

**REJANE NASCENTES**

**ESTUDO DA MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM UM 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 *Doctor  
Scientiae*

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006**

**REJANE NASCENTES**

**ESTUDO DA MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM UM 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 *Doctor  
Scientiae*

APROVADA: 31 de março de 2006

---

Prof. Maurício Paulo F. Fontes  
Conselheiro

---

Prof. Antônio Teixeira de Matos  
Conselheiro

---

Prof<sup>a</sup> Maria Claudia Barbosa

---

Prof<sup>a</sup>.Maria Eugênia Gimenez Boscov

---

Prof<sup>a</sup>. Izabel Christina d'A. Duarte Azevedo  
Orientadora

Dedico aos meus pais, Isaías e Diva,  
aos meus irmãos Cléver, Clésia, Clau e Cleuton,  
a minha avó Efigênia,  
a meu marido Ernani  
e a minha filha Marcela

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

Aos professores Izabel e Roberto pela orientação, aprendizado e mais do que tudo pelo carinho, excelente convívio e grande amizade.

Aos professores Matos e Maurício que contribuíram muito para a melhoria deste trabalho.

A secretária da Pós Graduação Cristina pela grande ajuda e amizade.

Ao Chiquito (torneiro mecânico) pelo excelente trabalho na execução dos permeâmetros e pela grande amizade construída.

Aos laboratoristas, Julinho e Capelão do Laboratório de Geotecnia (DEC), Carlinhos do Laboratório de Espectrofotometria de Absorção Atômica (DPS), Chico do Laboratório de Mineralogia dos solos (DPS), Carlos do Laboratório de Fertilidade do Solo (DPS). Beto e Cardoso do Laboratório de Solos Florestais (DPS). Aos alunos de Iniciação Científica, Lucas pela grande ajuda e amizade, e Geraldo pela colaboração no final deste do trabalho.

Ao colega Wandinho pelo esforço e dedicação sempre que precisei.

Aos grandes amigos que sempre estiveram ao meu lado me dando força, Simone, Fabíola, Zazes, Alexas, Elaine, Roni, Gabi, Fernandinho, Flávia, João Paulo, Néia.

A família Possato, “Dona” Teia, Seu Geraldo, Tia Carol, Tio Lêeee..., Tio Jô, Tia Vivi, Tia Gi e Luana.

## **BIOGRAFIA**

**Rejane Nascentes**, filha de Isaías 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 fevereiro de 2003, obteve o título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

Em março de 2003, iniciou o Curso de Doutorado Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

## INDICE

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organização da tese.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Aspectos gerais.....	4
2.2 Metais pesados.....	7
2.3 Mecanismos de transporte de massa em meios porosos.....	15
2.3.1 Processos físicos.....	17
2.3.2 Processos químicos.....	25
2.3.2.1 Sorção.....	25
2.3.2.2 Fator de retardamento.....	29
2.4 Equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo.....	30
2.5 Dupla camada difusa.....	32
2.6 Ensaio de laboratório.....	35
2.6.1 Ensaio em coluna.....	35
2.6.2 Ensaio de equilíbrio em lote.....	45
2.7 Trabalhos semelhantes.....	45

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Materiais.....	47
3.1.1 Solo.....	47
3.1.2 Solução contaminante.....	54
3.2 Métodos.....	55
3.2.1 Ensaio em coluna.....	55
3.2.1.1 Equipamento.....	55
3.2.1.2 Procedimento.....	60
3.2.2 Ensaio de equilíbrio em lote.....	62
3.2.3 Análises.....	65
3.2.3.1 Análises químicas.....	66
3.2.3.2 Análise física.....	70
3.2.3.3 Análises micromorfológicas.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1 Ensaio em coluna.....	74
4.1.1 Amostras do Grupo I.....	74
4.1.1.1 Percolação com água destilada.....	74
4.1.1.2 Percolação com solução contaminante.....	78
4.1.1.3 Determinação dos parâmetros de transporte.....	88
4.1.1.4 Análises químicas.....	99
4.1.1.4.1 Extração seqüencial.....	99
4.1.1.4.2 pH.....	117
4.1.1.5 Análise física.....	118
4.1.1.6 Análises micromorfológicas.....	118
4.1.2 Amostras do Grupo II.....	136
4.1.3 Amostras do Grupo III.....	139

