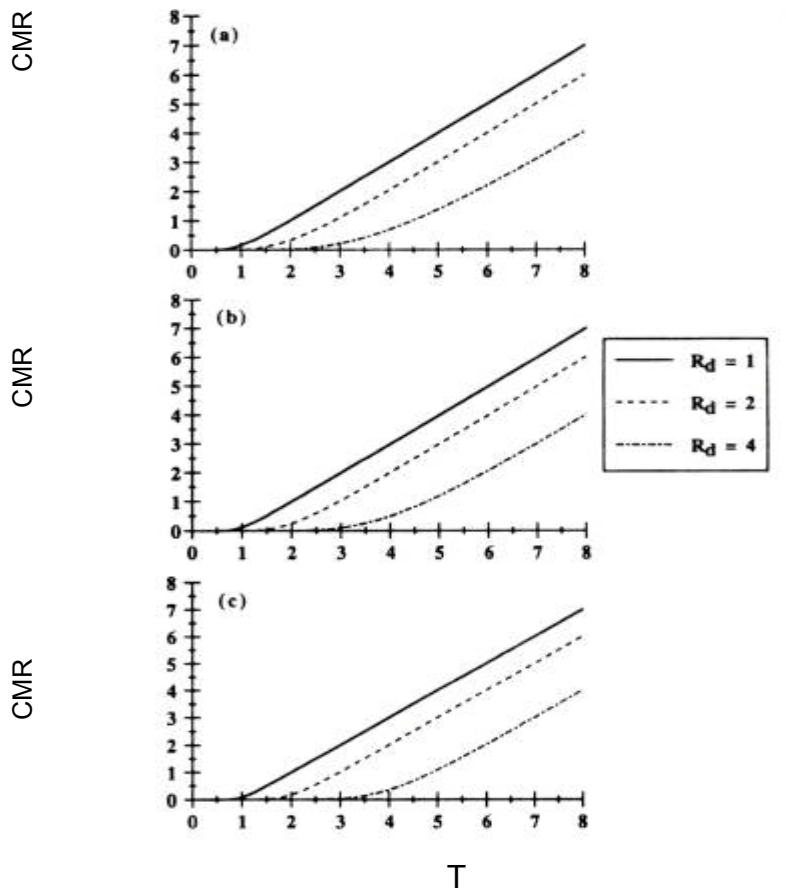
Portanto, de acordo com a equação (2.45), em regime estacionário, o valor de IMR permanece constante e igual ao valor de ΔT .

Massa acumulada de soluto

A quantidade acumulada ou total de massa de soluto efluente é a soma dos incrementos de massa de soluto do início ($T_{\text{inicial}}=0$) até o final ($T_{\text{final}}=T$) do ensaio em coluna, desde que a coluna seja alimentada permanentemente, como pressupõe o ensaio. Se estes limites de integração forem aplicados à equação (2.40) e os limites da função erro complementar forem respeitados, então, pode-se expressar a quantidade de massa acumulada de soluto efluente, de forma adimensional, por uma razão de massa acumulada, CMR, dada por

$$\text{CMR} = \frac{\sum_{i=1}^k \Delta m_i}{V_p C_0} = \frac{R_d}{2P_L} [(\xi_4 - \xi_2) \text{erfc}(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2) \exp(\xi_2) \text{erfc}(\xi_3)] \quad (2.46)$$

em que k é o número total de amostras de efluente coletadas ao longo do número de volume de poros escoados (ou tempo decorrido), T . Um exemplo de curvas T vs. CMR para diferentes valores de fator de retardamento está mostrado na Figura 2.8.



FONTE: SHACKELFORD, 1995

Figura 2.8 - Exemplo de gráficos T vs. CMR para diferentes valores de R_d

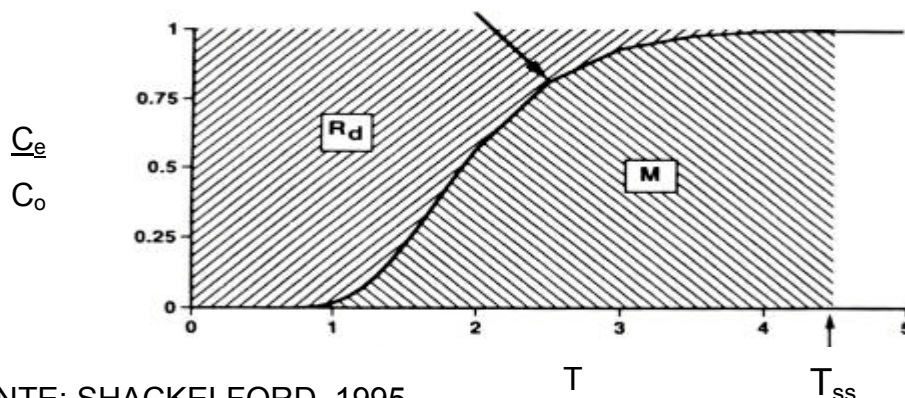
Avaliação do fator de retardamento

De acordo com SHACKELFORD (1995), o valor de R_d obtido com base no método de análise tradicional é, geralmente, preciso para taxas de fluxo relativamente altas, associadas ao transporte miscível através de materiais de granulometria mais grossa (aquíferos). Entretanto, com base na conservação da massa de uma coluna de solo finita, o fator de retardamento é representado mais corretamente pela área acima da curva de eluição (VAN GENUCHTEN & PARKER, 1984; SHACKELFORD, 1994, 1995), ou seja,

$$R_d = \int_0^{T_{SS}} \left[1 - \frac{C_e(T)}{C_0} \right] dT = T_{SS} - \int_0^{T_{SS}} \left[\frac{C_e(T)}{C_0} \right] dT \quad (2.47)$$

em que T_{SS} é o número de volumes de poros necessários para atingir o regime estacionário, conforme ilustrado na Figura 2.9. A diferença entre a definição de R_d baseada na equação (2.47) e a definição pelo método tradicional torna-se significativa em termos da equação (2.30) para baixas taxas de fluxo SCHACKELFORD, 1994 em SHACKELFORD, (1995).

Curva de eluição

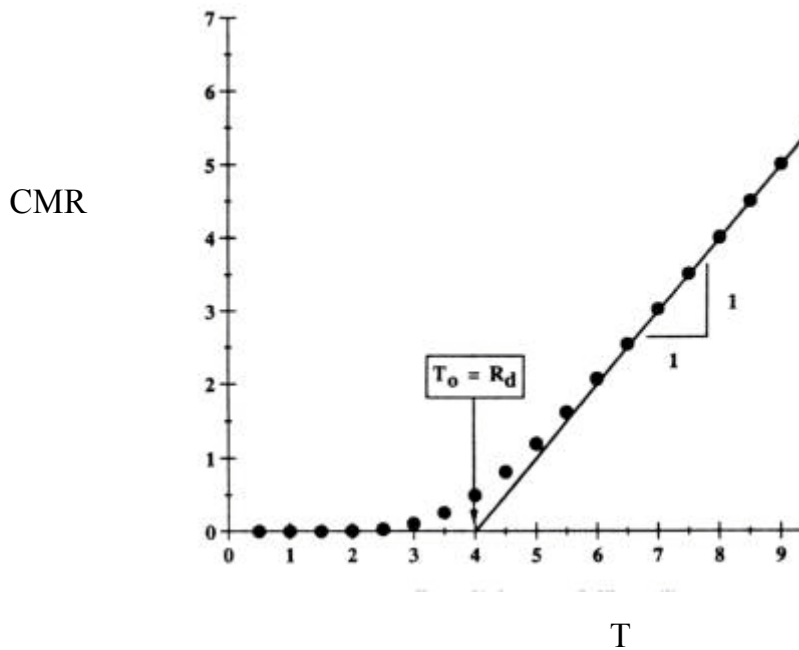


FONTE: SHACKELFORD, 1995

Figura 2.9 – Esquema de curva de eluição que ilustra a área acima da curva, R_d , e a área abaixo da curva, M , em regime de fluxo estacionário ($T=T_{SS}$)

Deste modo, para taxas de fluxo baixas, comuns em camadas de impermeabilização usadas na contenção de percolados de resíduos sólidos, uma avaliação precisa de R_d , com base no ensaio tradicional em coluna, pode ser obtida determinando-se o valor da área acima da curva de eluição, quando atingido um regime estacionário de fluxo, o que pode exigir um tempo considerável. Alternativamente, pode-se realizar uma análise por regressão não-linear usando a equação (2.30) e os valores medidos de concentração efluente (Shackelford & Redmond, 1995, citados por SHACKELFORD, 1995).

No método CMR, a inclinação da curva CMR vs. T em regime de fluxo estacionário é igual à unidade e esta tendência independe do valor de R_d . Ou seja, o fator de retardamento influi no tempo necessário para atingir o regime permanente, mas não no valor do fluxo de massa de soluto atingido neste regime. O valor de T resultante do prolongamento da linha reta da curva T vs. CMR até o eixo horizontal (CMR=0) representa o valor do fator de retardamento, $R_d=T_0$, conforme mostrado na Figura 2.10.



FONTE: SHACKELFORD, 1995

Figura 2.10 – Exemplo de estimativa de R_d de dados CMR vs. T

A massa total de soluto afluente e efluente da coluna de solo do início do ensaio até que seja atingido o regime de fluxo estacionário é dada por

$$R_d + M = T_{SS} \left(\frac{C_e}{C_0} \right) = T_{SS} (1) = T_{SS} \quad (2.48)$$

em que o valor de R_d é calculado usando a equação (2.47); M é a área sob a curva de eluição, (mostrada na Figura 2.9) e representa a massa de soluto total efluente, do início do ensaio até que o regime de fluxo estacionário tenha sido atingido, ou

$$M = \int_0^{T_0} \frac{C_e(T)}{C_0} dT = \frac{\sum_{i=1}^j \Delta m_i}{V_p C_0} \quad (2.49)$$

Comparando as equações (2.46) e (2.49) verifica-se que, para $j=k$

$$M = \text{CMR}_{\text{SS}} \quad (2.50)$$

em que CMR_{SS} representa a razão de massa acumulada no tempo necessário para que o transporte de soluto atinja o regime estacionário (em $T = T_{\text{SS}}$). Substituindo a equação (2.50) na equação (2.48) e comparando o resultado com a equação (2.47) obtém-se

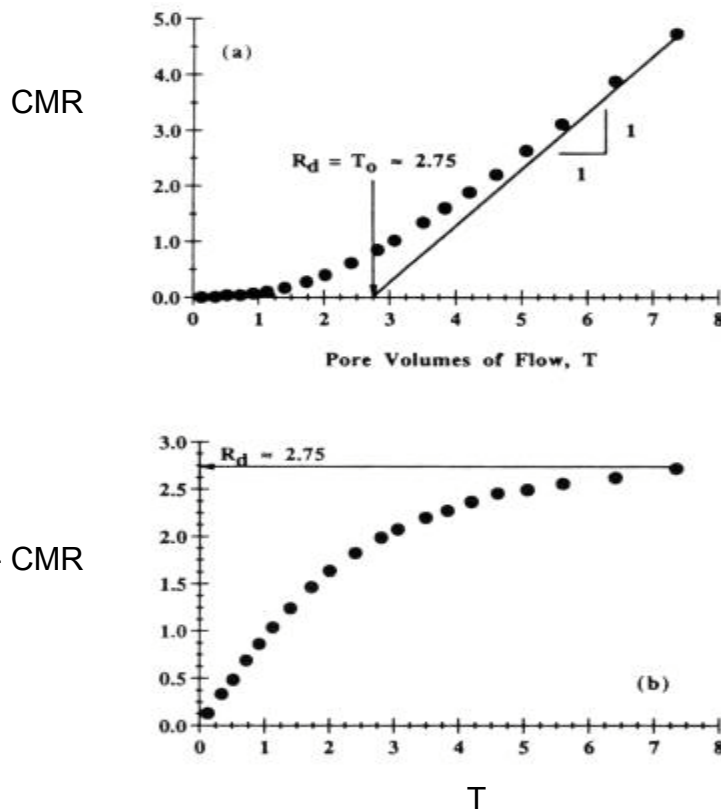
$$R_d = T_{\text{SS}} - \text{CMR}_{\text{SS}} \quad (2.51)$$

Portanto, o valor de R_d , definido com relação à restrição do balaço de massa (equação 2.47), é dado pela diferença entre o número de volumes de poros necessários para que o fluxo atinja um regime permanente, T_{SS} , e o valor de CMR em $T = T_{\text{SS}}$. O valor de R_d permanece inalterado para valores de $T > T_{\text{SS}}$ e, de modo geral

$$R_d = (T - \text{CMR}) \Big|_{T=T_{\text{SS}}} = (T - \text{CMR})_{\text{SS}} \quad (2.52)$$

Conhecido o valor de R_d , o valor de P_L (e, portanto, do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , equação 2.32) é determinado com o ajuste da equação (2.46).

Uma comparação entre os valores obtidos para o fator de retardamento, com o emprego da técnica mostrada na Figura 2.10 e com a utilização da equação (2.52), em um ensaio de percolação de sódio (Na^+) em uma coluna de argila caulínica saturada apresentada por SHACKELFORD (1995) está mostrada na Figuras (2.11). Como pode ser observado, o valor estimado para R_d com base no valor de T ($= T_0$) resultante da extensão de uma linha reta ao eixo horizontal (para $\text{CMR}=0$), a partir do último ponto no gráfico CMR vs. T e com inclinação 1:1 (Figura 2.11a), é igual ao valor de R_d estimado do gráfico $(T - \text{CMR})$ vs. T mostrado na Figura 2.11b.



FONTE: SHACKELFORD, 1995

Figura 2.11 – Estimativas de R_d com base no método da massa acumulada para valores medidos de Na^+ (a) Método $T_0=R_d$; (b) Método $R_d=T\text{-CMR}$

Uma das vantagens do método da massa acumulada está em permitir a obtenção dos valores de R_d e D_h utilizando um menor número de pontos de amostragem. Para ilustrar esta potencialidade, SHACKELFORD (1995) apresenta análises de dados CMR vs. T usando um número reduzido de pontos: a cada segundo, quinto e décimo valor de CMR. Os valores determinados para P_L e R_d são, em todos os casos estudados, muito próximos aos valores estimados com base em uma análise em que foram utilizados vinte pontos de amostragem. Desta maneira, a frequência de amostragem do efluente pode ser reduzida, permitindo uma redução nos custos (pessoal e análises químicas) dos ensaios, em particular, nos casos em que solutos muito reativos (valores altos do fator de retardamento) estão sendo avaliados, exigindo ensaios de longa duração para velocidades realistas de ensaio.

2.4.2 Ensaio de equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote tem por objetivo determinar a relação entre a massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo, e a concentração de equilíbrio, para diferentes valores de concentração.

Consiste, inicialmente, em se misturar, em um frasco de reação, um determinado volume, V_l , do soluto de interesse com concentração conhecida, C_0 , a uma dada massa de solo seco, m_s , por um período de tempo que pode variar de horas a dias (usualmente de 24 a 48 horas), centrifugar a amostra até que a mistura atinja um valor de equilíbrio, e analisar uma parcela do líquido sobrenadante para determinar a concentração de equilíbrio. A massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo é determinada a partir da equação (2.53) (SHACKELFORD, 1998)

$$S = \frac{(C_0 - C)V_l}{m_s} \quad (2.53)$$

Repete-se este procedimento, à mesma temperatura, para diversos valores de concentração inicial do soluto, de modo a englobar os valores esperados no campo. Os pares de pontos (C, S) são colocados em um gráfico C vs. S (isoterma de sorção, discutida em 2.2.2.2) e valores do fator de retardamento são determinados para a concentração de interesse ajustando-se um modelo de Langmuir (equação 2.15), Freundlich (equação 2.17), ou outro modelo, aos pontos ensaiados.

2.5 Trabalhos semelhantes

NOBRE (1987) realizou ensaios de laboratório para determinar os parâmetros da equação de transporte de massa unidimensional. A solução contaminante utilizada nos ensaios era constituída pelo líquido de lavagem dos filtros do primeiro tratamento de impurezas no processo de fabricação de zinco e cádmio metálicos da Companhia Mercantil Industrial-Ingá. Foram analisados dois solos argilosos (Jazida Rodoférrica e Jazida Ingá) e ambos apresentaram baixa atividade. A análise mineralógica por difração de raios-X mostrou a

presença de caulinita, gibsitita e quartzo, no solo da Jazida Rodoférrica e caulinita e quartzo no solo da Jazida Ingá. Ensaio de caracterização geotécnica e análises físico-químicas dos solos apresentaram os seguintes valores:

- Jazida Rodoférrica:

De acordo com o Sistema Unificado de Classificação, este solo, um silte argilo-arenoso, enquadra-se no grupo ML. Apresenta 20% de argila; LL=42,9%; IP=13,7%; massa específica seca máxima $\gamma_d=1,60 \text{ g/cm}^3$; condutividade hidráulica média $k=3,36 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ para a solução contaminada (média aritmética das condutividades de todas as amostras ensaiadas); pH=4,30 (ácido); e CTC total=3,66 cmolc kg⁻¹.

- Jazida Ingá:

Este material, de acordo com o Sistema Unificado de Classificação, constitui um solo areno-argiloso e enquadra-se no grupo MH. Apresenta 59% de argila; LL=66%; IP=29,97%; massa específica seca máxima $\gamma_d=1,51 \text{ g/cm}^3$; condutividade hidráulica média $k= 8,07 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ para a solução contaminada (idem); pH=4,60 (ácido); e CTC total=5,60 cmolc kg⁻¹.

As concentrações de elementos químicos na solução contaminante eram: 60000 mg/ L de Zn; 230 mg/ L de Cd; 3 mg/L de Fe; 15 mg/L de Si. Os corpos de prova ensaiados tinham altura de 2,5 cm e área da seção transversal de 11,34cm². Foram apresentadas as seguintes conclusões:

- Não houve variação significativa da condutividade hidráulica média para os diferentes gradientes aplicados;

- Ocorreu um decréscimo na condutividade hidráulica com a solução contaminada ao longo de todos os ensaios. Verificou-se que este parâmetro estabiliza-se em torno de um valor final após a percolação do equivalente a dois volumes de poros da amostra. Este fato foi explicado com base nas diferentes propriedades físicas da solução contaminada em relação à água que é, gradativamente, substituída pela solução nos vazios do solo;

- Independentemente do gradiente hidráulico aplicado, os resultados indicaram que nos ensaios de permeabilidade a carga constante, o volume da solução percolada na amostra deve ser, no mínimo, igual a dois volumes de

poros, tanto para se obter a condutividade hidráulica como para se atingir a concentração máxima do poluente dissolvido nesta solução;

- Observou-se que o fator de retardamento varia com o gradiente hidráulico e com a temperatura média de ensaio. Quanto maior a temperatura média, menor foi a reatividade, considerando mesmos gradientes hidráulicos. Para uma mesma temperatura, o fator de retardamento aumentou com a diminuição do gradiente hidráulico;

- A reatividade do solo da Jazida Ingá foi menor do que a do solo da Jazida Rodoférrea, embora o primeiro apresente maior CTC. Este fato foi atribuído às diferentes temperaturas médias nos ensaios: mais elevadas no primeiro solo e mais baixas no segundo;

- Os valores do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, para o zinco, encontrados para as diversas amostras ensaiadas variaram entre 1,25 e 4,20 e entre $0,30 \times 10^{-6}$ a $4,16 \times 10^{-6}$ cm²/s, respectivamente, para a Jazida Rodoférrea; e entre 1,0 e 1,35 e entre $0,52 \times 10^{-6}$ a $1,19 \times 10^{-6}$ cm²/s para a Jazida Ingá. A dispersão foi calculada para $C_e/C_0=0,60$.