5 CONCLUSÕES .....	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema do transporte advectivo e do decréscimo na concentração da fonte contaminante com o tempo (Rowe et al., 1995).	18
2.2	Fatores que causam dispersão longitudinal em escala microscópica. (a) tamanho dos poros; (b) comprimento da trajetória; (c) atrito nos poros	21
2.3	Mecanismo de dispersão em fluxo uniforme bidimensional em areia isotrópica. (a) fonte contínua; (b) fonte instantânea (Freeze & Cherry, 1979).	24
2.4	Ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada	32
2.5	Natureza do sistema solo-água. Efeitos de expansão (dispersão) e contração (floculação) da dupla camada difusa (Rowe et al., 1995).	35
2.6	Exemplo de gráficos T vs. CMR para diferentes valores de $R_d$	40
2.7	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 ( $T=T_{SS}$ )	41
2.8	Exemplo de estimativa de $R_d$ de dados CMR vs. T	42
2.9	– Estimativas de $R_d$ com base no método da massa acumulada para valores medidos de $Na^+$ (a) Método $T_0=R_d$ ; (b) Método $R_d=T-CMR$	44
3.1	Curva granulométrica do solo	48
3.2	Curva de compactação do solo	49
3.3	Difratograma da fração argila. (a) Argila natural, lâmina escavada (b) Argila natural, esfregaço (c) Argila desferrificada	52
3.4	Permeômetros construídos no Laboratório de Geotecnia-DEC/UFV..	57
3.5	Detalhe da entrada para aplicação de tensão de confinamento	58
3.6	Detalhes da entrada e saída do fluido.	58
3.7	Frasco de Mariotte	59
3.8	Interface ar-água para aplicação de tensão de confinamento.	59
3.9	Suporte para o equipamento com as buretas acopladas	60
3.10	Mesa agitadora orbital.	63
3.11	Centrífuga.	64
3.12	Detalhe da centrífuga.	64
3.13	Amostras antes (à esquerda) e após a centrifugação (à direita).	65

4.1 Condutividade hidráulica em amostras percoladas por água destilada	74
4.2 Cátions presentes no efluente das colunas de solo percoladas por água destilada: (a) sódio, (b) cálcio, (c) magnésio	76
4.3 Condutividade elétrica (CE) na solução efluente das colunas percoladas por água destilada	76
4.4 Potencial hidrogeniônico na solução efluente das colunas percoladas por água destilada	77
4.5 Condutividade hidráulica em amostras de solo compactado por solução contaminante	78
4.6 Concentração de cátions no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo: a) sódio, b) cálcio, c) magnésio e (d) RAS da solução efluente	80
4.7 Condutividade elétrica no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo	81
4.8 pH no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo	81
4.9 Comparação entre os valores de pH nos efluentes coletados de CP04 e CP05, quando percoladas por solução contaminante	84
4.10 Valores de pH nos efluentes coletados no CP08, obtidos com a percolação de solução contaminante.	84
4.11 Microfotografia tirada no MEV - CP02. (a) Visão geral da amostra, (b) Detalhe	86
4.12 Microfotografia tira no MEV - CP06	87
4.13 Gráficos de razão de massa acumulada de manganês. CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07 e (f) CP08..	91
4.14 Gráfico de razão de massa acumulada de zinco (CP 04)	91
4.15 Curvas de eluição do manganês em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08.	93
4.16 Curvas de eluição do zinco em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08	95
4.17 Curvas de eluição do cádmio em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08	97
4.18 Extração seqüencial do Mn de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração, (c) 3ª extração e (d) 4ª extração	101
4.19 Extração seqüencial do Zn de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração, (c) 3ª extração e (d) 4ª extração.	105

4.20 Extração seqüencial do Cd de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração.	108
4.21 Extração seqüencial do Cu de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 2ª extração, (b) 3ª extração e (c) 4ª extração.	111
4.22 Extração seqüencial do Pb de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 3ª extração e (b) 4ª extração	113
4.23 Extração seqüencial do Cr de amostras de solo retiradas das colunas em que houve percolação de solução contaminante: (a) 3ª extração e (b) 4ª extração	115
4.24 CP02 - Mosaico com microscópio ótico	120
4.25 CP04 - Mosaico com microscópio ótico	121
4.26 CP06 ( <i>branco</i> ) - Mosaico com microscópio ótico	122
4.27 CP06 ( <i>branco</i> ) - Presença de várias fissuras no material (MEV)	123
4.28 CP02 - Presença de poucas fissuras no material (MEV)	124
4.29 CP04 - Presença de poucas fissuras no material (MEV).	124
4.30 CP08 - Presença de poucas fissuras no material (MEV)	125
4.31 Microfotografia da amostra CP02 (a) Visão geral da estrutura presente na microfotografia, (b) localização dos pontos.	126
4.32 Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia tirada da amostra CP02, (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3, (d) ponto 4, (e) ponto 5, (f) ponto 6, (g) ponto 7, e (h) ponto 8.	130
4.33 Análise EDS nos pontos 1 a 8 (microfotografia do CP02)	131
4.34 Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia tirada da amostra CP02, (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3, (d) ponto 4, (e) ponto 5, (f) ponto 6.	133
4.35 Mapas de concentrações dos elementos: (a) microfotografia do MEV, (b) O, (c) Al, (d) Si, (e) Cr, (f) Mn e (g) Fe	135
4.36 Condutividade hidráulica de água destilada em solo compactado.	136
4.37 Condutividade hidráulica com água destilada em solo compactado (Fonte: Nascentes (2003))	137
4.38 Condutividade hidráulica com contaminante em solo compactado	137
4.39 Condutividade hidráulica com contaminante em solo compactado (Fonte: Nascentes (2003))	138
4.40 Variação na condutividade hidráulica nas amostras percoladas com água de chuva e com água destilada.	139

4.41 Cátions lixiviados com a percolação de água de chuva (CP12 e CP14) e água destilada (CP13) nas colunas de solo: a) sódio, b) cálcio e c) magnésio	141
4.42 Curvas de adsorção de metais pesados variando-se o tempo de adsorção dos metais Mn(a), Zn (b), Cd (c) e Cu (d) nas amostras de solo	143

## LISTA DE TABELAS

2.1 Variação da composição química de percolados em áreas de disposição de RSU	9
2.2 Processos de transporte de contaminantes	16
2.3 Fatores da interação solo-solução contaminante	16
2.4 Série de preferência em função do argilo-mineral para cátions bivalentes	28
2.5 CTC e superfície específica dos principais argilo-minerais e frações silte e argila	28
2.6 – Características das cargas de alguns minerais de argila	33
3.1 Caracterização geotécnica do solo (granulometria e limites)	47
3.2 Caracterização geotécnica do solo (índices físicos)	48
3.3 Ensaio de compactação: Grupo I – h = 22,5%	50
3.4 Ensaio de compactação: Grupo II – h = 21,9%	50
3.5 Ensaio de compactação: Grupo III – h = 22,5%	50
3.6 Resultado das análises químicas e físico-químicas do solo	53
3.7 Percolado do Lixão do Município de Visconde do Rio Branco	55
3.8 Solução contaminante	55
4.1 $R_d$ e $D_h$ obtidos pelo Método da Massa Acumulada	99
4.2 Valores de pH em amostras de solo retiradas das colunas após término dos ensaios	117
4.3 Valores finais de condutividade hidráulica no solo com a percolação da solução contaminante nas colunas	118
4.4 Argila dispersa em água quantificadas em amostras de solo retiradas das colunas .	118
4.5 – Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 4.31	130
4.6 – Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 4.33	134

## LISTA DE SÍMBOLOS

- A - Área da seção transversal [ $M^2$ ]
- 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 [ $meq M^{-1}$ ]
- $C_e/C_0$  – 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 [ $L^2T^{-1}$ ]
- $D_{hL}$  - 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
- GC – grau de compactação
- h – teor de umidade do solo
- h – desvio de umidade
- i - gradiente hidráulico [ $LL^{-1}$ ]
- IF – índice de floculação [ $MM^{-1}$ ]
- 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<sub>d</sub> - coeficiente de distribuição [ $L^3M^{-1}$ ]  
K<sub>f</sub> - coeficiente de sorção (isoterma de Freundlich) [ $L^3M^{-1}$ ]  
K<sub>p</sub> - coeficiente de partição [ $L^3M^{-1}$ ]  
L - altura da amostra e distância de transporte [L]  
LL - limite de liquidez  
LP - limite de Plasticidade  
m<sub>ADA</sub> - massa de argila dispersa em água [M]  
m<sub>TFSA</sub> - massa de solo seco ao ar [M]  
M - área sob a curva de eluição [ $M^2$ ]  
m - massa total de soluto [M]  
 $\Delta m$  - incremento de massa de soluto [M]  
M<sub>i</sub> - massa do soluto no interior do elemento de solo [M]  
n - porosidade  
P<sub>L</sub> - Número de Peclet  
pH - potencial hidrogeniônico  
PCZ - ponto de carga zero  
Q – vazão específica dada pela lei de Darcy [ $L^3T^{-1}$ ]  
R<sub>d</sub> - fator de retardamento  
S - massa de substância sorvida (ou dessorvida) na parte sólida do meio poroso por unidade de massa de sólidos [ $MM^{-1}$ ]  
t - tempo [T]  
T - número de volumes de poros percolados (adimensional)  
T<sub>ss</sub> - número de volumes de poros necessários para atingir o regime estacionário  
 $\Delta T$ - intervalo de amostragem ou incremento do volume de poros  
V - Velocidade de Darcy [ $LT^{-1}$ ]  
V<sub>efl</sub> - volume de efluente [ $L^3$ ]  
V<sub>am</sub> - volume da amostra [ $L^3$ ]  
V<sub>p</sub> - velocidade de percolação [ $LT^{-1}$ ]  
V<sub>p</sub> - corresponde a um volume de poros ou vazios do solo [ $L^3$ ]  
V<sub>x</sub> - velocidade de percolação na direção x [ $LT^{-1}$ ]

$$\left( \frac{V_{\text{sol}} + V_w}{V_w} \right) - \text{fator de diluição}$$

$V_{\text{sol}}$  - volume da solução extratora [ $L^3$ ]