ELBACHÁ (1989), apresentou resultados de ensaios de laboratório de permeabilidade e de equilíbrio em lote associados ao estudo da migração de poluentes em meios porosos em que foram considerados os efeitos da temperatura, do mineral argílico e da concentração do poluente na obtenção dos parâmetros de transporte de massa. Foram realizados ensaios em amostras de um solo coluvionar compactado que, de acordo com o Sistema Unificado de Classificação, enquadra-se no grupo MH. Os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica e análises físico-químicas forneceram os seguintes valores: 25,63% de argila; LL=66,1%; IP=22,1%; atividade da argila=0,80; massa específica seca máxima $\gamma_d=1,35$ g/cm³; condutividade hidráulica média $k=1,62 \times 10^{-7}$ cm/s para a solução contaminada (média aritmética das condutividades de todas as amostras ensaiadas à temperatura de 210C); pH=5,35 (ácido); e CTC total=6,62 cmolc kg⁻¹. Foi utilizada como solução contaminante, uma solução mono-espécie de zinco com 993 mg/L de concentração e pH=5,54 (ácida). As seguintes conclusões foram apresentadas:

- O fator de retardamento diminuiu com o aumento da concentração do poluente;

- Os prováveis mecanismos de retardamento químico que ocorreram entre o zinco e o solo foram a adsorção e a precipitação;
- o valor do fator de retardamento encontrado foi, em média, igual a 4, para a temperatura de 21 0C.

MATOS (1995), com o objetivo de determinar os fatores de retardamento e coeficientes de dispersão hidrodinâmica de quatro metais, Zn, Cd, Cu e Pb, nos três horizontes dos solos PV, PVc e LVa, com e sem calagem, do Município de Viçosa-MG, conduziu ensaios em coluna de lixiviação, utilizando como solução contaminante um coquetel composto por 700 mg/L de Na; 20 mg/L de Cd; 200 mg/L de Cu e 300 mg/L de Pb, aplicado sob escoamento em meio saturado e sob regime permanente. Os fatores de retardamento apresentaram a seguinte seqüência: Zn<Cd<Cu<Pb, o que determinou uma seqüência inversa de mobilidade destes metais nos solos estudados. A presença de carbonato de cálcio (CaCO₃) nos solos aumentou o fator de retardamento dos quatro metais estudados, principalmente, o do cobre e do chumbo.

PARAGUASSÚ et al. (2002) realizaram ensaios em coluna de lixiviação em uma mistura, na proporção em massa seca, de 75% de solo arenoso da formação Botucatu (TJ), e 25% de material argiloso da formação Serra Geral (JK). A mineralogia da fração argila dos solos foi determinada por difração de raios-X e análise térmico-diferencial em que foi verificada a presença de caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e Al (gibbsite, goetite, hematite e magnetite) no solo argiloso e de caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e Al (gibbsite e magnetite) e quartzo no solo arenoso. Ensaio de caracterização geotécnica da mistura de solos apresentaram os seguintes valores: 30,2% de argila; LL=28%; IP=8%; peso específico seco máximo $\gamma_d=18,8$ kN/m³; e condutividade hidráulica a 200C $k=5 \times 10^{-9}$ m/s. Características físico-químicas da mistura: CTC 2,20 cmolc Kg⁻¹; pH (H₂O)=5,21; e pH (KCl)=5,81. Os ensaios de percolação foram executados na mistura compactada (grau de compactação 97,9%) com condutividade hidráulica $k=3,24 \times 10^{-9}$ m/s, em 5 colunas de aproximadamente 15 cm de altura e 9,7 cm² de diâmetro, com diferentes concentrações de KCl e CuCl₂. Os fatores de retardamento foram calculados

utilizando o método tradicional de análise e o método da massa acumulada proposto por (SHACKELFORD, 1995). Os seguintes resultados foram obtidos:

- O estudo eletroquímico, aliado à análise mineralógica qualitativa dos solos estudados, confirmou a importância dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al na troca iônica destes solos. O elevado teor destes elementos e de caulinita presentes na fração fina dos solos, foram os responsáveis pela capacidade sortiva, teoricamente, mais elevada do que a esperada para estes materiais;

- a forte sorção do Cu^{2+} pode ser explicada por seu elevado potencial iônico (maior valência) e poder de troca quando comparado ao K^{+} e Cl^{-} ;

- Os valores para o fator de retardamento obtidos segundo o método tradicional foram maiores do que os obtidos pelo método da massa acumulada, existindo uma tendência a se igualarem para altas concentrações (embora os autores assim o afirmem, os resultados apresentados no artigo não comprovam a afirmativa);

- Existe tendência de diminuição do fator de retardamento do Cu^{2+} (e também dos outros íons) com o aumento da concentração total da solução percolante;

- O pH da solução efluente foi controlado pela adsorção do íon Cu^{2+} e quando a relação Ce/C_0 atingiu a igualdade não houve variação do pH.

COSTA (2002) estudou a mobilidade do zinco em dois tipos de solo, arenoso e argiloso, do aterro Sanitário de Sauípe, no Município de Entre Rios, BA, com base em ensaios em um conjunto de dois permeâmetros de parede flexível a carga constante. Este equipamento permitiu, a reprodução das tensões de campo, uma vez que era possível controlar a tensão efetiva aplicada nas amostras. Em uma primeira etapa, foi ensaiado um solo arenoso, com gradientes em torno de 5 m/m e 10 m/m, sob tensão efetiva de 50 KPa, utilizando-se como fluido permeante uma solução de nitrato de zinco com concentração inicial de 27 mg /L e pH igual a 7,24. Em uma segunda etapa, a tensão efetiva aplicada foi de 100 KPa. Na terceira e última etapa dos ensaios, foi ensaiado um solo argiloso, sob tensão efetiva de 50 Kpa; utilizando-se como fluido permeante uma solução de nitrato de zinco com concentração inicial igual a 390 mg/L e pH igual a 6,45. Os dois tipos de solos analisados apresentaram, basicamente, a mesma composição mineralógica, com predominância do argilomineral caulinita. Ensaios de equilíbrio em lote foram

realizados em amostras da mistura solo arenoso-solução contaminante e solo argiloso-solução. A massa de solo utilizada, a proporção solo:solução, o tempo de agitação e as concentrações iniciais utilizadas nas soluções para os dois solos, foram idênticas. As seguintes conclusões foram apresentadas:

A análise química de algumas amostras mostrou ter havido sorção do zinco pelos dois solos, possivelmente devido à variação do pH do meio, verificada nos efluentes coletados;

Em todos os ensaios, os valores de condutividade hidráulica diminuíram no início da percolação com a solução contaminante, sugerindo que pode ter havido interação química entre o solo em questão e o poluente presente na solução;

Observou-se que os valores do fator de retardamento obtidos nos ensaios para cada tipo de solo não foram altos, o que poderia estar associado aos baixos valores de CTC destes solos. Os valores de R_d foram maiores no solo argiloso, que apresentou maior CTC;

Confirmou-se nos ensaios que a dispersão hidrodinâmica é maior quanto maior é a velocidade de percolação e, além disso, a relação entre estas variáveis é linear na faixa de velocidades utilizadas neste trabalho;

Os valores das constantes associadas às isotermas de sorção obtidas nos ensaios de equilíbrio em lote mostraram-se coerentes com a teoria, e os modelos adotados, de Freundlich e Langmuir, proporcionaram bons ajustes;

Os valores de R_d obtidos para o zinco utilizando ensaios de equilíbrio em lote foram maiores do que os valores obtidos nos ensaios em coluna;

O solo arenoso apresentou maiores valores de R_d , nos ensaios de equilíbrio em lote do que o solo argiloso, que apresentou maior CTC.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento geral

A partir do ensaio em coluna determinaram-se os seguintes parâmetros: condutividade hidráulica (permeabilidade), fator de retardamento e dispersão hidrodinâmica frente à solução contaminante.

A solução contaminante utilizada foi composta de nitratos de manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo. As concentrações foram baseadas no que foi encontrado em análise do percolado coletado no antigo Lixão de Visconde do Rio Branco, visando representar o lixiviado a ser produzido no aterro. As concentrações das soluções foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Solos da UFV.

O ensaio em coluna de lixiviação e os ensaios geotécnicos de granulometria, limites de consistência, densidade dos grãos, permeabilidade e compactação foram realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da UFV.

Os ensaios de equilíbrio em lote, realizados para determinar o potencial máximo de retardamento de cada elemento analisado, foram realizados no Laboratório de Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

3.2 Solo

Foram coletadas amostras de solo a ser utilizado na formação de camada de impermeabilização de base do futuro aterro sanitário do município de Visconde do Rio Branco-MG.

Para a caracterização do solo realizaram-se ensaios de caracterização geotécnica, mineralogia da fração argila e análises químicas e físico-químicas do solo.

3.2.1 Caracterização geotécnica

Os ensaios de caracterização geotécnica foram realizados no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, tendo sido determinados a granulometria, os limites de consistência (limite de liquidez e limite de plasticidade), o peso específico dos sólidos e a compactação na energia do Proctor Normal.

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as normas seguidas para a realização dos ensaios

Tabela 3.1 – Normas Brasileiras para ensaios de caracterização e compactação de solos

Ensaio	Normas Brasileiras
Granulometria	ABNT NBR-7181/84
Limites de consistência (LL e LP)	ABNT NBR-6459/84 e ABNT NBR-7180/84
Peso Específico dos Sólidos (γ_s)	ABNT NBR-6508/84
Compactação	ABNT NBR-6457/86

O solo foi classificado, de acordo com o sistema Unificado de Classificação (USCS), como um silte inorgânico muito compressível (MH), e de acordo com a classificação HRB, trata-se de um solo A7 com índice de grupo igual a 12.

A baixa atividade do solo indica predominância de minerais cauliníticos, o que foi verificado na mineralogia (3.1.2). A argila presente num solo é considerada normal quando seu índice de atividade se situa entre 0,75 e 1,25. Quando o índice é menor que 0,75, considera-se a argila como inativa e, quando o índice é maior que 1,25, ela é considerada ativa (PINTO, 2000).

Na Tabela 3.2 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização do solo.

Nas Figuras 3.1 e 3.2 estão apresentadas, respectivamente, a curva granulométrica do solo e a curva de compactação na energia normal.

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	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	$w_{\acute{o}tima}$ (%)
42	10	47.1	0.9	52	30	22	27	0.52	16.45	22.3

LL—limite de liquidez; LP—limite de plasticidade; IP—Índice de plasticidade; γ_s —peso específico dos sólidos; $\gamma_{dm\acute{a}x}$ -peso específico máximo do solo seco; $w_{\acute{o}tima}$ -teor de umidade ótimo

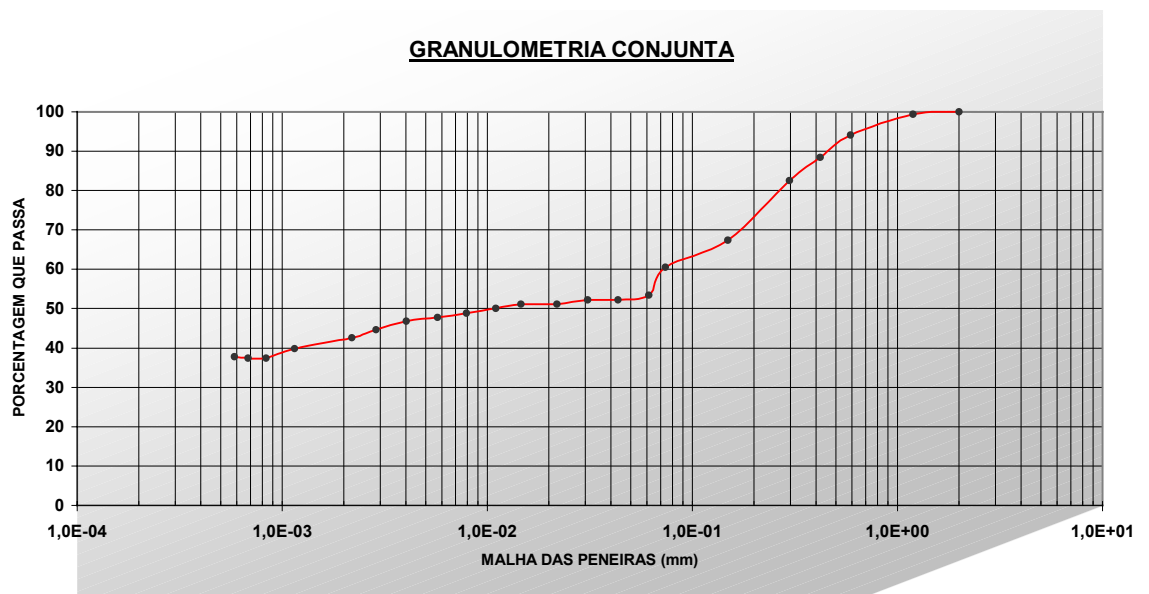


Figura 3.1 – Curva granulométrica do solo

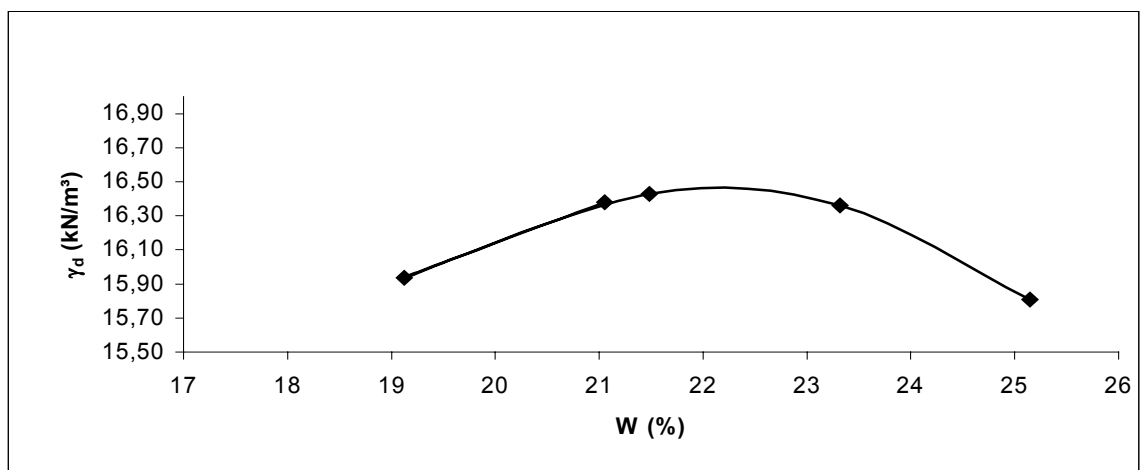


Figura 3.2 – Curva de compactação do solo

3.3.2 Análises químicas e físico-químicas do solo

Foram determinadas as seguintes características químicas e físico-químicas do solo: pH, concentração trocável de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e Al^{3+} , acidez total, CTC efetiva (CTC_{ef}) e CTC potencial (CTC_{pot}). Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Capacidade de troca catiônica (cmol_c/kg) e pH

Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Al^{3+}	$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$	CTC_{ef}	CTC_{pot}	pH
1.23	0.11	0.026	0.0	0.7	1.37	2.07	6.01

3.2.3 Análises Mineralógicas da fração argila

Realizou-se o ensaio de difratometria de raios-X no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, utilizando-se um difratômetro de raios-X, tubo de cobalto, monocromado 45 xv e 15 mA. (Figura 3.3).

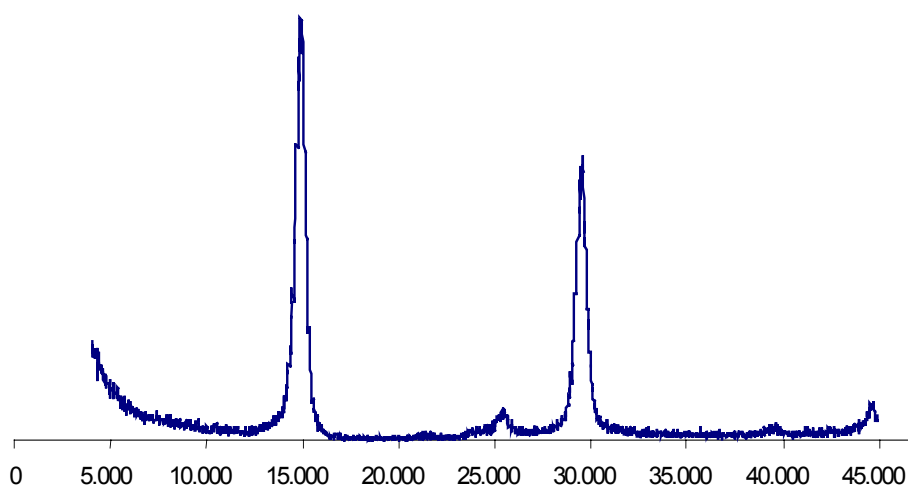


Figura 3.3 – Difratograma da fração argila $^{\circ}2\theta \text{ Co K}\alpha$

No difratograma pode-se observar a presença de dois grandes picos, de primeira e de segunda ordem, respectivamente, do mineral argílico caulinita, indicando sua predominância. Segundo YONG & PHADUNGCHWIT (1993),

citados por PAULA et al. (1999), a caulinita, em comparação com a montmorilonita e illita, exibe baixa capacidade de troca catiônica, como foi observado anteriormente na Tabela 3.3, e conseqüentemente, baixa retenção de íons metálicos. Forestner & Wittman (1979, citados por PAULA et al., 1999) afirmam que a sorção dos metais pesados nos minerais argílicos é um mecanismo de menor importância se comparado a outros processos tais como precipitação e complexação.

A presença predominante de caulinita neste solo está coerente com os valores encontrados para os limites de consistência (LAMBE, 1979).

3.3 Solução

Como não foi possível utilizar um percolado real como solução, foi utilizada uma solução contaminante produzida artificialmente (chorume ou percolado sintético).

Na tentativa de reproduzir um percolado com composição semelhante à que se esperaria no campo, coletaram-se amostras de percolado no atual lixão do município de Visconde de Rio Branco. A coleta do percolado foi feita na camada superficial do lixão por ser difícil a coleta mais profunda já que não se dispunha de equipamentos apropriados. Este percolado, entretanto, apresentava-se bastante diluído por apresentar a área do lixão lençol d'água muito próximo à superfície. As amostras foram digeridas com uma solução nítrico-perclórica para a determinação das concentrações de alguns metais pesados utilizando-se, para isso a absorção atômica. Outras análises físicas, químicas e bioquímicas, também realizadas, estão apresentadas na Tabela 3.4.