$v_w$  - volume de água presente na porção do solo [ $L^3$ ]

$x$  - coordenada de direção

$X_{\text{ADA}}$  - proporção de argila dispersa em água [ $kg\ kg^{-1}$ ]

$\alpha$  - coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade [L]

$\alpha_L$  – Dispersividade longitudinal [L]

$\alpha_t$  – Dispersividade transversal [L]

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

$\gamma_d$  - peso específico seco [ $ML^{-3}$ ]

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

$\gamma_s$  - peso específico dos sólidos [ $ML^{-3}$ ]

$\tau$  – Fator de tortuosidade

## RESUMO

NASCENTES, Rejane, D.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2006.  
**Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** Orientadora: Izabel Christina D'Almeida Duarte Azevedo.  
Conselheiros: Roberto Francisco Azevedo, Antônio Teixeira Matos e Maurício Paulo F. Fontes.

Vários fatores têm criado condições para um grande crescimento da população mundial que implica em uma maior geração de resíduos e, por conseqüência, em um aumento da poluição nas águas, no ar e nos solos. Os metais pesados, tóxicos em determinadas concentrações, são contaminantes importantes. A contaminação do solo por metais advém, principalmente, da disposição de resíduos urbanos domiciliares e industriais, 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 e pesticidas. Solos tropicais compactados, associados ou não com geomembranas, têm sido empregados em barreiras selantes em áreas de disposição de resíduos urbanos ou industriais. Esta utilização, entretanto, ainda gera incertezas devido ao pouco conhecimento sobre o emprego destes materiais para esta finalidade. Neste sentido, mais estudos devem ser desenvolvidos sobre as interações que ocorrem entre os solos tropicais e as soluções contaminantes, porque estas interações podem modificar algumas propriedades do solo como a condutividade hidráulica, o coeficiente de difusão, o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, importantes nos processos de transporte de contaminantes nos solos. Tendo em vista a escassez de informações na literatura sobre estes parâmetros para os solos tropicais brasileiros, estuda-se, neste trabalho, a mobilidade de seis metais pesados em um solo residual de gnaiss compactado. Foram realizados três grupos (I, II, III) de ensaios com o mesmo tipo de solo compactado, porém, cada grupo com grau de compactação e teor de umidade ligeiramente diferentes. Para as amostras do Grupo I, foram realizados ensaios em coluna para avaliar a influência da estrutura compactada na condutividade hidráulica e nos parâmetros de transporte de uma solução contaminante produzida artificialmente a partir de nitratos de seis metais pesados, Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr. Foram, também,

realizados ensaios de equilíbrio em lote e, por fim, análises químicas, física e micromorfológicas que serviram para apoiar a discussão dos resultados dos ensaios anteriores. Com as amostras dos Grupos II e III só foram realizados ensaios em coluna. No Grupo II, os ensaios foram realizados percolando-se a mesma solução contaminante usada no Grupo I. Este grupo teve por objetivo confirmar os ensaios realizados por Nascentes (2003) e Azevedo et al. (2003), visto que os resultados obtidos no Grupo I se mostraram inesperadamente diferentes daqueles observados naquele trabalho. Nos ensaios do Grupo III, duas amostras foram percoladas somente com água de chuva e outra somente com água destilada. Este grupo teve por objetivo estabelecer diferenças, uma vez que nos ensaios dos Grupos I e II utilizou-se água destilada e, em casos reais, a percolação é, obviamente, feita com água de chuva. Dentre as várias conclusões a que o trabalho conduziu, destaca-se que a percolação com água destilada, na fase inicial dos ensaios em coluna, para *saturar*, sem contra-pressão, o solo influi nos resultados, já que a estrutura do solo é alterada especialmente quando se percola um grande volume de poros. Com relação à mobilidade dos seis metais estudados, observou-se não haver relação entre a adsorção do manganês e a condutividade hidráulica do solo estudado. Isto indica que a mobilidade deste metal independe da velocidade do fluxo. Ressalta-se a importância desta conclusão porque, mesmo que as barreiras selantes possuam baixos valores de condutividade hidráulica, a grande mobilidade do Mn pode fazer com que este elemento atinja camadas de solo inferiores, podendo causar contaminação do solo e das águas subterrâneas.