A solução contaminante de estudo compreendeu uma solução sintetizada, composta por seis metais pesados encontrados no percolado analisado, porém com concentrações dez vezes maiores por este encontrar-se, por ocasião da coleta, diluído. A solução foi preparada a partir de nitratos de manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo, crômio, com pH igual a 5. As concentrações dos metais pesados presentes na solução estão apresentadas na Tabela 3.5. Estes valores encontram-se dentro da

faixa encontrada na literatura para diversos percolados brasileiros, conforme apresentado no Quadro 2.2.

Tabela 3.4. Percolado do Lixão do Município de Visconde do Rio Branco

Parâmetro (mg/L)	Valores
Condutividade elétrica*	18.84
pH <i>in natura</i> **	6.15
Nitrogênio Amoniacal***	655.5
Alcalinidade Total	1680.8
DBO	517.33
DQO	1475.6
Ni	0
Cd	0.16
Cu	0.5
Zn	6.18
Pb	0.16
Mn	3.62
Cr	0,07
Mg	215.1
Fe	120
Ca	521.6

* em $\mu\text{.S/cm}$; ** adimensional; *** total

Tabela 3.5. Concentrações dos metais pesados utilizadas na solução contaminante

Metal Pesado	Concentração (mg/L)
Crômio (Cr^{3+})	0.7
Cádmio (Cd^{2+})	1.6
Chumbo (Pb^{2+})	1.6
Cobre (Cu^{2+})	5
Manganês (Mn^{2+})	36
Zinco (Zn^{2+})	62

3.4 Compactação das amostras

Os quatro corpos de prova, com 5cm de diâmetro e 10cm de altura e numerados de 01 a 04 para facilitar sua identificação, foram moldados visando alcançar teor de umidade e peso específico seco correspondentes a 95 %, no ramo seco, dos valores ótimos obtidos na curva de compactação (Figura 3.2) do ensaio Proctor Normal. Na Tabela 3.6 apresentam-se os valores obtidos.

Tabela 3.6 - Dados dos corpos de prova

Corpo de Prova	Grau de Compactação(%)	Desvio de Umidade	Porosidade (%)	Índice de Vazios	Volume de Vazios (ml)	Grau de Saturação(%)
CP 01	94.5	-0.4	0.43	0.74	82.89	79.90
CP 02	95.0	-0.4	0.43	0.74	82.26	80.60
CP 03	94.7	-0.4	0.43	0.74	82.45	80.20
CP 04	94.9	-0.4	0.42	0.73	81.98	80.70

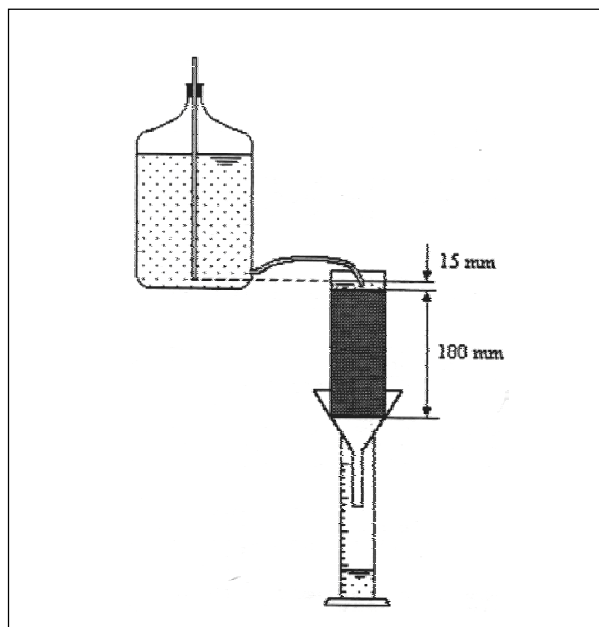
Para estimar o tempo médio de duração do ensaio em coluna, determinou-se a permeabilidade de um corpo de prova compactado a 100%. A permeabilidade obtida foi de 4.2×10^{-7} cm/s, o que tornaria o ensaio muito demorado. Visando diminuir o tempo de duração do ensaio, todos os corpos de prova foram compactados a 95% do grau de compactação máximo.

3.5 Ensaio em coluna de lixiviação

A metodologia seguida neste tipo de ensaio foi 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.

O sistema de percolação consistiu, basicamente, em um conjunto de alimentação automática, estrutura de acondicionamento das colunas e recipientes de coletas de efluentes.

As colunas de solo podem ser montadas em um permeômetro de paredes rígidas ou flexíveis, e carga constante. Um esquema de ensaio em permeômetro de paredes rígidas está apresentado na Figura 3.4.



FONTE: MATOS, 1999

Figura 3.4 – Esquema do ensaio em coluna (paredes rígidas)

Em permeâmetros de paredes rígidas, caso não se tomem as providências requeridas, existe a possibilidade de ocorrer fluxo preferencial entre a parede do corpo de prova e a parede da coluna, o que é minimizado em permeâmetros de parede flexível. Ensaio em coluna podem ser realizados também em uma câmara triaxial que, além de ser um permeâmetro de paredes flexíveis permite aplicar tensão de confinamento representando condições de campo. Neste tipo de equipamento, porém, a solução contaminante pode reagir com o material da câmara por ser esta constituída, de modo geral, por materiais não inertes.

Deste modo, foi construído um equipamento, um permeâmetro de paredes flexíveis, em PVC e acrílico, para a determinação de parâmetros de transporte, capaz de realizar simultaneamente ensaios em coluna de lixiviação em quatro amostras submetidas a uma determinada pressão de confinamento.

3.5.1 Equipamento usado nos ensaios em coluna

O equipamento, construído no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da UFV, para realizar os ensaios em coluna é semelhante a uma câmara triaxial, conforme mostrado na Figura 3.5. Foram utilizados materiais inertes (PVC e acrílico), para evitar reações entre os componentes da

solução contaminante e o equipamento. Apenas as hastes e as presilhas que fecham a aparelho são constituídas por outros materiais, porém não existe o contato destas com a solução contaminante. O equipamento tem a capacidade de ensaiar, simultaneamente, quatro corpos de prova com dimensões 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Cada corpo de prova possui uma entrada para o fluido percolante e uma saída para a coleta do efluente, sendo que o fluxo através do corpo de prova é ascendente. Cada uma das quatro entradas e quatro saídas possuem válvulas de abertura e fechamento utilizadas para facilitar a execução do ensaio. Cada entrada foi interligada a um frasco de Mariotte (frasco de vidro de capacidade 5 litros onde foi acondicionado o fluido) por meio de uma mangueira de látex. Nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 estão apresentados detalhes do equipamento e do frasco. O equipamento possui, ainda, uma entrada para aplicação de tensão de confinamento, permitindo a reprodução de tensões horizontais de campo.

O frasco de Mariotte foi vedado por uma rolha de borracha perfurada ao centro por onde passa um tubo capilar. Este tubo atravessa a rolha ficando com sua extremidade inferior a 5 cm do fundo do frasco (Figura 3.8). Por ser perfurado, a pressão na extremidade inferior do tubo é a atmosférica, proporcionando um gradiente de carga constante durante todo o ensaio.

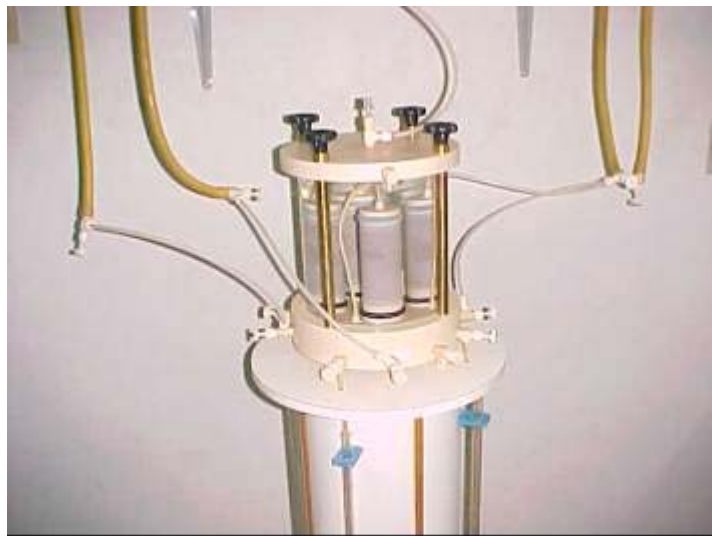
Os quatro frascos de Mariotte, cada um alimentando uma coluna de solo, foram colocados em duas prateleiras a diferentes alturas, para permitir gradientes hidráulicos diferentes em cada amostra (Figura 3.9).

A coleta dos efluentes de cada coluna foi feita por uma bureta de 50 mL (quatro buretas ao todo) que foram fixadas ao pedestal que sustenta o equipamento (Figura 3.10). Cada saída está conectada a uma mangueira de diâmetro 0,4 cm, que foi colocada dentro da bureta. Na Figura 3.11 está mostrado um ensaio em andamento.

Para verificar se durante o ensaio estava havendo adsorção de metais nas mangueiras, foram coletadas amostras do afluente, para análise das concentrações, antes deste percolar os corpos de prova. Não foi detectada variação nas concentrações, indicando que não estava ocorrendo adsorção de metais pelas mangueiras.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5 (a), (b), (c) – Permeômetro construído no Laboratório de Geotecnia-DEC/UFV

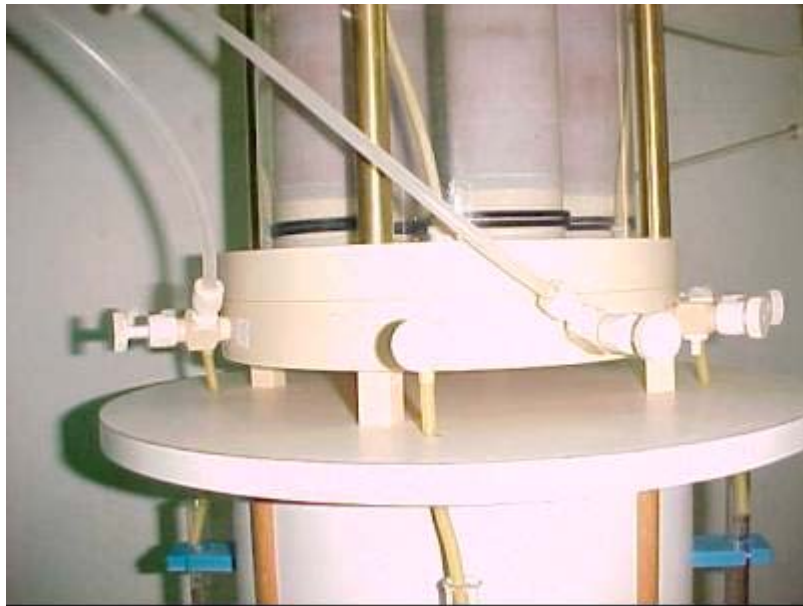


Figura 3.6 - Detalhes da entrada do fluido e saída do contaminante



Figura 3.7 – Entrada para tensão de confinamento



Figura 3.8 – Frasco de Mariotte



Figura 3.9 – Disposição dos frascos de Mariotte



Figura 3.10 – Suporte para o equipamento com as buretas acopladas



Figura 3.11 – Vista de um ensaio em andamento

3.5.2 Procedimento do ensaio em coluna

Os ensaios em coluna foram conduzidos no Laboratório de Geotecnia, DEC/UFV em sala com temperatura controlada, variando entre 15,4°C e 23,2°C.

A montagem deste ensaio é semelhante ao ensaio de permeabilidade em equipamento triaxial. Os quatro corpos de prova, foram colocados na câmara, de acrílico, com pedras porosas saturadas nas bases e nos *top cap*. Em seguida, cada corpo de prova foi recoberto por duas membranas de látex, fixadas à amostra por dois *O'ring* na base e dois no *top cap*.

Durante a montagem do ensaio permitiu-se a circulação de água pelas mangueiras, para saturá-las. A câmara foi, então, fechada e preenchida com água deairada para que uma tensão de confinamento pudesse ser aplicada às amostras. A tensão aplicada foi de 50 kPa, correspondente a uma situação de campo na qual a camada de impermeabilização tivesse cerca de 10 m de altura de resíduos sobre ela.

Os valores de gradiente hidráulico foram iguais a 7 cm/cm para os CP01 e CP03 e 13 cm/cm para os CP02 e CP04.

Para a determinação dos parâmetros de transporte, as amostras devem estar saturadas antes da percolação com a solução contaminante. Para saturar as amostras, foi percolada água destilada nos corpos de prova até ser atingida uma vazão de saída constante. O fluxo, por ser ascendente, melhora a saturação facilitando a expulsão de bolhas de ar. Segundo Scarpedas (1994), citado por BOSCOV (1997), recomenda-se uma saturação maior do que 90% em ensaios em coluna. Os corpos de prova foram saturados com água por 17 dias para que se pudesse observar quaisquer variações na vazão de saída e, desta forma, tentar garantir o valor recomendado de saturação. Os volumes de água percolados nas amostras foram coletados nas buretas. A condutividade hidráulica saturada com água foi determinada utilizando a equação de fluxo de Darcy

$$Q=kiA \quad (3.1)$$

em que, Q é a vazão ($L^3 T^{-1}$); k é a condutividade hidráulica ($L T^{-1}$); i é o gradiente hidráulico ($L L^{-1}$); e A é a área da seção transversal do corpo de prova (L^2).

Após a estabilização da vazão, a água foi substituída pela solução contaminante. Os efluentes foram coletados, nas buretas, inicialmente, a cada 20 mL percolados (volume equivalente a aproximadamente 0.25 do volume de poros). Depois de percolados 7 volumes de poros, a coleta passou a ser realizada a cada 40 mL, e, a partir de 25 volumes de poros percolados, a cada 80 mL (o volume de poros dos corpos de prova é em média 82 mL). Foram coletadas mais amostras nos primeiros volumes de poros escoados, na tentativa de definir melhor as curvas de eluição. Os intervalos de coleta foram gradativamente aumentados para tornar as coletas menos exaustivas e diminuir a quantidade de análises.

A condutividade hidráulica com a solução contaminante foi determinada da mesma forma que com água e foi monitorada durante todo ensaio.

As amostras efluentes foram coletadas em frascos de filmes fotográficos previamente lavados em solução de ácido nítrico e água. A solução foi preparada utilizando-se 10 mL de ácido nítrico 70% para 1 litro de água. Os frascos ficavam submersos nesta solução por 30 minutos, em seguida eram enxaguados com água destilada e colocados para secar. Realizadas as coletas, os frascos foram acondicionados em geladeira até a ocasião da determinação da concentração dos metais (Zn, Cd, Mn, Cu, Pb e Cr) por espectrofotometria de absorção atômica, no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Solos da UFV.

No efluente das colunas foram determinados, também, o pH e a condutividade elétrica da solução, no Laboratório de Qualidade da Água do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV.

Determinadas as concentrações dos metais nos efluentes e conhecendo-se o número de volumes de poros escoados, foram traçadas curvas de eluição (concentração relativa versus número de volume de poros percolados, C_e/C_0 vs. T), para somente três dos metais da solução contaminante: Zn, Cd e Mn.

O ensaio em coluna encontra-se ainda em andamento, pois os metais cobre,

chumbo e crômio ainda estão sendo retidos no solo, não tendo sido obtida, ainda, a concentração relativa (C_e/C_0) igual à unidade. Os dados coletados e apresentados neste trabalho correspondem a um período de 4 meses de percolação com contaminante (de 09/09/2002 a 09/01/2003).

Os parâmetros de transporte, fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica, de cada metal (Zn, Cd e Mn) foram determinados com base em duas metodologias diferentes, descritas no Capítulo 2: o Método Tradicional e o Método da Massa Acumulada. Os resultados destas análises estão apresentados no Capítulo 4.

3.6 Ensaio de equilíbrio em lote

O procedimento dos ensaios de equilíbrio em lote teve por base as recomendações da EPA (1992). A proposta adotada neste trabalho consistiu em agitar um lote de amostras de mesma razão solo:solução, variando as concentrações das soluções.

A proporção solo:solução adotada foi a mínima, segundo a norma, de 1:4.

Os frascos utilizados para a mistura são tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, graduados e com tampa.

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira nº10 (2 mm de abertura). A massa de solo utilizada foi de 10 g de solo seco, corrigida em função da umidade higroscópica das amostras, e o volume da solução de 40 mL.

O tempo de agitação adotado foi de 24 horas. A EPA recomenda que o ensaio seja repetido para os intervalos de tempo de 1, 24, 48 e 72 horas para a mesma razão solo:solução. O tempo de equilíbrio é definido como o mínimo necessário para estabelecer uma mudança de concentração menor ou igual a 5% por intervalo de 24 horas. Porém, a norma cita também que em diversas pesquisas sobre a influência do tempo de ensaio na determinação da adsorção, o tempo de 24 horas foi suficiente para o equilíbrio das reações. Neste ensaio não foi pesquisado o tempo de equilíbrio.

As soluções utilizadas foram soluções mono-espécies, de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , na forma de nitratos e, portanto, não houve competição entre os metais como

no ensaio em coluna. O ensaio não foi realizado para os outros três metais, cromo, chumbo e cobre, já que os ensaios em coluna ainda estão em andamento.

Foram utilizadas 10 concentrações diferentes para cada metal. Os valores das concentrações foram estabelecidos com base no valor utilizado no ensaio em coluna. Este valor foi adotado para uma solução e os outros foram obtidos dobrando e reduzindo à metade este valor. Foi preparada a solução de maior concentração, para cada metal, e as outras a partir de diluições desta. Foram realizados três repetições e um *branco* para cada solução. O branco é um tubo de centrífuga contendo apenas a solução, sem adição de solo, e que, também, é colocado para agitar, sendo utilizado para verificar a quantidade de metal que fica aderida ao frasco. A EPA recomenda uma diferença menor do que 3% entre a concentração inicial da solução e a concentração final do frasco branco. Cada solução teve seu pH ajustado para o valor de 5,0±0,1 (valor usado no ensaio em coluna), utilizando-se soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹.

As amostras de solo-solução foram preparadas e colocadas para agitar no agitador por 24 horas.

O agitador, é constituído de garras, utilizado para agitar *erlemeyers*. Para facilitar a agitação das amostras, utilizou-se uma folha de isopor como suporte para as amostras. O suporte foi recortado com o formato dos tubos, permitindo o encaixe de vários tubos de centrífuga horizontalmente. O isopor foi preso no agitador, permitindo a agitação de várias amostras, simultaneamente, sob 150 oscilações/min e temperatura ambiente.

Decorrida a agitação, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 7 minutos, numa centrífuga com capacidade para 8 tubos. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro rápido e recolhido em frasco plástico (pote de filme) e acondicionado em geladeira até a leitura dos metais por espectrofotometria de absorção atômica.

Nas Figuras 3.12 a 3.15 estão mostrados alguns detalhes dos equipamentos e das amostras utilizados neste ensaio.

Os dados obtidos deste ensaio foram ajustados às isotermas de Freundlich e Langmuir. A concentração de metal adsorvido foi calculada por meio da

equação (2.53). Os parâmetros de Langmuir e Freundlich foram determinados usando as equações (2.15) e (2.17), respectivamente.



Figura 3.12 – Agitador (DPS-UFV)



Figura 3.13 – Centrífuga (DPS-UFV)



Figura 3.14 – Detalhe da centrífuga (DPS-UFV)



Figura 3.15 – Amostras antes e após a centrifugação

3.7 Programa computacional desenvolvido para o cálculo dos parâmetros de transporte na análise pelo Método da Massa Acumulada

Na análise dos resultados dos ensaios em coluna utilizando o método da massa acumulada (SHACKELFORD, 1995), a obtenção do fator de retardamento é direta a partir da equação (2.52). A determinação do número de Peclet, do qual se obtém o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (equação 2.32), porém, não é simples. Para o cálculo deste valor foi desenvolvido um programa computacional, em linguagem FORTRAN, Programa MAC, que, por meio de um processo iterativo de otimização, fornece os valores de R_d e P_L . O algoritmo proposto para a obtenção dos parâmetros consiste, em síntese em:

- arbitram-se valores para os parâmetros: R_d e P_L ;

com os parâmetros arbitrados, calculam-se os valores de CMR para todos os valores de T nos quais foram feitas medições no laboratório;

- calcula-se o vetor diferença definido por: $\{DIF\} = \{CMR_{lab}\} - \{CMR_{teor}\}$ em que $\{CMR_{lab}\}$ e $\{CMR_{teor}\}$ são vetores que contêm os valores experimentais e teóricos (equação 2.46), respectivamente;

- calcula-se o erro através da expressão:

$$\text{erro} = \frac{\|\{DIF\}\|}{\|\{CMR_{lab}\}\|}$$

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

- verifica-se se o erro está dentro de uma tolerância pré-estabelecida. Em caso afirmativo, conclui-se a obtenção dos parâmetros; em caso negativo, arbitram-se novos parâmetros e retorna-se ao segundo passo desta seqüência.

Como se trata de um problema onde as equações são razoavelmente simples, em que somente dois parâmetros têm que ser otimizados, e pretende-se simplicidade na formulação, faz-se o processo de busca de “melhores” parâmetros por um procedimento de otimização de ordem zero no qual só o valor da função é requerido (VANDERPLAATS, 1984). No procedimento desenvolvido, fixa-se um dos parâmetros e calcula-se o erro mínimo causado pela variação do segundo parâmetro. Obtido este segundo parâmetro, fixa-se o seu valor, e busca-se o erro mínimo causado pela variação do primeiro

parâmetro. Calculado o primeiro parâmetro, fixa-se este novo valor e busca-se, novamente, o novo erro mínimo causado pela variação do segundo parâmetro. Com este novo valor fixo para o segundo parâmetro, volta-se à busca do “melhor” primeiro parâmetro e assim por diante, até que a diferença entre os erros anterior e atual fique dentro da tolerância pré-estabelecida.

Todas as vezes em que se busca o erro mínimo ou seja, a minimização de uma função erro, utiliza-se o método da biseção (semi-intervalo) (Press et al., 1992).

RESULTADOS e DISCUSSÕES

4.1 Ensaio em coluna

Observaram-se, durante os ensaios em coluna, pequenas variações no gradiente hidráulico, que aumentaram em até 5% provavelmente em razão de aumentos de temperatura que ocorreram na sala (temperatura máxima tingida durante o ensaio foi de 23.2° C e a mínima foi de 15.4° C). Com o aumento da temperatura ambiente, aumentava-se a pressão no fluido presente no frasco de Mariotte, elevando o nível do fluido no tubo de capilaridade e, conseqüentemente, aumentando o gradiente hidráulico.

4.1.1 Percolação com água destilada

Os valores de condutividade hidráulica da água nos corpos de prova versus tempo estão apresentados na Figura 4.1, corrigidos para a temperatura de 20°C.

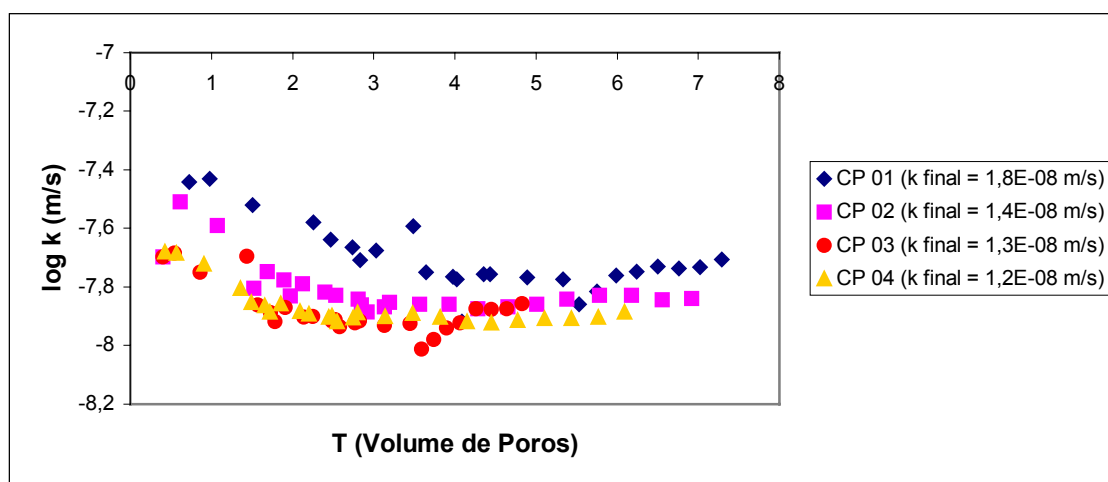


Figura 4.1 Condutividade Hidráulica da água destilada nos corpos de prova.

Observou-se que os valores da condutividade hidráulica da água em meio saturado diminuíram com o tempo, nos 4 corpos de prova, tendendo a valores constantes a partir do 6° dia de ensaio. Tal decréscimo pode estar associado à

lixiviação de sais solúveis presentes no solo. Segundo ELBACHÁ (1989), quando água destilada é usada como fluido permeante em solo natural, os sais solúveis são lixiviados da amostra, fazendo com que a concentração eletrolítica do fluido nos poros do solo decresça, causando uma expansão da dupla camada difusa e uma tendência das partículas da argila a se dispersarem, resultando, usualmente, em uma diminuição da condutividade hidráulica.

4.1.2 Percolação com solução contaminante

Ao iniciar a percolação com a solução contaminante, observou-se que vazão percolada através do CP 03 estava muito baixa, totalmente diferente dos outros corpos de prova. Após alguns dias, por estar percolando praticamente nada, o ensaio no CP 03 foi interrompido. Acreditava-se que o problema possa estar relacionado as partículas ao desprendimento de partículas de solo do corpo de prova, causando o entupimento da base.

O ensaio continua em andamento para o CP01, CP02 e CP04, porém os dados apresentados neste trabalho são os resultados apenas de 4 meses de percolação com a solução contaminante (período de 09/09/2002 a 09/01/2003).

Na Tabela 4.1 está apresentado o número total de volumes de poros escoados durante esses 4 meses de ensaio para cada corpo de prova.

Tabela 4.1 Número de volume de poros percolados, T, durante o ensaio (4 meses de avaliação)

Amostra	T
CP01	151.1
CP02	171.8
CP04	153.8

Os gráficos de pH e CE dos efluentes foram plotados em função do número de volumes de poros de efluente coletado, e estão apresentados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

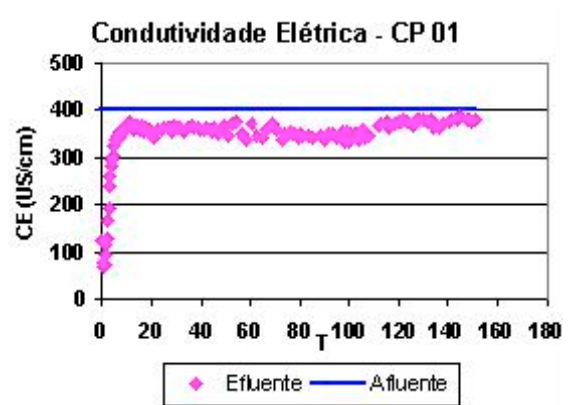
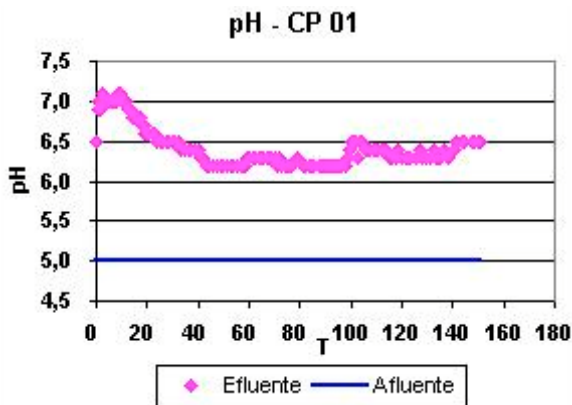


Figura 4.2 - CP01 - Variação do pH (a) e da condutividade elétrica (b) no efluente em função do número volume de poros de efluente coletados.

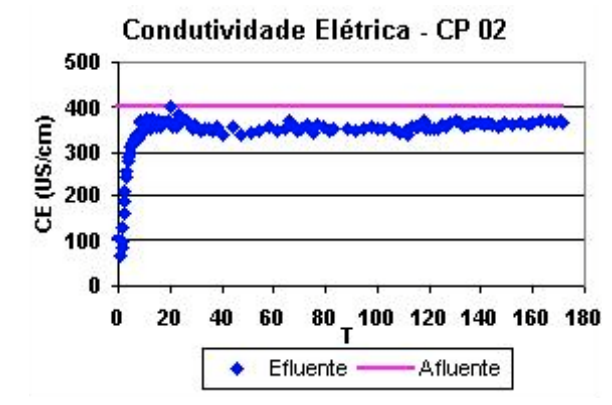
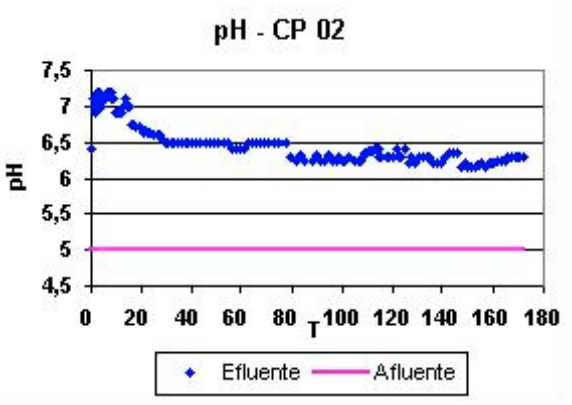


Figura 4.3 - CP02 - Variação do pH (a) e da condutividade elétrica (b) no efluente em função do número de volume de poros de efluente coletados.

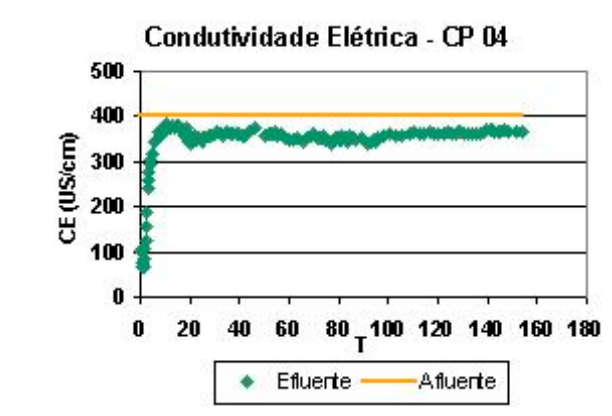
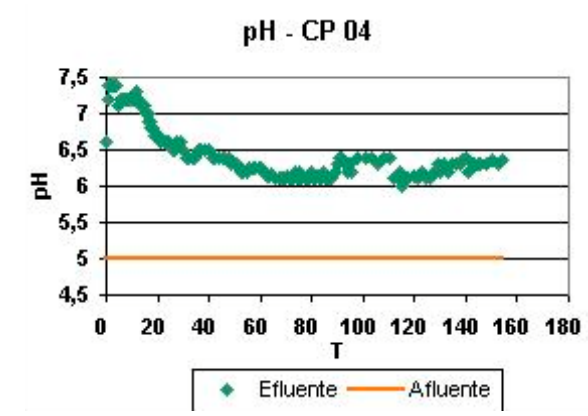


Figura 4.4 - CP04 - Variação do pH (a) e da condutividade elétrica (b) no efluente em função do número volume de poros de efluente coletados.

As alterações nos valores de pH no efluente de todas as colunas ensaiadas podem estar associadas. Inicialmente ao carregamento de bases (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) presentes na solução do solo, que em solução aquosa provocam aumento na concentração dos hidróxidos (OH^-), aumentando assim o pH. À medida que a quantidade de bases presentes no solo foi se esgotando, verificou-se a tendência do pH decrescer e estabilizar-se, embora isto não seja possível verificar nos gráficos apresentados, pois o ensaio não foi encerrado por não ter, ainda, esgotado sua capacidade de retenção para alguns metais.

A manutenção do pH no efluente acima do pH do afluente, ao longo do ensaio, pode estar associado ao fato de que ainda está havendo troca iônica de metais pelas bases adsorvidas à fase sólida do solo, o que proporciona, conforme já explicado, a manutenção do pH acima do encontrado na solução afluente. Acredita-se que, quando for atingida à saturação da coluna com todos os metais adicionados, a tendência será do pH do efluente se igualar ao pH do afluente.

Os valores de condutividade elétrica nos efluentes tendem ao valor da solução afluente, provavelmente atingindo este valor quando for esgotada a capacidade de reação do solo com os solutos que estão sendo continuamente aplicados.

A condutividade elétrica indica como aumenta os íons na solução efluente. A capacidade de retenção química, no entanto, é finita e limitada à saturação do solo com os íons introduzidos. A partir do ponto de saturação química, observa-se uma fase de equilíbrio físico-químico quando as concentrações dos íons monitorados do afluente e dos efluentes se igualam. Normalmente, os ensaios de investigação de compatibilidade solo-chorume são interrompidos nessa fase (Shackelford et al., 1999, citado por STRAVA, 2001).

A velocidade de percolação da solução nos corpos de prova foi monitorada durante o ensaio, observando-se uma grande variação nos valores obtidos (Figura 4.5).

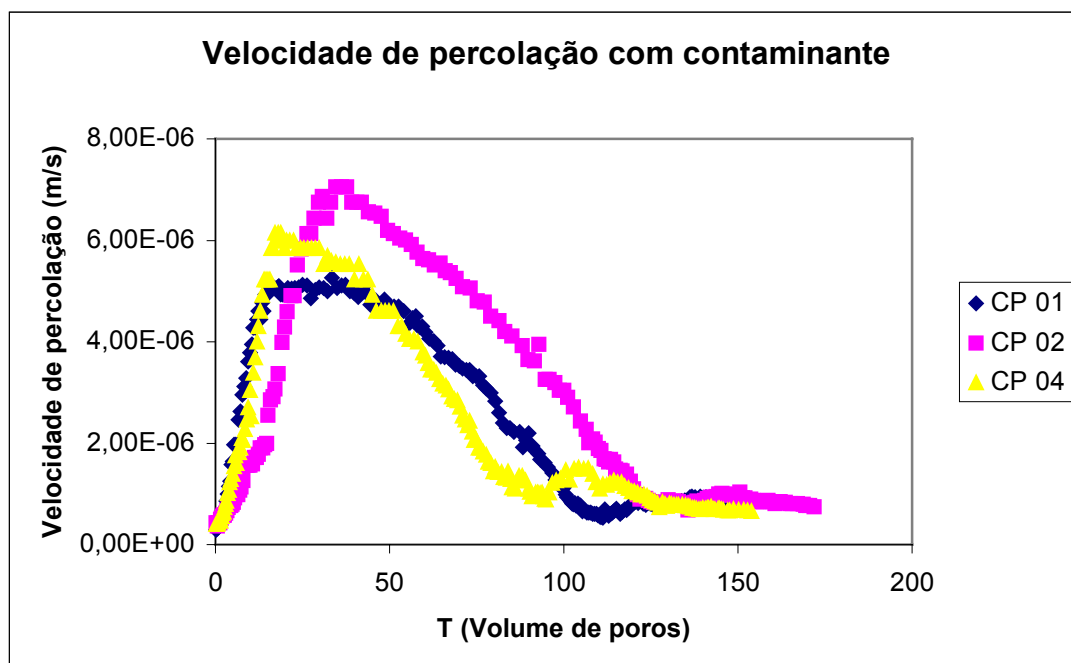


Figura 4.5 - Variação da velocidade de percolação da solução nos corpos de prova durante o ensaio em coluna de lixiviação.

SHACKELFORD (1996) observou que a hipótese de velocidade de percolação constante é uma limitação significativa dos métodos analíticos e semi-analíticos na modelagem da migração de contaminante quando são empregados modelos baseados na equação de advecção-dispersão (2.28). A hipótese de fluxo estacionário não é realista, em particular nas situações de curto período de tempo nas camadas de impermeabilização naturais já que estas se encontram não saturadas imediatamente após a compactação. Como os resultados encontrados nos ensaios em coluna apresentaram velocidades variáveis, pode-se concluir que o modelo analítico utilizado não é adequado.

Para o cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e das curvas teóricas, considerou-se o valor da velocidade média de percolação. Os valores de velocidade média foram praticamente iguais para os 3 corpos de prova (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Valores das velocidades médias obtidas no ensaio em coluna

Corpo de Prova	Velocidade média de percolação (m/s)
CP 01	2.36E-06
CP 02	2.40E-06
CP 04	2.35E-06

A condutividade hidráulica foi obtida a partir da velocidade de percolação. Os valores da condutividade hidráulica com a solução contaminante foram corrigidos para a temperatura de 20°C. (Figura 4.6)

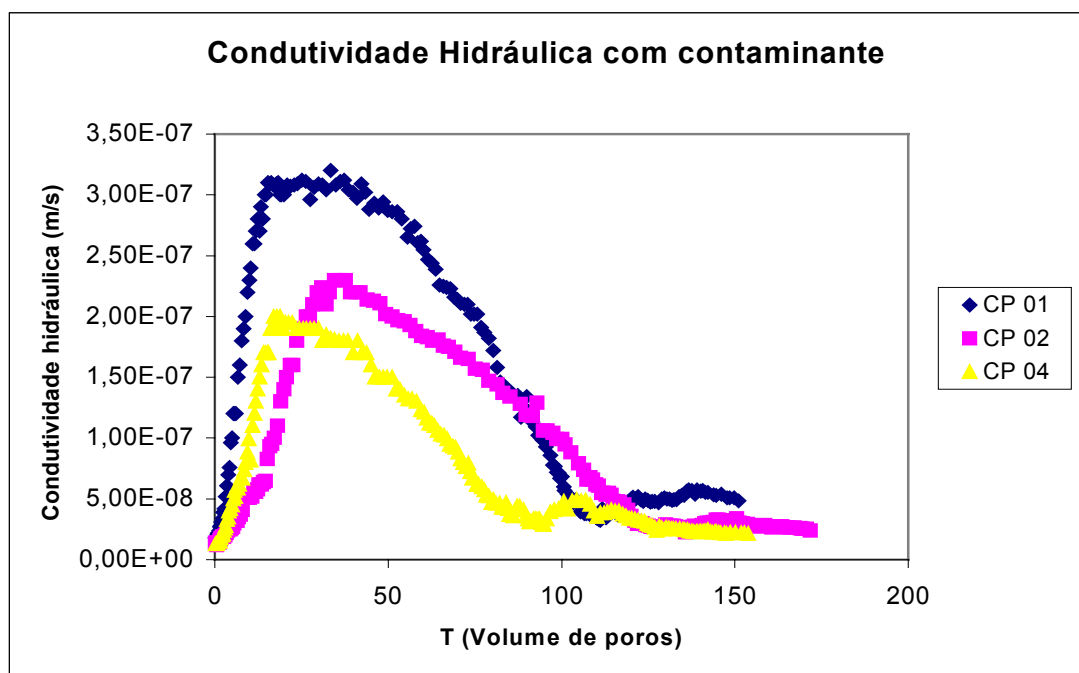


Figura 4.6 - Condutividade hidráulica ou permeabilidade da solução contaminante nos corpos de prova.