## ABSTRACT

NASCENTES, Rejane, D.S., Universidade Federal de Viçosa, March, 2006. **Study of heavy metal mobility in a compacted residual soil.** Advisor: Izabel Christina D'Almeida Duarte Azevedo. Committee Members: Roberto Francisco Azevedo, Antônio Teixeira Matos and Maurício Paulo F. Fontes.

Several factors have created conditions to a great world population growth that implicates in a larger generation of residues and, as a consequence, in an increase of water, air and soil contamination. Heavy metals, toxic in specified concentrations, are important contaminant. The contamination of a soil by heavy metals are, mainly, due to municipal and industrial waste disposition, atmospheric deposition due to automotive vehicles and industries, as well as, agriculture practices with the progressively higher use of fertilizes, pesticides and correctives. Compacted tropical soils, associated or not with geotextiles, have been used in liners in areas of disposition of urban and industrial waste. This practice, however, creates some uncertainties due to little knowledge about the utilization of this material for this purpose. In this sense, more studies have to be developed about interactions that occur between tropical soils and contaminant solutions, because these interactions can modify some of the soil properties as, the hydraulic conductivity, the diffusion coefficient, the retarding factor and the coefficient of hydrodynamic dispersion, important in the contaminant transport in soils. Having in mind the shortage of information available in the literature concerning these parameters for Brazilian tropical soils, it is studied, in this work the mobility of six heavy metals in a residual gneissic compacted soil. Three groups of tests were performed with the same compacted soil, however, each group with compaction degrees and water contents slightly different. For Group I samples, the testing program consisted of column tests to evaluate the influence of the soil structure in the hydraulic conductivity and the mobility parameters of a synthetic contaminant solution made of made of nitrates of six heavy metals, Mn, Zn, Cd, Cu, Pb and Cr. Batch tests were also realized as well as, chemical, physical and micro morphological analyses that served to support discussions about the previous test results. With the samples of Groups II and III, only column tests were performed.

The Group II tests were performed percolating the same contaminant solution used in Group I. Group II tests aimed at to confirm the tests performed by Nascentes (2003) and Azevedo et al. (2003), since the results obtained in the Group I tests were, unexpectedly, different from the ones verified in that work. In the tests of Group III, samples were percolated, one only with distilled water and, two others, only with rain water. The objective of these tests was to establish differences since tests in Group I and II used only distilled water and, in real cases, percolation is obviously made with rain water. Among the several conclusions that may be withdrawn from this work, it is emphasized that the percolation with distilled water in the initial phase of the column tests to *saturate*, without back pressure, the soil, influences the results, since the soil structure is altered, especially when a large porous volume is percolated. With relation to the mobility of the six heavy metals studied, it was observed that there was no relationship between the manganese adsorption and the hydraulic conductivity of the soil. This means that the mobility of this metal is independent of flow velocity. This conclusion is important because, even if the liner material has low hydraulic conductivity, a great mobility of Mn may occur, leading to the contamination of lower soil layers and the ground water.

## INTRODUÇÃO

### 1. Aspectos gerais

Uma série de fatores, dentre os quais o avanço da medicina e da tecnologia na industrialização tem criado condições para um crescimento extraordinário da população mundial. Este crescimento, entre outros efeitos, implica na necessidade de aumentar a produção de bens, no aumento do uso das reservas do planeta, na geração de resíduos e no aumento da carga poluidora nas águas, no ar e nos solos.

Os metais pesados, tóxicos em determinadas concentrações, são contaminantes importantes. Estudos em ecossistemas têm indicado que áreas muitas próximas a complexos urbanos, a zonas de mineração ou a sistemas rodoviários principais, contêm concentrações anormalmente altas destes elementos.

A contaminação do solo por metais advém, principalmente, da disposição de resíduos urbanos domiciliares e industriais, da deposição atmosférica proveniente de emissões de veículos automotivos e das indústrias e também das práticas agrícolas, pelo uso cada vez mais intensivo de fertilizantes, corretivos, pesticidas e resíduos urbanos e industriais nas lavouras (Alloway, 1995). 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).

Paralelamente ao crescimento populacional e ao conseqüente aumento na geração de resíduos, tem crescido, também, a demanda por tecnologias que diminuam o impacto ambiental provocado por este crescimento, em particular, os sistemas de barreiras selantes, utilizados para minimizar a infiltração de percolados e conter a migração de contaminantes para o solo e águas subterrâneas em áreas de disposição de resíduos.

Os solos tropicais são bastante comuns no Brasil. Solos deste tipo, compactados, associados ou não com geomembranas, têm sido empregados em barreiras selantes em áreas de disposição de resíduos urbanos ou industriais. Entretanto, esta utilização gera incertezas devido ao pouco conhecimento sobre o emprego destes materiais com esta finalidade. Neste sentido, mais estudos devem ser desenvolvidos sobre as interações que ocorrem entre os solos tropicais e as soluções contaminantes, porque estas interações podem modificar propriedades, como a condutividade hidráulica, importante no processo de transporte de contaminantes através dos solos.