Analisando-se a curva de permeabilidade observa-se, primeiramente, o aumento do seu valor, em todos os corpos de prova, seguido de seu decréscimo até aproximadamente seu valor inicial. Para o CP01 a permeabilidade aumentou 17 vezes; para o CP02, 16 vezes; e para o CP04, 15 vezes.

As alterações na permeabilidade causadas pela percolação de substâncias químicas podem estar relacionadas às alterações provocadas pela solução

percolante no solo. A estabilidade estrutural do solo é condicionada pelo equilíbrio de forças de repulsão e atração entre as partículas coloidais.

No contato da substância contaminante com as partículas do solo pode haver troca iônica, retraindo ou expandindo a dupla camada difusa, formada na superfície da argila. A espessura da dupla camada difusa e a conseqüente magnitude das forças atuantes entre as partículas, dependem da constante dielétrica, da temperatura, da concentração eletrolítica na água intersticial, e da valência do cátion. Secundariamente, dependem do tamanho do cátion, do pH do fluido, e da adsorção de ânions na superfície das partículas de argila (BOSCOV, 1997).

Durante o aumento da permeabilidade, ocorreu provavelmente à troca dos íons monovalentes, presentes no solo, por cátions bivalentes e trivalentes da solução contaminante, ocorrendo a floculação, tal como descrito no Capítulo 2. Além disso, a solução do solo foi substituída por outra mais concentrada e, portanto de maior potencial de floculação do material coloidal do solo. A permeabilidade começou a diminuir quando o solo esgotou sua capacidade de retenção dos metais manganês e zinco, justamente os que se encontravam em maior concentração na solução do solo. Dessa forma, acredita-se que uma possível explicação pra o fenômeno possa estar associada ao desequilíbrio de cargas no solo. Com decréscimo do pH do solo, houve diminuição das cargas negativas nas argilas (material pH-dependente) o que pode ter proporcionado o aumento das forças de repulsão entre as partículas do solo, neutralizando o efeito floculante proporcionado pela solução percolante (MITCHELL, 1976).

4.1.2.1 Análise pelo Método Tradicional

A partir dos dados de concentrações dos efluentes (C_e) e da solução contaminante (C_o), e do número de volumes de poros percolados, foram plotadas as curvas de eluição de cada metal.

As curvas de eluição dos metais cobre, chumbo e crômio não foram apresentadas devido à pequena concentração de cobre e chumbo presentes no efluente durante os 4 meses de acompanhamento do ensaio. A presença do crômio não foi detectada no efluente, neste intervalo de tempo.

A presença do cobre foi observada no efluente somente a partir de 90 volumes de poros no CP01; 93 volumes de poros no CP02 e 107 volumes de poros no CP04.

PARAGUASSÚ et al., (2002) realizou ensaio em coluna percolando solução contaminante contendo 50 mg/L de K^+ , 53 mg/L de Cl^- e 10 mg/L de Cu^{2+} (dobro da utilizada neste trabalho). Após fazer percolar 28 volumes de poros da solução contaminante, o autor também não encontrou a presença do cobre no efluente.

O chumbo foi mais retardado nos corpos de prova do que o cobre. No CP01, o chumbo foi observado no efluente a partir de 112 volumes de poros, 130 volumes de poros no CP02 e 110 volumes de poros no CP04.

Nas figuras 4.7; 4.8 e 4.9. estão apresentadas as curvas de eluição do manganês, zinco, e cádmio, respectivamente.

De uma maneira geral, pode-se observar um ajuste muito bom entre os valores experimentais e os valores calculados.

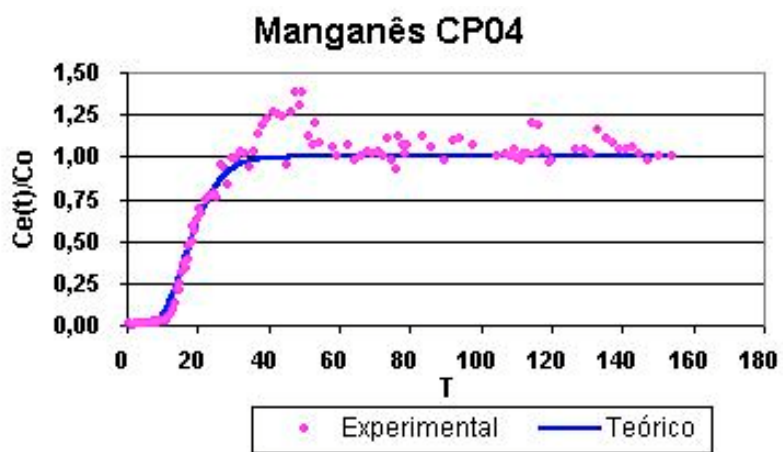
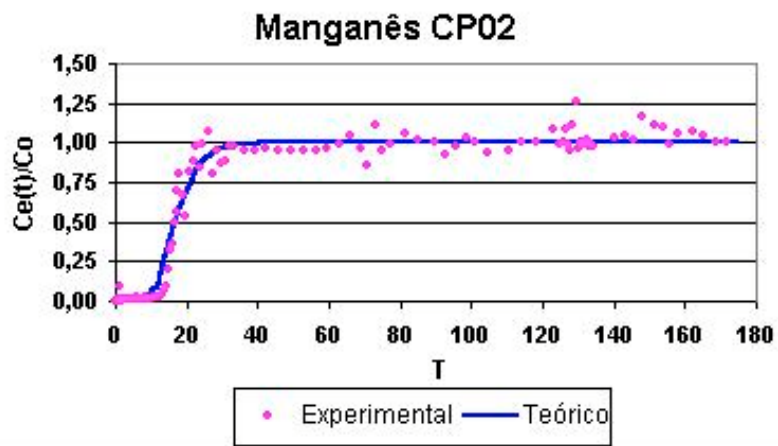
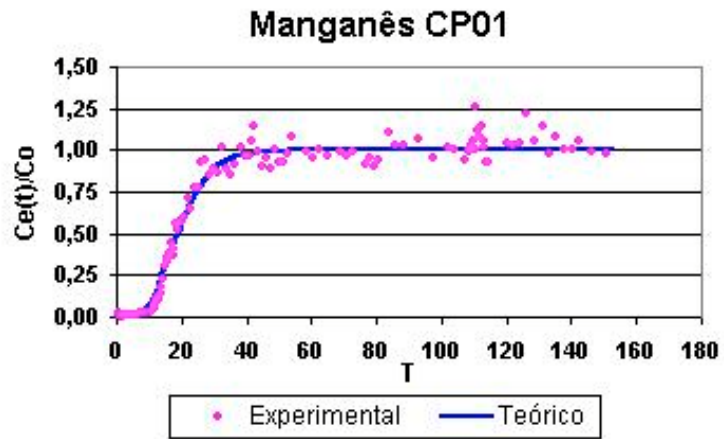
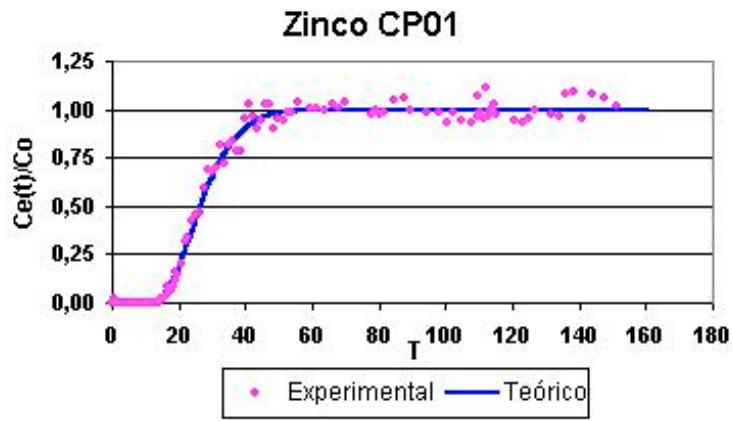
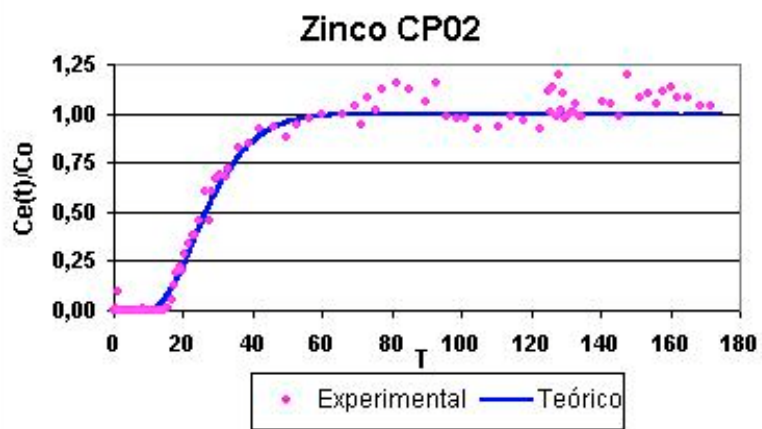


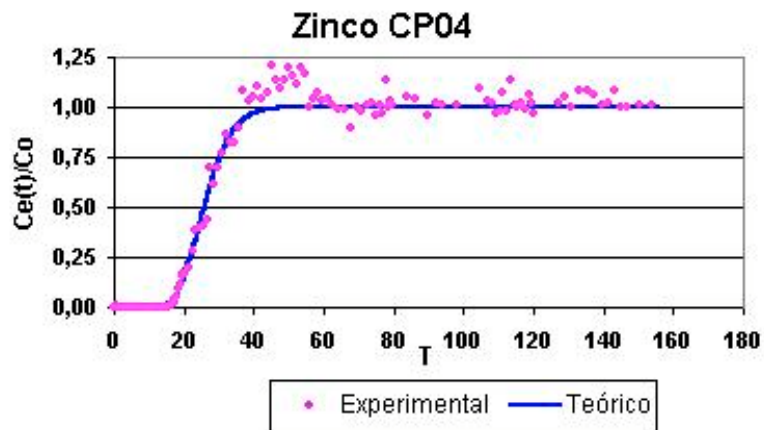
Figura 4.7 - Curvas de eluição do Manganês (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04



(a)

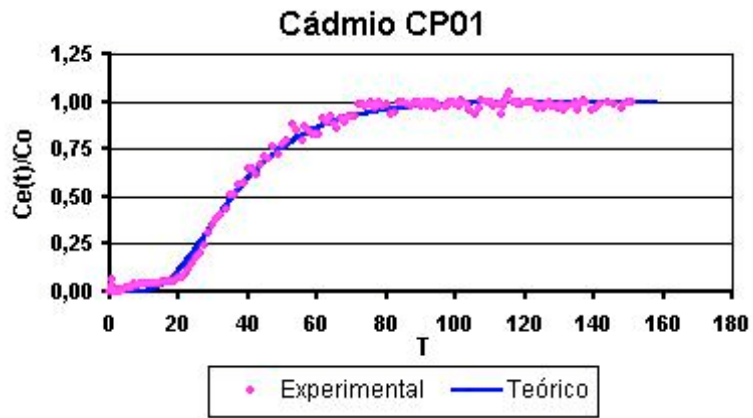


(b)

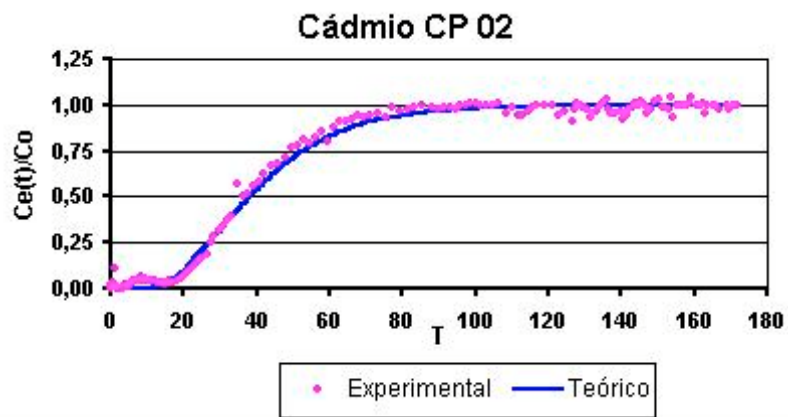


(c)

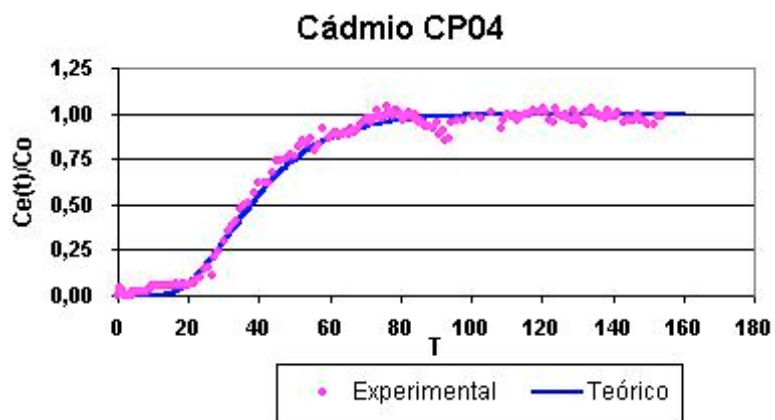
Figuras 4.8 - Curvas de eluição do Zinco. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04



(a)



(b)



(c)

Figuras 4.9 - Curvas de eluição do Cádmio. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04

Verificou-se uma maior mobilidade do manganês, seguida do zinco e do cádmio, respectivamente. O deslocamento da curva para a direita indica existência de interação solo-soluto.

Foi observada uma inclinação maior das curvas de manganês e zinco em relação às curvas de cádmio, indicando maiores valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica para o cádmio (Tabela 4.3). Para mesmas velocidades de percolação, o aumento do coeficiente de dispersão hidrodinâmica faz decrescer a inclinação da curva de eluição, proporcionando um lento aumento da concentração do soluto no efluente (Nielsen e Biggar, 1962, citado por MATOS, 1995).

Analisando as curvas de eluição dos metais manganês e zinco observou-se que houve desorção destes metais ($C/C_0 > 1$), já que se teve o cuidado de medir as concentrações das soluções afluentes, C_0 , e efluente, C_e , simultaneamente e com periodicidade semanal, na tentativa de minimizar erros na relação C_e/C_0 . O fenômeno pode ser decorrente da competição entre os metais presentes na solução contaminante por sítios de troca, o que provoca um deslocamento dos cátions de menor energia de adsorção (Mn e Zn), para a solução do solo. (MATOS, 1999).

Kuo e Mikkelsen (1979), McBride e Blasiak (1979) e Kurdi e Donner (1983), citados por MATOS (1995), observaram grande capacidade do cobre e do chumbo em deslocar o zinco do complexo de troca. MATOS (1995), observou desorção de zinco e cádmio ao percolar solução composta de zinco, cádmio, cobre e chumbo.

Os valores obtidos para fator de retardamento são valores altos comparados aos encontrados na literatura (ELBACHÁ, 1989; MATOS, 1995; GERMANO; CARVALHO, 2001; COSTA, 2002), porém, as soluções contaminantes utilizadas nestes trabalhos foram baseadas em valores encontrados em chorumes e lixiviados brutos de diferentes resíduos, ao contrário dos deste trabalho que foram baseados na concentração encontrada em percolados. ELBACHÁ (1989), encontrou valores de R_d menores que 4,5 para o zinco, que são valores bem menores que o encontrado neste trabalho (em média R_d para o zinco foi de 26.5). A concentração foi, provavelmente, um fator que influenciou muito no fator de retardamento. Quanto maior a concentração do

metal utilizado, mais rapidamente o solo esgotou sua capacidade de retenção dos solutos aplicados, diminuindo o seu retardamento.

Os parâmetros de transporte (R_d e D_h) para o cobre, chumbo e cromo não foram determinados, pois estes ainda estão sendo avaliados no ensaio em colunas de lixiviação. Isto indicou um retardamento muito elevado para estes metais.

A seqüência de mobilidade obtida foi a seguinte: $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$.

Estudos de mobilidade tem demonstrado, no geral, que os metais chumbo, cromo e cobre, quando dispostos sobre a superfície do solo, apresentam baixa mobilidade, enquanto o manganês, zinco, níquel e cádmio são relativamente mais móveis (KORTE et al., 1976; SIDLE e KARDOS, 1977; TYLER e McBRIDE, 1982; TILLER et al., 1984; AUALIITIA e PICKERING, 1987; ZABOWSKI, 1987; AMARAL SOBRINO, 1993; FONTES et al., 1993 e MATOS et al., 1996).

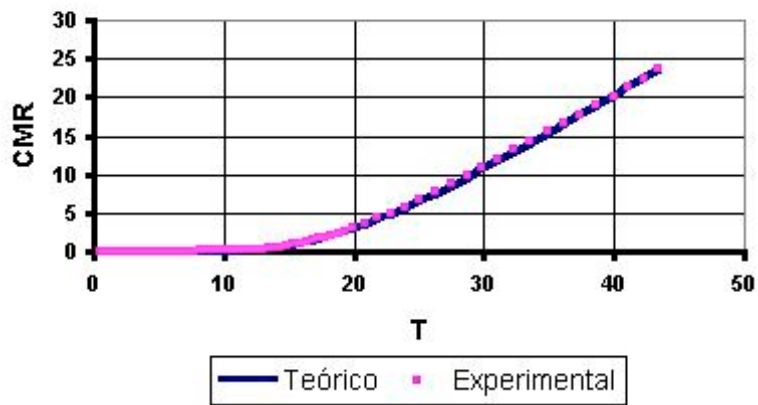
Tabela 4.3 – Valores obtidos do fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica de metais em colunas de solo pelo Método Tradicional

Metal	Ensaio	R_d	D_h (cm ² /min)
	01	19.5	9.79E-03
Manganês	02	18.0	6.29E-03
	04	18.5	7.76E-03
	01	26.5	6.96E-03
Zinco	02	27.5	4.48E-03
	04	26	3.93E-03
	01	36	1.64E-02
Cádmio	02	38.5	1.67E-02
	04	37.5	1.28E-02

4.1.2.2 Análise pelo Método da Massa Acumulada

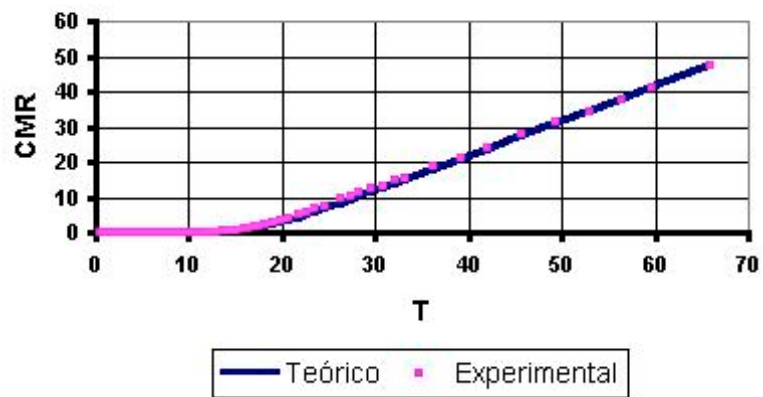
A quantidade total de massa de soluto que saiu da coluna foi determinada com o somatório de IMR, que é chamado de CMR (razão de massa acumulada), sendo as curvas CMR x T, com os dados de laboratório e teóricos, plotadas para os metais manganês, zinco e cádmio. (Figuras 4.10, 4.11 e 4.12).

Manganês - 01



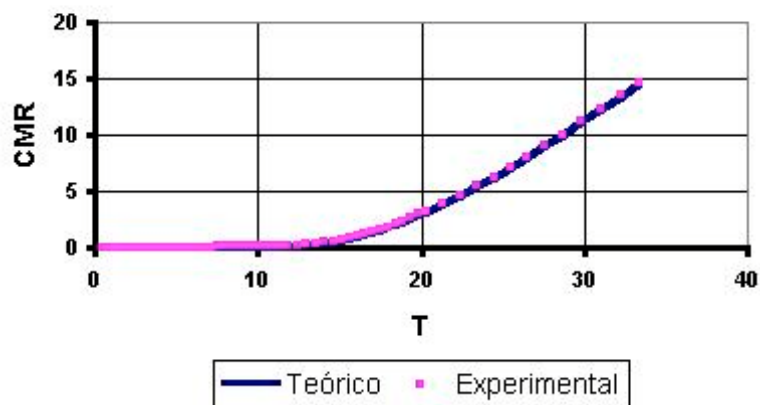
(a)

Manganês - 02



(b)

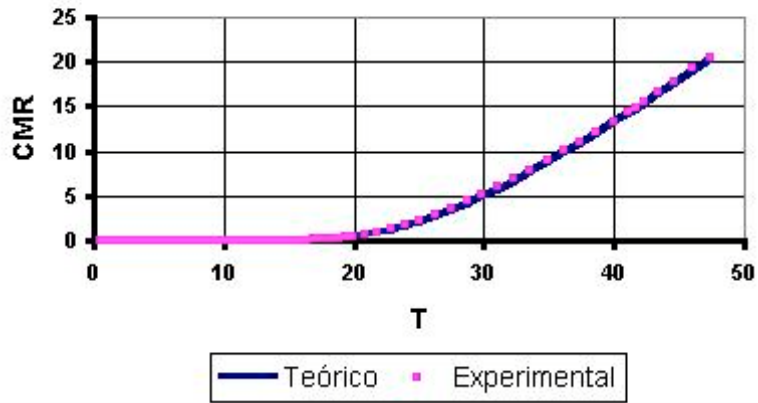
Manganês - 04



(c)

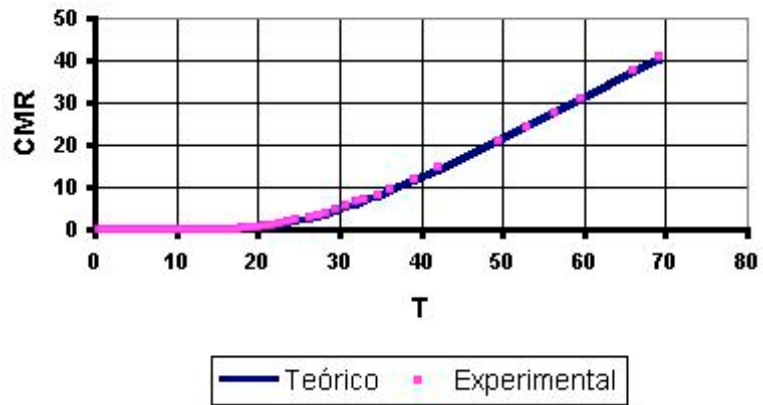
Figura 4.10 – Gráficos de razão de massa acumulada de manganês.
(a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04

Zinco - 01



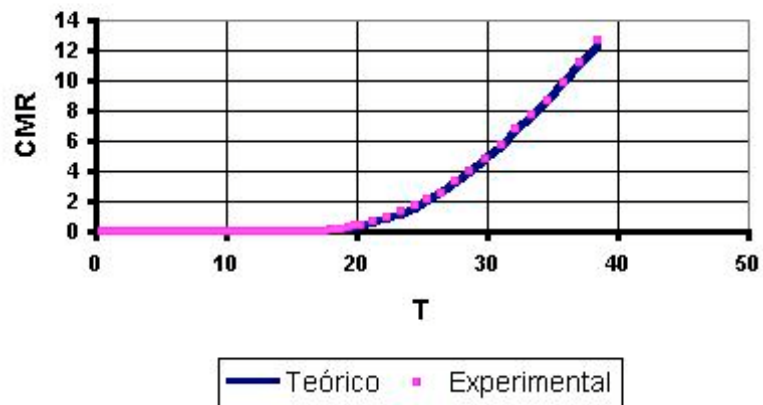
(a)

Zinco - 02



(b)

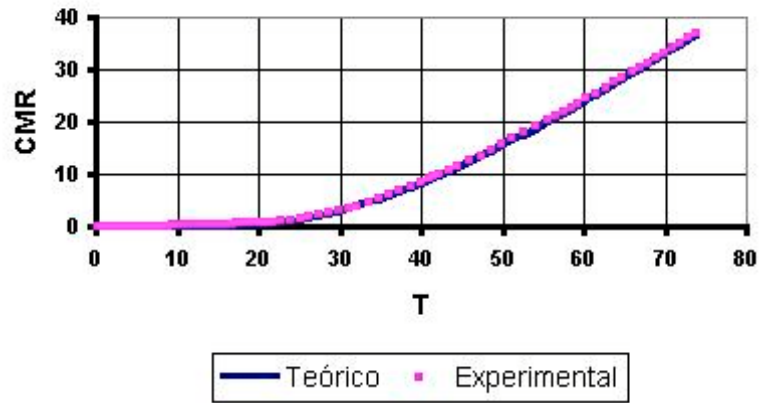
Zinco - 04



(c)

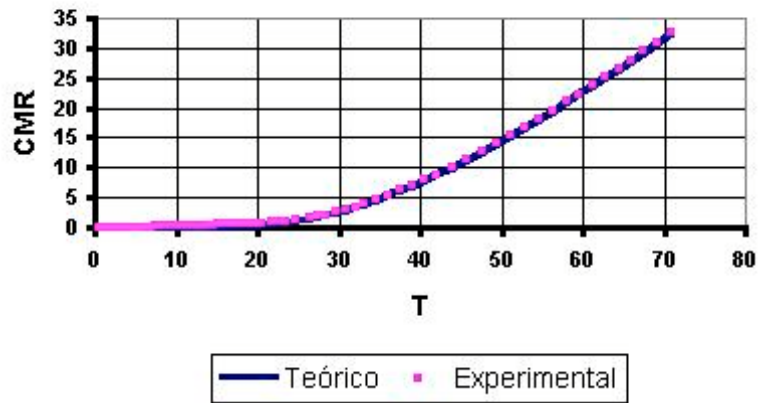
Figura 4.11 – Gráficos de razão de massa acumulada de zinco.
(a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04

Cádmio - 01



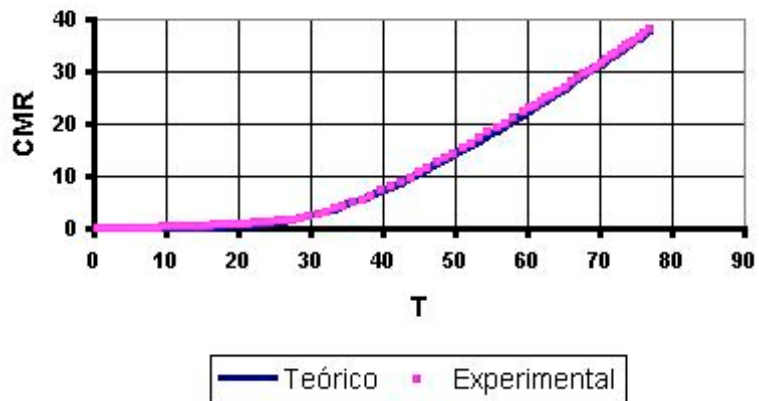
(a)

Cádmio - 02



(b)

Cádmio - 04



(c)

Figura 4.12 – Gráficos de razão de massa acumulada de cádmio. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04

Observa-se, em todos os gráficos, que não há dispersão dos dados experimentais obtidos no laboratório, e que estas curvas se ajustam perfeitamente às curvas; o que não ocorreu nas curvas de eluição.

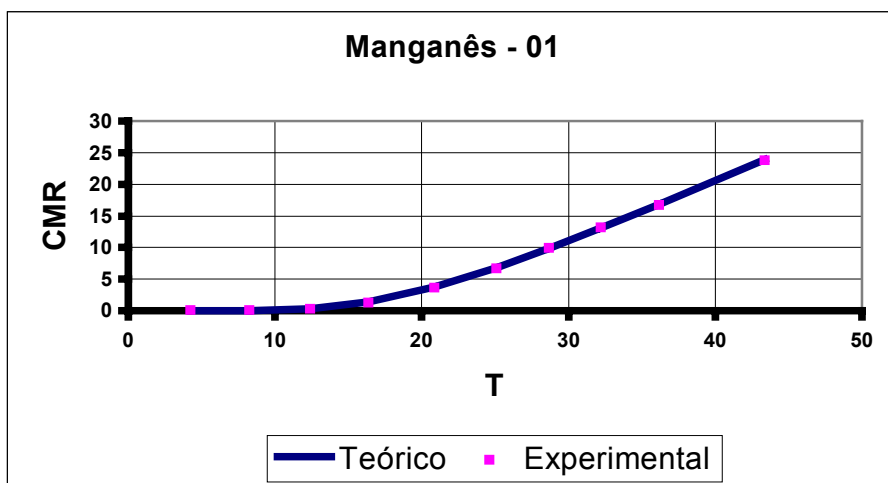
Os parâmetros de transporte R_d e D_h foram obtidos com uso do programa MAC desenvolvido na linguagem FORTRAN. A determinação de R_d é simples, sendo obtido diretamente com uso da equação (2.52), porém para cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi necessário o desenvolvimento de um programa de otimização, uma vez que o valor não pode ser obtido diretamente. O erro estipulado foi de menor que 0.01%.

Os valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

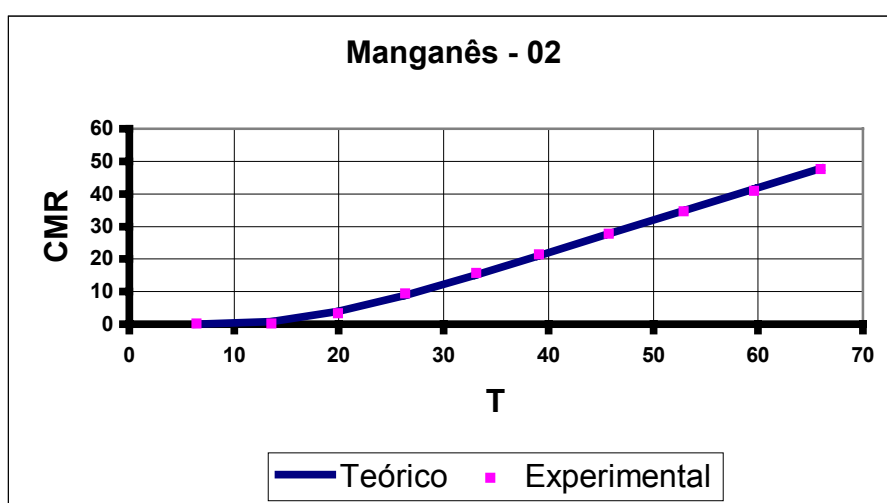
Tabela 4.4 – Valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtidos pelo Método da Massa Acumulada

Metal	Ensaio	Rd	Dh (cm²/min)
	01	19.64	1.08E-02
Mn	02	17.81	7.05E-03
	04	18.9	7.37E-03
	01	26.97	6.77E-03
Zn	02	28.54	1.01E-02
	04	26.19	4.07E-03
	01	37.8	1.79E-02
Cd	02	39.74	1.84E-02
	04	39.85	1.70E-02

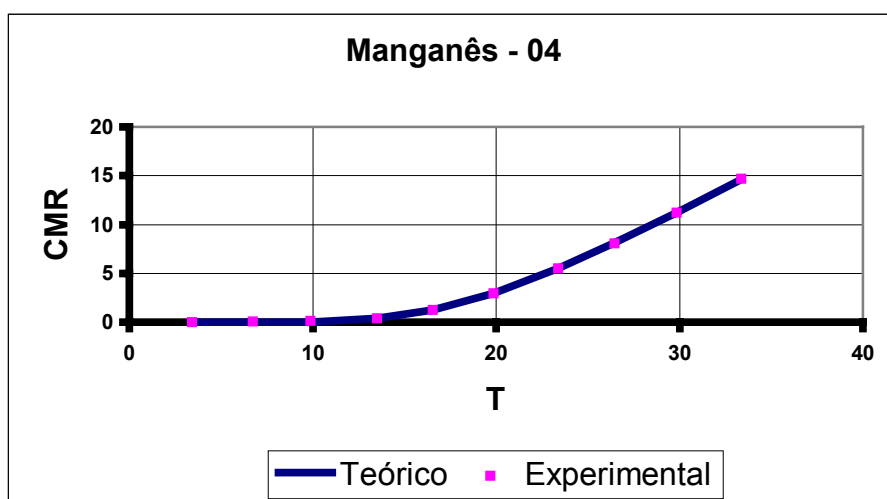
Como uma das vantagens de se determinar os parâmetros pelo método da massa acumulada é o de diminuir o número de amostras coletadas e, conseqüentemente, o número de análises, foram determinados os parâmetros com apenas 10 pontos experimentais, igualmente espaçados entre o intervalo de amostragem de número de volume de poros. Os gráficos CMR x T, para os três corpos de prova, estão apresentados a seguir (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15).



(a)

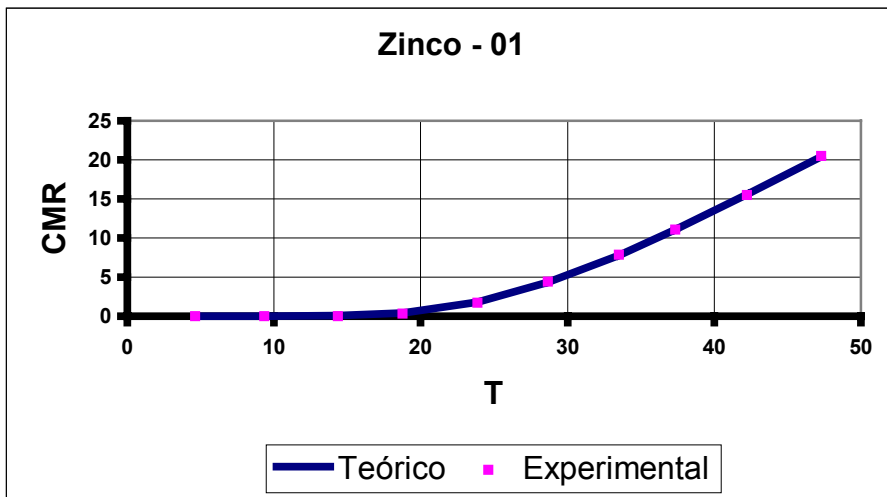


(b)

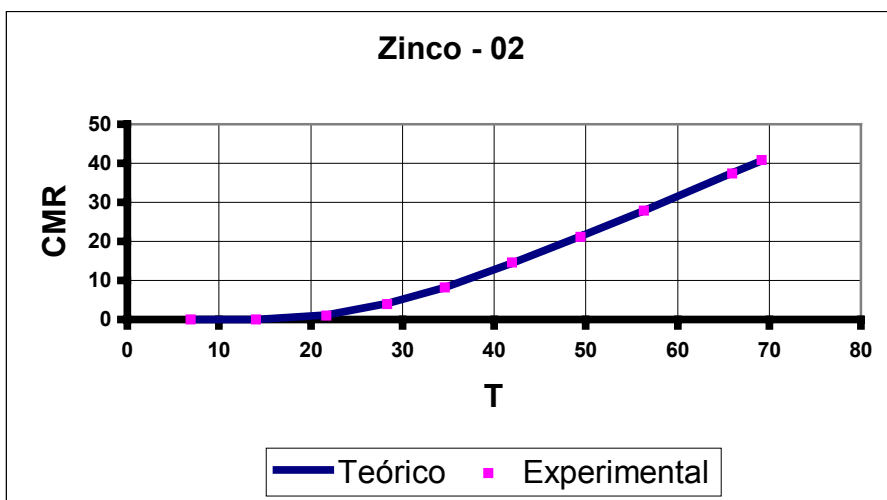


(c)

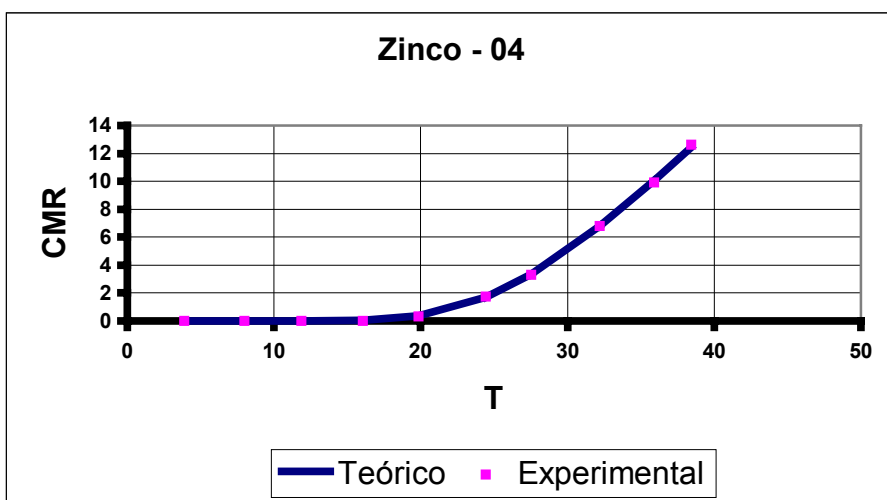
Figura 4.13 – Gráficos de razão de massa acumulada do manganês, utilizando-se apenas 10 dados experimentais. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04