Embora as exigências legislativas para materiais de barreiras selantes só imponham limites para a condutividade hidráulica, pelo menos quatro mecanismos, advecção, difusão, dispersão e sorção, controlam o transporte de contaminantes através de barreiras selantes. Alguns íons presentes no líquido podem alterar a estrutura do solo, aumentando sua condutividade hidráulica e, conseqüentemente, favorecendo a contaminação ambiental (Kaczmarek, et al., 1997). Desse modo, o estudo dos solos utilizados nessas barreiras deve envolver ensaios laboratoriais que se prolonguem por tempo suficiente, para que as interações de longo prazo entre o solo e o percolado possam ocorrer.

Alguns dos parâmetros mais importantes que expressam a capacidade de um soluto em se mover no solo são, o coeficiente de difusão, o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica. Em razão da escassez de informações na literatura sobre estes parâmetros para os solos tropicais brasileiros, notadamente em horizontes subsuperficiais e sob condições de compactação do material, neste trabalho propõe-se estudar, por meio de ensaios laboratoriais e análises químicas, a mobilidade de seis metais pesados, Mn, Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, em um solo residual de gnaiss compactado.

## **1.2 Objetivos:**

Tendo em vista o exposto, os objetivos deste trabalho são:

- avaliar a mobilidade de seis metais pesados ( $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ ) durante percolação de uma solução contaminante multi-espécies, em um solo residual compactado;
- estudar a variação na condutividade hidráulica do solo durante o processo de percolação da solução contaminante.

## **1.3 Organização da tese**

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica relacionada aos assuntos abordados na tese, incluindo-se alguns conceitos sobre metais pesados, mecanismos de transporte de massa em meios porosos, teoria da dupla camada difusa, condutividade hidráulica e ensaios para a determinação de parâmetros de transporte.

No Capítulo 3, descrevem-se os materiais utilizados, os ensaios executados e as análises realizadas.

No Capítulo 4, apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios e das análises.

No Capítulo 5, estão apresentadas as conclusões gerais sobre o trabalho.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Sistemas de barreiras selantes têm como funções principais minimizar a infiltração de percolados e conter a migração de contaminantes para o solo e águas subterrâneas, em áreas de disposição de resíduos.

Além da determinação do fluxo contaminante, é necessário conhecer os diferentes mecanismos físico-químicos que influenciam o transporte na evolução da contaminação. Embora as exigências legislativas para materiais de barreiras selantes só imponham limites para a condutividade hidráulica (seu valor de máximo é, normalmente, limitado a  $10^{-6}$  ou  $10^{-7}$  cm s<sup>-1</sup>), pelo menos quatro mecanismos, advecção, difusão, dispersão e sorção, controlam o transporte de contaminantes através das barreiras.

Por razões práticas e econômicas, os solos naturais, associados ou não com geomembranas, vêm sendo mais usados neste tipo de barreiras, em áreas de disposição de resíduos urbanos ou industriais.

Nos países de clima tropical, os solos apresentam composição mineralógica bastante diferente da dos solos de regiões temperadas, pois se desenvolvem sob condições quentes e úmidas, favorecendo a presença de minerais em estágios mais avançados de intemperismo. A caulinita é o principal mineral silicatado, estando presente em quantidade expressiva; goethita e hematita são os principais óxidos de ferro e gibsita é praticamente o único óxido de alumínio presente nestes solos.

A composição mineralógica influencia sobremaneira a retenção de metais pelo solo. Na maioria dos solos de clima tropical, devido à sua constituição principalmente oxídica, a adsorção de metais pesados é bastante intensa, pois os óxidos de ferro e alumínio retêm metais pesados com elevada energia, ocorrendo tanto interações específicas como não-específicas.

Dentre os solos tropicais, destacam-se duas grandes classes: lateríticos e saprolíticos. Os solos lateríticos são, muitas vezes, denominados solos residuais maduros ou argilas vermelhas tropicais, enquanto que os solos saprolíticos são chamados de solos residuais jovens ou solos de alteração de rocha. Em relação ao uso de solo laterítico, muito comum no Brasil, poucos estudos têm sido desenvolvidos (Leite et al., 2003).