(a)

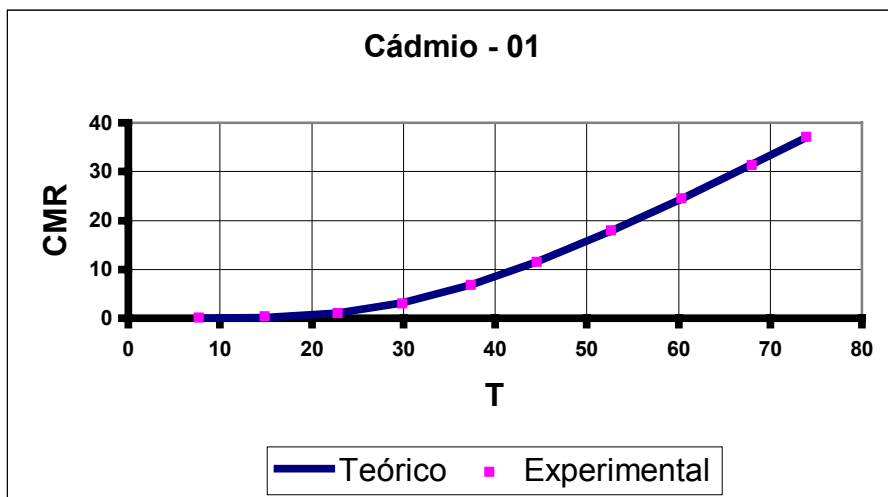


(b)

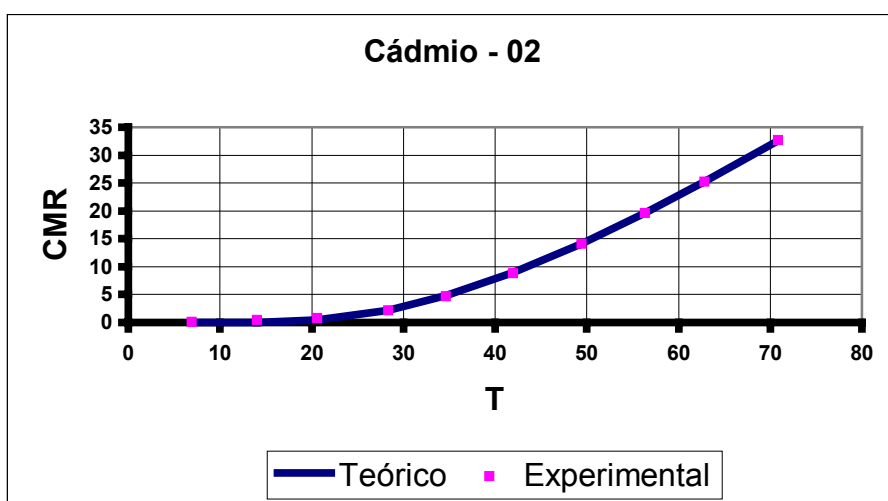


(c)

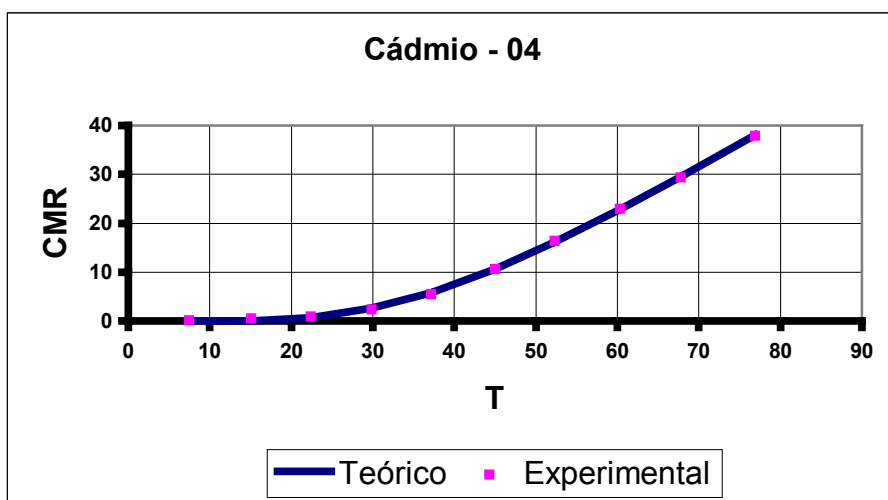
Figura 4.14 – Gráficos de razão de massa acumulada do zinco, utilizando apenas 10 dados experimentais. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15 – Gráficos de razão de massa acumulada do cádmio, utilizando apenas 10 dados experimentais. (a) CP 01, (b) CP 02, (c) CP 04

4.1.2.3 Comparação dos resultados

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 4.5, verifica-se grande semelhança entre os valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica, obtidos com o uso do Método Tradicional e do Método da Massa Acumulada, usando todos os dados utilizados no Método Tradicional, e utilizando apenas dez dados de massa acumulada, igualmente espaçados, para os três metais estudados.

A análise feita reduzindo o número de dados experimentais (10 dados de massa acumulada) indicou que não há necessidade da coleta freqüente de efluentes para fornecer estimativas razoavelmente precisas de R_d e D_h , para velocidades de percolação da ordem das obtidas neste trabalho. Portanto, a utilização do método de massa acumulada pode ser indicada para testes em coluna em longo prazo, como em casos de avaliação de transporte de contaminantes reativos em taxas de escoamento baixas, comumente associadas a camadas de impermeabilização, como foi o caso estudado.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos em SHACKELFORD (1995), que obteve pequenas diferenças (menos de 3%), nos parâmetros R_d e PL (número de Peclet, que está relacionado a D_h , conforme equação 2.32), atribuindo estas diferenças à maior dispersão nos dados pelo Método Tradicional e à pequenos erros envolvidos neste método por plotar C_e/C_o com número de volumes de poros escoados correspondendo ao meio do intervalo amostral ($T_{\text{médio}}$). Entretanto PARAGUASSÚ, (2002), afirma encontrar valores de R_d obtidos pelo Método Tradicional maiores que pelo Método da Massa Acumulada (embora os autores assim o afirmem, os resultados mostrados no Quadro 4 do artigo não comprovam tal afirmativa).

Os valores de fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica foram muito semelhantes entre si para os 3 corpos de prova, o que pode ser atribuído o fato de serem as velocidades de percolação médias da solução praticamente iguais e, por isso, com semelhante tempo de contato com os sítios de adsorção do solo.

Tabela 4.5 – Valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica (cm²/min), obtidos pelo Método Tradicional e pelo Método da Massa Acumulada considerando todos os dados e com apenas 10 dados experimentais

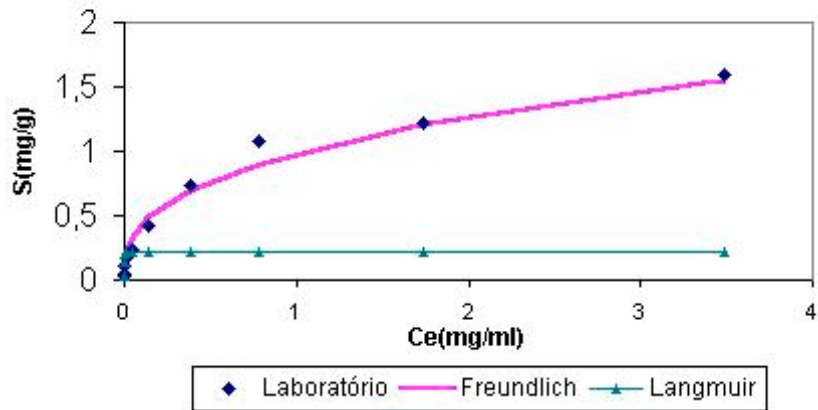
Metal		R _d			D _h		
		MT	D _T	D ₁₀	MT	D _T	D ₁₀
Mn	CP01	19,50	19,64	19,50	9,79E-3	1,08E-2	1,04E-2
	CP02	18,00	17,81	18,11	6,29E-3	7,05E-3	1,11E-2
	CP04	18,50	18,90	18,85	7,76E-3	7,37E-3	7,18E-3
Zn	CP01	26,50	26,97	27,01	6,96E-3	6,77E-3	7,03E-3
	CP02	27,50	28,54	28,55	4,48E-3	1,01E-2	1,03E-2
	CP04	26,00	26,19	26,16	3,93E-3	4,07E-3	4,15E-3
Cd	CP01	36,00	37,80	37,69	1,64E-2	1,79E-2	1,75E-2
	CP02	38,50	39,74	39,58	1,67E-2	1,84E-2	1,79E-2
	CP04	37,50	39,85	39,72	1,28E-2	1,70E-2	1,64E-2

MT – Método Tradicional; D_T – Método da Massa Acumulada usando todos os dados experimentais; D₁₀ – Método da Massa Acumulada usando 10 dados experimentais igualmente espaçados.

4.2 Equilíbrio em Lote

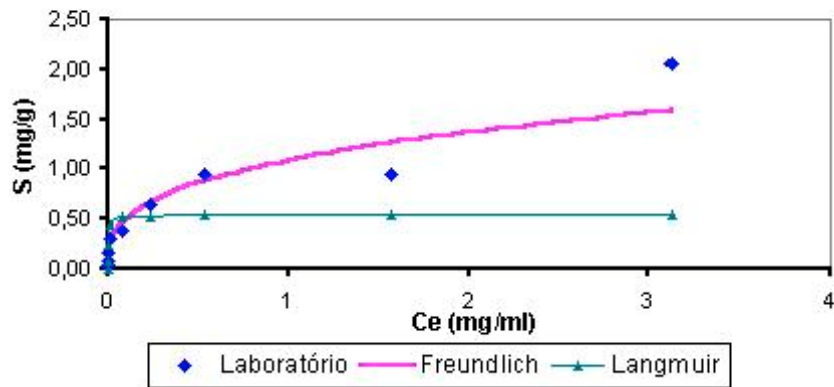
Este ensaio foi realizado para estimar a intensidade de adsorção dos metais manganês, zinco e cádmio, no solo em estudo, numa situação de equilíbrio de reação. As isotermas de Freundlich e de Langmuir, obtidas para Mn, Zn e Cd, estão apresentadas na Figura 4.16. Segundo ROWE et al. (1995), dentre as equações de adsorção, as mais empregadas no estudo das reações de troca em solo são as de Freundlich e Langmuir.

ISOTERMA MANGANÊS



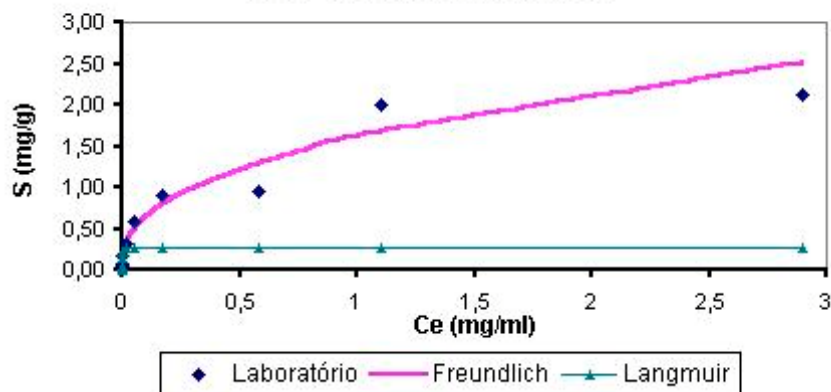
(a)

ISOTERMA ZINCO



(b)

ISOTERMA CÁDMIO



(c)

Figura 4.16 – Isothermas de Freundlich e Langmuir: a) Mn, b) Zn, c) Cd

Verificou-se que, para os três metais estudados, a isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a de Freundlich.

A utilização da isoterma de Langmuir costuma ser limitada estudos com soluções de baixas concentrações (ELBACHÁ, 1989; Borges, 1996, citado por COSTA, 2002). Segundo Guy and Chakrabarti (1975), citados por BARBOSA (1999), a sorção dos metais Cu, Pb, Zn e Cd aos minerais argílicos comporta-se segundo a isoterma de Freundlich, que não exhibe um patamar de concentração máxima.

A partir dos parâmetros obtidos pela linearização da Isoterma de Freundlich (ε e K_f), foram calculados os fatores de retardamento para cada concentração utilizada no ensaio de equilíbrio em lote. Foram utilizados os valores médios de peso específico do solo seco e porosidade, obtidos nos corpos de prova do ensaio em coluna, realizados no mesmo solo.

Os valores de R_d calculados com o uso da isoterma de Freundlich estão apresentados nas Tabela 4.6, 4.7 e 4.8.

Tabela 4.6 – Cálculo de R_d para o Mn

C_0 (mg/mL)	C_e (mg/mL)	dS/dC (cm ³ /g)*	γ_d (g/cm ³)	n	R_d
4,6	3,49	0,16	1,56	0,42	1,58
2,3	1,74	0,24	1,56	0,42	1,91
1,15	0,78	0,40	1,56	0,42	2,51
0,58	0,38	0,64	1,56	0,42	3,38
0,29	0,14	1,19	1,56	0,42	5,41
0,14	4,47E-02	2,49	1,56	0,42	10,27
0,072	1,45E-02	5,09	1,56	0,42	19,95
0,036	3,0E-03	13,84	1,56	0,42	52,49
0,018	4,3E-04	47,47	1,56	0,42	177,66
0,009	3,65E-05	227,09	1,56	0,42	846,11

$$dS/dC = 0.3468C^{-0.6346}$$

Tabela 4.7 – Cálculo de Rd para o Zn

C ₀ (mg/mL)	C _e (mg/mL)	dS/dC (cm ³ /g)*	γ _d (g/cm ³)	n	R _d
4	3,116	0,17	1,56	0,42	1,64
2	1,561	0,27	1,56	0,42	2,01
1	0,525	0,56	1,56	0,42	3,08
0,5	0,237	0,95	1,56	0,42	4,53
0,25	0,0754	2,04	1,56	0,42	8,58
0,125	0,0137	6,34	1,56	0,42	24,59
0,0625	0,00261	19,12	1,56	0,42	72,15
0,03125	0,000488	58,39	1,56	0,42	218,31
0,0156	<0,0001 (ND)	167,80	1,56	0,42	ND
0,0078	<0,0001(ND)	777,47	1,56	0,42	ND

*dS/dC = 0.3641C^{-0.6659}; ND – não detectado

Tabela 4.8 – Cálculo de Rd para o Cd

C ₀ (mg/mL)	C _e (mg/mL)	dS/dC (cm ³ /g)*	γ _d (g/cm ³)	n	R _d
3,2	2,9	0,117	1,56	0,42	1,43
1,6	1,4	0,178	1,56	0,42	1,66
0,8	0,48	0,334	1,56	0,42	2,24
0,4	0,1733	0,61	1,56	0,42	3,25
0,2	0,0504	1,25	1,56	0,42	5,64
0,1	0,0137	2,67	1,56	0,42	10,95
0,05	0,002352	7,50	1,56	0,42	28,90
0,025	0,000458	19,53	1,56	0,42	73,67
0,0125	0,000107	45,72	1,56	0,42	171,16
0,00625	0,0000575	65,76	1,56	0,42	245,72
0,0031	0,00002	121,99	1,56	0,42	454,96
0,00156	0,000027	102,34	1,56	0,42	381,86
0,00078	0,0000145	147,24	1,56	0,42	548,94

*dS/dC = 0.2172C^{-0.5851}

Observou-se tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração da solução percolante, o que foi verificado também por PAULA et al. (1999) ao realizar ensaio de equilíbrio em lote para zinco.

Os valores em **negrito** são os valores de concentrações utilizados no ensaio em coluna de lixiviação e os respectivos fatores de retardamento obtidos por meio do ensaio de equilíbrio em lote. Os valores de **Rd** obtidos foram superiores (para o **Cd** foram significativamente maiores) aos do ensaio em coluna. Entretanto, nos ensaios em coluna houve competição iônica e nos de equilíbrio em lote, não.

VELLOSO et al. (1998) verificaram que a concentração de **K⁺**, adsorvido no ensaio de equilíbrio em lote foi bem maior do que o obtido no ensaio com permeâmetro. Afirma que esta diferença talvez possa ser explicada pelo fato de que no ensaio de equilíbrio em lote o solo está pulverizado, logo todas as superfícies das partículas estão disponíveis para a adsorção, enquanto no ensaio no permeâmetro o solo está estruturado, com menor superfície de partículas disponível.

Reynolds et al. (1982, citados por SHACKELFORD, 1998) descobriram que valores de **Kd** para estrôncio e césio obtidos em ensaios em coluna foram maiores do que os obtidos de ensaios de equilíbrio em lote, aparentemente devido a uma menor competição iônica aos sítios de adsorção no primeiro ensaio em relação ao segundo. Portanto, de acordo com SHACKELFORD (1998), a magnitude relativa dos valores de **Kd** obtidos pelos dois tipos de ensaios depende de diversos fatores que devem ser avaliados caso a caso.

Os ensaios de equilíbrio em lote demandam pouco tempo para serem executados em relação às várias semanas ou até meses necessários à execução de um ensaio em coluna, considerando a necessidade de imposição de velocidades de fluxo realistas no ensaio. Os ensaios de equilíbrio em lote têm sido utilizados, freqüentemente, para se obter uma estimativa inicial da capacidade de adsorção do solo para dado soluto. Entretanto, deve-se ter cautela em relação à estimativa do valor do fator de retardamento, **Rd**, determinado por este método, tendo em vista as diferenças inerentes entre as condições de laboratório e de campo (Cherry et al., 1984 em SHACKELFORD, 1998).

A seqüência de mobilidade foi a mesma obtida para o ensaio em coluna de lixiviação: **Mn²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺**. Vale ressaltar que no ensaio de equilíbrio em lote não houve competição entre os metais como ocorreu no ensaio em coluna.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

As seguintes conclusões foram obtidas deste trabalho:

- O equipamento desenvolvido e construído nesta tese, permeâmetro de paredes flexíveis, funcionou muito bem, apresentando algumas vantagens em relação às colunas utilizadas em trabalhos anteriores (GERMANO, 2001, CARVALHO, 2001).
- A condutividade hidráulica em meio saturado de água diminuiu para todos os corpos de prova, tendendo a valores constantes. Tal decréscimo pode estar associado à lixiviação de sais solúveis, fazendo com que a concentração eletrolítica do fluido nos poros do solo decrescesse, causando expansão da dupla camada difusa e uma tendência das partículas da argila a dispersarem, resultando na diminuição da condutividade hidráulica.
- Foi observada maior inclinação das curvas de eluição do manganês e do zinco do que nas de cádmio, indicando maiores valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmica para o último metal.
- Durante os quatro meses de acompanhamento do ensaio, os metais cobre e chumbo não atingiram o regime permanente e a presença do crômio não foi detectada no efluente;
- A seqüência de mobilidade obtida foi a seguinte:
 $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$.