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

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

Outra característica dos solos lateríticos é a de possuírem, em geral, grande quantidade de macroporos que são os espaços vazios existentes entre os agregados formados e microporos, que são os espaços vazios formados dentro dos agregados, resultantes da laterização. Em consequência da agregação, os solos lateríticos possuem baixa densidade, elevada condutividade hidráulica no estado natural e grande macroporosidade à qual está associada a baixa capacidade de suporte desses solos. Quando compactados, a sua capacidade de suporte é elevada. Após a compactação, um solo laterítico apresenta contração se o teor de umidade diminuir, mas não apresenta expansão na presença de água (Pinto, 2000). Há predominância de tipos com limite de liquidez e índice de plasticidade relativamente baixos ( $IP < 20$ , alcançando no máximo 40). Em solos compactados, é maior o número de poros de tamanho intermediário, uma vez que certo número de poros originalmente grandes pode ter sido comprimido e reduzido pela compactação, ao passo que poros internos aos agregados, os microporos, permanecem inatingidos. Isto explica o fato de

solos compactados e não compactados poderem apresentar curvas características quase idênticas sob condições de alta tensão de água (Moreira et al., 1999).

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

Além do conhecimento dos componentes, das propriedades físico-químicas e dos mecanismos de retenção do solo, a variação da condutividade hidráulica das camadas de impermeabilização é aspecto importante na contaminação do solo e das águas subterrâneas. O contato entre a solução contaminante e o solo, que pode provocar a redistribuição do espaço por rearranjo de partículas de argila (floculação, dispersão, peptização, e micro-migração) em conjunto com reações químicas entre os contaminantes e o mineral argílico como, por exemplo, a dissolução dos sólidos ou precipitação, são as causas mais importantes na variação na condutividade hidráulica.

A estrutura inicial do solo pode variar com a umidade de compactação, energia e grau de compactação. Segundo Boscov (1997), variações significativas de condutividade hidráulica podem ocorrer dentro de faixas relativamente estreitas de teor de umidade de compactação e densidade, devido à formação de arranjos estruturais diferentes.

Assim, a composição da solução contaminante deve ser determinada, pois o pH, os tipos de contaminantes e suas concentrações interferem nos tipos de mecanismos de retenção, podendo causar mudanças na dupla camada difusa e/ou precipitação/dissolução dos metais.

Os limites de solubilidade dos metais dependem de fatores como espécies iônicas e suas concentrações, temperatura, pH, potencial de redox (EH), e concentração de substâncias dissolvidas (Gebhard, 1978). Destes, pH e EH são os mais importantes e podem ser considerados como variáveis mais importantes na determinação da precipitação dos metais.

O emprego dos solos tropicais em barreiras selantes ainda gera, entretanto, incertezas devido ao pouco conhecimento sobre o emprego destes materiais

para esta finalidade. Neste sentido, mais estudos precisam ser desenvolvidos sobre as interações que ocorrem entre este tipo de solo e as soluções contaminantes, porque estas interações podem modificar algumas propriedades do solo como a condutividade hidráulica (Kaczmarek, 1997), o coeficiente de difusão, o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, importantes nos processos de transporte de contaminantes nos solos. Estes estudos devem envolver, principalmente, ensaios laboratoriais que se prolonguem por tempo suficiente, para que as interações de longo prazo entre o solo e o percolado possam ocorrer.

## **2.2 Metais pesados**

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 pertençam aos grupos dos elementos de Transição e Não-Transição Tabela Periódica dos Elementos Químicos (Matos et al., 1999). Segundo Guilherme et al. (2005), o termo *elemento traço* tem sido preferido em diversas publicações recentes em detrimento da expressão metal pesado, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química.

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). Entretanto, alguns metais podem ter a mobilidade aumentada quando se encontram em competição com outros metais preferencialmente adsorvidos pelo solo.

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).

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 & Gupta, 1996). Tanto os metais essenciais como os não-essenciais causam problemas ao metabolismo de seres vivos, se absorvidos acima de certas quantidades (McBride, 1994). A capacidade que esses elementos têm em se acumular em tecidos vivos e se concentrar ao longo da cadeia alimentar aumenta as chances de causar distúrbios em ecossistemas, o que pode ocorrer mesmo depois de cessadas as emissões (Tavares & Carvalho, 1992).

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). 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.

Na Tabela 2.1 estão apresentadas variações da composição química de percolados em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU).

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).

Em estudos sobre o comportamento de metais pesados no solo têm sido 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 & Lavkulich, 1997; Naidu et al., 1998).

Tabela 2.1 - Variação da composição química de percolados em áreas de disposição de RSU

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
Fe	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<sup>-1</sup>.

FONTES: 1) Aterro de resíduos sólidos de Muribeca – PE (OLIVEIRA, 1999); 2) Variações de acordo com BAGCHI (1990); 3) Variações segundo EPA (1992); 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 pesados podem ser encontrados nas seguintes condições no solo (Alloway, 1995):

- 1) na solução do solo;
- 2) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica);
- 3) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica);
- 4) participando de reações de precipitação e dissolução;
- 5) 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 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, 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, dentre os metais, Cd, Zn, Cu e Pb, o cobre seria o metal menos competitivo e o chumbo mais 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).