- Houve significativa variação de condutividade hidráulica da solução ao longo do período do ensaio com as colunas de lixiviação, o que demonstrou não haver constância da velocidade com o tempo de aplicação da solução;

- Ocorreu desorção dos metais manganês e zinco do solo dos corpos de prova com a aplicação da solução.

- Os valores para o fator de retardamento obtidos nos ensaios em coluna foram altos quando comparados aos apresentados na literatura. A concentração de metais em solução foi um fator de grande influência no fator de retardamento e, nos ensaios realizados nesta tese, foram utilizadas concentrações bem menores do que as normalmente apresentadas na literatura.

- Verificou-se grande semelhança entre os valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtidos pelo Método Tradicional e pelo Método da Massa Acumulada. A análise realizada feita reduzindo o número de dados experimentais da massa acumulada (10 dados) indicou que não há necessidade da coleta freqüente de efluentes para fornecer estimativas razoavelmente precisas de R_d e D_h , para velocidades de percolação da ordem das observadas neste trabalho. Portanto, a utilização do Método de Massa Acumulada pode ser indicada para testes em coluna de lixiviação em longo prazo, como em casos de avaliação de transporte de contaminantes reativos em taxas de escoamento baixas, comumente associadas às camadas de impermeabilização, como foi o caso estudado.

- Os valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica foram muito semelhantes para os três corpos de prova, já que as velocidades de percolação médias nestes foram praticamente iguais, proporcionando um mesmo tempo de contato com os sítios de adsorção do solo dos corpos de prova.

- Nos ensaios de equilíbrio em lote, observou-se a tendência do fator de retardamento diminuir com o aumento da concentração de soluto.

- Os ensaios de equilíbrio em lote podem ser utilizados para se obter uma estimativa inicial da capacidade de adsorção do solo para dado soluto e não para estimativa do que ocorre no campo.

- A seqüência de mobilidade determinada com base em dados obtidos no equilíbrio em lote foi a mesma obtida para o ensaio em coluna de lixiviação: $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, porém, torna-se importante ressaltar que no ensaio de equilíbrio em lote não houve competição entre os metais, tal como ocorreu no ensaio em coluna de lixiviação.

5.2 Sugestões para prosseguimento da pesquisa

- Realização do ensaio em coluna apenas com água destilada. Estes ensaios têm o propósito de funcionar como controles ou brancos. A lavagem do solo com água destilada permite o conhecimento das características da água intersticial do solo (condutividade elétrica e pH).

- Realização de ensaios em coluna de lixiviação de soluções mono-espécies dos elementos analisados neste trabalho. Neste caso, os metais em estudo não ficariam expostos à competição iônica e a comparação com os fatores de retardamento obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote seria mais adequada.

- Utilizar uma solução de cloreto ao final do ensaio em coluna para verificar se o decréscimo da condutividade hidráulica observado no ensaio foi devido à grande quantidade de cátions no solo. Com a percolação de ânions, deverá acontecer o inverso, ou seja, a permeabilidade aumentar.

- Análise química total do solo antes e após os ensaios em coluna para avaliar as reações químicas que ocorrem durante a migração dos poluentes no solo.

- Desenvolver um procedimento para analisar o ensaio em coluna fundamentado numa solução numérica da equação de advecção-dispersão que

considere relações entre sorção e concentração não lineares e a velocidade de percolação variável ao longo do ensaio.

- Realização de ensaios para a determinação do coeficiente de difusão.
- Realização de ensaios para a determinação do coeficiente de dispersividade.
- Estudo do efeito da calagem (aplicação de CaCO_3) na camada superior das amostras, ou misturado com o solo antes da sua compactação. Espera-se que a elevação do pH proporcionado pela calagem, aumente a capacidade de adsorção de metais pesados do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ALLOWAY, B.J. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. p.3 -10. (citado por SANTOS, 2001).
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B., COSTA, L.M., OLIVEIRA, C., VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo. V16, n.2, p.271-276, 1992.
- BASTOS, M.E.P., NEFUSSI, N. Aspectos toxicológicos de agentes químicos. In: CENTRO PANAMERICANO DE ECOLOGIA HUMANA E SALUD. Programa Nacional de Seguridad de Las Substancias Químicas. México, 1986, 138p.
- BOHN, H.C.; MCNEAL, B.C.; O'CONNOR, G.A. Soil Chemistry. New York. John Wiley. 1979. 329 p.
- BONAPARTE, R. Hazardous Waste, Soil Interactions. Preliminary Report. Unpublished. Woodward-Clyde Consultants. Professional Development Program Report. 1982 (citado por ELBACHÁ, 1989).
- BORGES, A.F. 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, 1996. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 205 p.

- BORGES, A.F.; CAMPOS, T.M.P.; NOBRE, M.M.M. Desenvolvimento de um sistema de permeômetros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. *Revista Solos e Rochas*. São Paulo. 20 (3). 1997. p. 191-207.
- BOSCOV, M.E.G. Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1997. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p.
- BRADY, N.C. *Natureza e propriedades dos solos*. 5ª ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989, 647p.
- BRUGGENWERT, M.G.M.; KAMPHORST, A. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. *Soil Chemistry. B: physico-chemical models*. Elsevier Science. Amsterdam. 1979. p.141-203.
- CARVALHO, A. L. Contribuição ao Estudo da Poluição de águas subterrâneas e superficiais causada pela disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo lixão de Viçosa (MG). Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001 Dissertação de Mestrado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil, 129p.
- CASSET, A., DOULL'S, E., *Toxicology (the basic science of poisons)*. 3ª ed. New York, McMillan, 1986, 820p.
- 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.
- COSTA, P. 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, 2002. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 190 p.
- COOKER, E.G., MATTHEWS, P.J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. *Water Sci. Technol.*, v.15, p.209-225, 1983.
- ELBACHÁ, A.T. Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1989. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 p.
- EPA, Environmental Protection Agency (1992) – Technical Resource Document: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100p.
- FOLKES, D.J. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the use of liners. *Canadian Geotechnical Journal*. V.19. 1982. p. 320-344. (citado por NOBRE, 1987)

- FETTER, C.W. Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company, U.S. 1993. 458p.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. Groundwater. Prentice Hall, Inc. U.S. 1979. 604 p.
- FULLER, W.H. Investigation of landfill leachate pollutant attenuation by soils. EPA – 600/2-78-158. 1978. (citado por NOBRE, 1987).
- GALVÃO, L.A.C., COREY, G. Manganês. México, Metepec, 1987. 64p. (Série Vigilancia, 6)
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and maturation processes on the heavy metal extractability from some organic wastes. Biol. Wastes, v. 31, n.1, p.291-301, 1990.
- GERMANO, A.M. Estudo numérico do transporte de metais pesados na área do lixão do Município de Viçosa – MG. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 p.
- GERSHON, N.D. & NIR, A. Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous medium. Water Resour. Res. 5(4). 1969. p. 830-839. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- GILLHAM, R.W. Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments, Colorado State University. 1981 (citado por GERMANO, 2001).
- HASSET, J.J. & BANWART, W.L. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils, B.L. Sawhney e K. Brown, Eds., SSSA Special Publication n0 22. American Society of Agronomy, Inc. Cap.2. 1989. p. 31-44. (citados por BORGES, 1997).
- KREFT, A. & ZUBER, A. On the physical meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. Chem. Engrg. Sci. 33(11). 1978. p. 1471-1480. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L. & EVANS, J.C. Hazardous Waste Management. McGraw-Hill, Inc., Singapore. 1994. 1146 p. (citados por BORGES, 1996).
- LAKE, D.J. Sludge disposal to land. Heavy metals in wastewater an sludge tretment process. Florida. CRC. V.2: treatment and disposal. 1987. p.92-124.
- LAMBE, T.W. Soil Mechanics. John Wiley & Sons Inc. New York. 1979. 553 p.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons. New York. 1979. 449p. (citado por SHACKELFORD, 1995).

- LINDSTROM, F.T.; HAQUE, R.; FREED, V.H. & BOERSMA, L. Theory of the movement of some herbicides in soils: Linear diffusion and convection of chemical in soils. *Envir. Sci. And Tech.* 1(7). 1967. p. 561-565. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406p. (citado por SANTOS, 2001).
- MCLELLAN, J.K. & ROCK, C.A. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. *Water, Air, Soil Pollut.* 37. p. 203-215. 1988. (citados por MATOS, 1995).
- MATOS A.T. 1995. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa – MG. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. 1995. 183 p..
- 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.
- MELLO, L.G. & BOSCOV, M.E.G. 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. 1998. p. 195-214.*
- MESRI, G. & OLSON, R.E. Mechanisms controlling the permeability of clays. *Clay and Clay Minerals. V. 19. 1971. p. 151-158.* (citados por NOBRE, 1987).
- MESTRINHO, S.S.P., *Investigações na zona não saturada, Impactos Ambientais e Águas Subterrâneas no Brasil - Rio de Janeiro - 1 a 3 de outubro 1997.*
- MITCHELL, J.K. *Fundamentals of Soil Behavior*, John Willey & Sons, New York. 1976. 856 p.
- MITCHELL, J.K. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. 31st Rankine Lecture. *Geotechnique.* 41(3). 1991. p. 299-340. (citado por BOSCOV, 1997).
- MONTEIRO, J.H.P.; FIGUEIREDO, A.E.; MAGALHÃES, A.F.; MELO, M.A.; BRITO, J.C.; ALMEIDA, T.P.; MANSUR, G.L.. *Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal. Rio de Janeiro. 2002. 197p.*
- NAIDU, R., SUMNER, M.E., HARTE, R.D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ. Geochem. Health.* v.20. n.1. 1998. p.5-9. (citados por SANTOS, 2001).

- NOBRE, M.M.M. Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1987. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 214 p.
- OGATA, A.; BANKS, R. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-A, 1961.
- PARAGUASSÚ, A.; BOFF, F.E. & ZUQUETTE, L.V. Estudos laboratoriais de solos lateríticos visando aplicação em liners. GEOTECNIA. Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia. 94(3). 2002. p.37-55.
- PAULA, E.H. de A.; ALMEIDA, M. de S.S.de; BARBOSA, M.C. Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenoso de Jacarepaguá, RJ. 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia ambiental – REGEO'99. São José dos Campos – SP,1999. p. 352-361.
- PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. Numerical recipes in FORTRAN. The art of scientific computing. 2a ed. Cambridge University Press. 1992. 962 p.
- REDDI, L.N.; INYANG, H.I. Geoenvironmental Engineering – Principles and Applications. Marcel Dekker. 2000. 494p.
- RITTER, E.; ERLICH, M. & BARBOSA, M.C. 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. 1995. p. 409-424.
- ROWE, R.K., QUIGLEY, R.M. & BOOKER, J.R. Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities, E&FN Spon, London. 1995. 390 p.
- ROUSSEAU, P.; CASTILHOS, J.A.B. DE; VERMANDE, P.; NAVARRO, A. Estimativa da distribuição e dos teores de metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil. 1989. Bio. V. 10. p. 57-60.
- SANTOS, G.C. Sorção e labilidade de metais pesados em latossolos de Minas Gerais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas. 2001. 183 p..
- SCHUARTSMAN, S. Intoxicações Agudas. 3ª ed. São Paulo, Sanvier, 1985. 500p.
- SHACKELFORD, C.D. Contaminant transport. Geotechnical Practice For Waste Disposal. D.E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres. 1993.p. 33-65.
- SHACKELFORD, C.D. Critical Concepts for Column Testing. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. v. 20, n.10, 1994. p. 1804-1828.

- SHACKELFORD, C.D. Cumulative Mass Approach for Column Testing. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE . 1995. p. 696-703.
- SHACKELFORD, C.D. Contaminant transport modeling. Proc. 3rd Int. Congress on Environmental Geotechnics. Sept. 7-12. Lisboa, Portugal.
- SCHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. Diffusion in saturated soil.I, Background. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). 1991. p. 467-484.
- SCHACKELFORD, C.D. & REDMOND, P.L. Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 121(1). 1995. p. 17-32.
- SHACKELFORD, C.D.; ROWE, R.K. Contaminant transport modeling. In: Congress on Environmental Geotechnics. Proceedings. Lisboa. 1998. p. 939-956.
- SHAW, D.J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4^a ed. Butterworth-Heinemann Ltd. Great Britain. 1992. (citado por BORGES, 1996).
- SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego. 1996.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1984. 234p. (citado por SANTOS, 2001).
- SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York. 1989. (citado por COSTA, 2001).
- SRIVASTAVA, P.C., GUPTA, U.C. Trace elements in crop production. Lebanon: Science Publishers, 1996. 356p. (citado por SANTOS, 2001).
- STEVENSON, F.J. Geochemistry of Soil Humic Substances. In Humic Substances in Soil, Sediment and Water – Geochemistry, Isolation and Characterization. John Wiley and Sons, USA. 1985. (citado por MATOS, 1995).
- STIGLIANI, W.M. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time -delayed environmental effects. Environ. Monit. Assess., v.10. n.3. 1988. p.245-307. (citado por SANTOS, 2001).
- STRAVA CORRÊA, A. C. Avaliação da capacidade de confinamento dos solos tropicais: uma contribuição à escolha de novas áreas para disposição de resíduos sólidos urbanos. Brasília: Universidade de Brasília, 2001. Tese de Doutorado em Geotecnia. Depto. de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, 221p.
- TAMURA, T. Sorption phenomena significant in radio-active waste disposal. Oak Ridge National Laboratory. 1972. (citado por NOBRE, 1987)

- TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-153,1992. (citados por SANTOS, 2001).
- TRIEGEL, E.K. Attenuation by Soil of selected Potencial Contaminants from Coal Conversion Facilities: A Literature Review. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM 7249. 1980 (citado por ELBACHÁ, 1989).
- VAN GENUCHTEN, M.T. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production, and first-order decay. *J. Hydrol. Elsevier Publishers. Amsterdam*. 49, (3/4). 1981, p. 213-233. (citado por SHACKELFORD, 1995).
- VAN GENUCHTEN, M.T. & PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 48(4). 1984. p. 703-708. (citado por SHACKELFORD, 1995).
- VANDERPLAATS, G.N. Numerical optimization techniques for engineering design. McGraw-Hill, Inc. New York. 1984. 232 p.
- VOYUTSKY, S. Colloid Chemistry. Mir Publishers, Russia. 1978. 560 p. (citado por BORGES, 1996).
- WEAST, R.C. & ASTLE, M.J. Handbook of Chemistry and physics. Ed. Florida. CRC. 1978. 59p. (citados por MATOS, 1995).
- YONG, R. N., MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. Principles of Contaminant Transport in Soils. *Developments in Geotechnical Engineering* 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 1992. 327 p. (citados por BORGES, 1996).
- YUAN, G., LAVKULICH, L.M. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v.28. n.6-8. 1997. p.571-587. (citados por SANTOS, 2001).

GLOSSÁRIO

(ROWE et al., 1995)

Absorção

Ocorre quando o soluto sofre difusão dentro das partículas do aquífero quando estas são porosas; o soluto é sorvido para o interior das partículas (BOSCOV, 1997).

Adsorção

Processo em que a atração molecular fixa os solutos à superfície dos sólidos, tais como matéria orgânica, rocha ou partículas de solos.

Advecção

Processo físico em que contaminantes introduzidos em um sistema de fluxo de água subterrâneo migram na solução (como solutos) com o movimento da água subterrânea.

Água subterrânea

Água presente na zona de saturação (completa ou parcial) em um, solo ou rocha e que flui em resposta às forças gravitacionais.

Aquífero

Formação geológica capaz de fornecer quantidades utilizáveis de água a poços e fontes. O movimento se dá, principalmente, na direção horizontal através do extrato poroso subterrâneo.

Atenuação

Processo em que as concentrações de espécies químicas na água subterrânea ou no chorume são reduzidas em seu movimento através da subsuperfície.

Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Substituição reversível de íons positivamente carregados (cátions) adsorvidos em argila em uma quantidade equivalente à carga negativa na argila. Normalmente é expresso em miliequivalentes de cátions /100g de argila.

Concentração

Fração de uma substância em relação a outra, normalmente expressa em porcentagem de massa, porcentagem de volume ou como massa/volume.

Condutividade hidráulica

Habilidade do solo ou da rocha em transmitir água. Quanto maior a condutividade hidráulica, maior a habilidade em transmitir água.

Contaminante

Qualquer sólido ou líquido resultante direta ou indiretamente de atividades humanas que podem causar um efeito adverso no meio ambiente.

Difusão

Migração de moléculas ou íons no ar, água ou em um sólido como resultado de seus movimentos randômicos de uma região de alta para uma de baixa concentração. A difusão pode ocorrer na ausência de movimento de água.

Diluição

Aumento da proporção de solvente em relação à de soluto em qualquer solução e, portanto, o decréscimo da concentração de soluto por unidade de volume.

Dispersão hidrodinâmica

Espalhamento do contaminante devido a efeitos combinados de dispersão mecânica e difusão.

Dispersão mecânica

Espalhamento de contaminante na água subterrânea devido a variações de pequena escala nas velocidades da água subterrânea.

Gradiente de concentração

Variação na concentração química por unidade de distância em dada direção.

Eh

Potencial de oxidação de uma solução aquosa e está relacionado ao número de elétrons.

Metais pesados

Elementos metálicos com peso atômico superior a 23.

Gradiente hidráulico

Variação na carga total por unidade de distância em uma dada direção.

Liner

Estrutura relativamente pouco espessa de solo argiloso natural compactado ou material industrializado (por exemplo, geomembranas, geossintéticos) que serve como uma barreira no controle da quantidade de chorume que alcança ou se mistura com a água subterrânea em aterros, lagoas, etc.

Percolação

Termo aplicado ao movimento vertical para baixo da água através do solo e especialmente através da cobertura de um aterro sanitário.

pH

Medida do número de íons de hidrogênio ou prótons presentes em uma solução.

Medida da acidez ou alcalinidade, avaliada em escala logarítmica de 0 a 14. A água neutra, por exemplo, tem um valor de pH igual a 7, uma solução ácida menor do que 7 e uma solução alcalina maior do que 7.

Pluma

Porção da água subterrânea abaixo e na vizinhança do local do aterro onde as concentrações de contaminantes excedem limites especificados. Os limites podem ser definidos com base na qualidade da água, padrões de qualidade de água potável, ou outros padrões apropriados.

ppm

Partes por milhão (massa de substância (mg) / massa de solução (kg)).

Solvente

Substância capaz de, ou empregada para, dissolver ou dispersar uma ou mais outras substâncias.

Sorção

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.

Sorção química

Processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reação química.

Teor de umidade volumétrico

Relação entre a massa de água pela massa total em um dado volume.

Volume de poros

Volume de fluido necessário para ocupar o espaço de vazios em um solo.

Zona saturada

Região da subsuperfície abaixo do nível d'água onde os vazios do solo estão completamente preenchidos por água (saturado) e o teor de umidade volumétrico igual-se à porosidade.

APÊNDICE B

FUNÇÃO ERRO COMPLEMENTAR (ERFC).

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon \quad \operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta) \quad \operatorname{erfc}(\beta) = 1 - \operatorname{erf}(\beta)$$

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	0.992703	0.006788
1.95	0.994179	0.005281
2.00	0.995322	0.004468
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