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)

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 a sua concentração ou atividade. A adsorção específica é atribuída a causas não puramente eletrostáticas. Este tipo de fenômeno caracteriza-se pela forte retenção de metais pesados em argilas silicatadas do tipo 2:1, como montmorilonita e vermiculita, além dos óxidos, apresentando seletividade para determinados metais. A adsorção específica de metais em alguns óxidos de ferro, alumínio e manganês tem sido considerada fator fundamental na retenção de metais pesados em solos, principalmente os oxidicos (McBride, 1994). A idéia de sítios específicos de adsorção surgiu, quando verificou-se que alguns metais pesados, mesmo em baixíssimas concentrações, eram adsorvidos preferencialmente, ainda que na presença de excesso de eletrólitos na solução do solo.

Segundo Sposito (1984), adsorção específica consiste na formação do complexo de esfera interna, que envolve a perda de pelo menos uma molécula de água da esfera de hidratação do íon, o que resulta em ligação direta do íon ao grupo funcional presente na superfície do composto. Os complexos de esfera interna são tanto de natureza covalente como iônica e se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa.

Adsorção não-específica consiste na interação eletrostática entre o íon e a superfície coloidal, a partir da formação do complexo de esfera externa.

A precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos, que pode ocorrer em condições de pH elevado, representa 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 áreas de disposição de resíduos urbanos.

- *Cádmio*. Em solução aquosa ácida apresenta, predominantemente, valência +2. Minerais argílicos mostram uma preferência de adsorção de Cd, em relação à de Zn e Ni, sendo estes preferencialmente adsorvidos por óxidos de ferro. As hidroxilas dos grupos funcionais da caulinita mostram preferência de adsorção para o  $Cd^{2+}$  em relação à montmorilonita (Alloway, 1995).

É um 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 (celulares, telefones 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). Segundo Santos (2001), os teores de goethita e de hematita são os fatores que melhor explicam a retenção de Pb pelas amostras. Apesar de ocorrerem, de maneira geral, em menor quantidade na fração argila, foram capazes de manifestar grande afinidade pelo Pb, a ponto de suplantarem os minerais caulinita e gibbsita, presentes em maior quantidade. McKenzie (1980) argumentou que, dentre Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, o elemento Pb foi o que manifestou maior afinidade pelos óxidos hematita e goethita.

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. Egreja Filho (2000) cita a seguinte afinidade de adsorção específica do Cu: óxidos de manganês > matéria orgânica > óxidos de ferro > minerais de argila.

- **Crômio.** Os estados de oxidação mais estáveis desse elemento são +3 e +6. Em águas subterrâneas, em geral, o crômio hexavalente,  $\text{Cr}^{6+}$  é móvel e solúvel enquanto que o crômio trivalente,  $\text{Cr}^{3+}$ , é imóvel e insolúvel (Fetter, 1993). É um elemento essencial à nutrição humana. Doses acima das recomendáveis 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  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{-3}$ . 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 & 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., 2002).

### **2.3 Mecanismos de transporte de massa em meios porosos**

O acúmulo de contaminantes no solo é consequência dos processos físico-químicos de interação solo-contaminante originados do transporte destes contaminantes através do solo.

Os processos que regem o transporte de contaminantes em ambiente hidrogeológico foram agrupados em três grandes categorias: física, química e bioquímica, conforme mostrado na Tabela 2.2.

Alguns dos diversos fatores que afetam os mecanismos de transporte estão apresentados na Tabela 2.3.

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.

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 dessorção; 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 que talvez seja o 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. Segue-se uma descrição, de forma resumida, dos processos considerados neste trabalho.

Tabela 2.2 – Processos de transporte de contaminantes

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

FONTE: (Gillham, 1981)

Tabela 2.3 – Fatores da interação solo-solução contaminante

<b>Solução contaminante</b>	<b>Solo</b>	<b>Meio-ambiente</b>
Tipo de poluente (substância dissolvida)	Tipo de solo (origem, formação, etc)	Condições hidrogeológicas (antes e após a disposição)
• Concentração das substâncias presentes	Mineralogia (tipo de minerais argílicos)	Temperatura (variação no tempo e com a profundidade)
Densidade, viscosidade, solubilidade (influência da temperatura)	Granulometria	Condições aeróbias/anaeróbias
Polaridade (relacionada à constante dielétrica)	Estrutura do solo	Potencial de oxi-redução
• Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Capacidade de troca iônica	
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Tipo de cátions adsorvidos	
	Tipo e teor de matéria orgânica presente	

FONTE: (Nobre, 1987).

### 2.3.1 Processos físicos

#### A) 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 proporcionam mais rápida circulação 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 ilustrado na Figura 2.1.

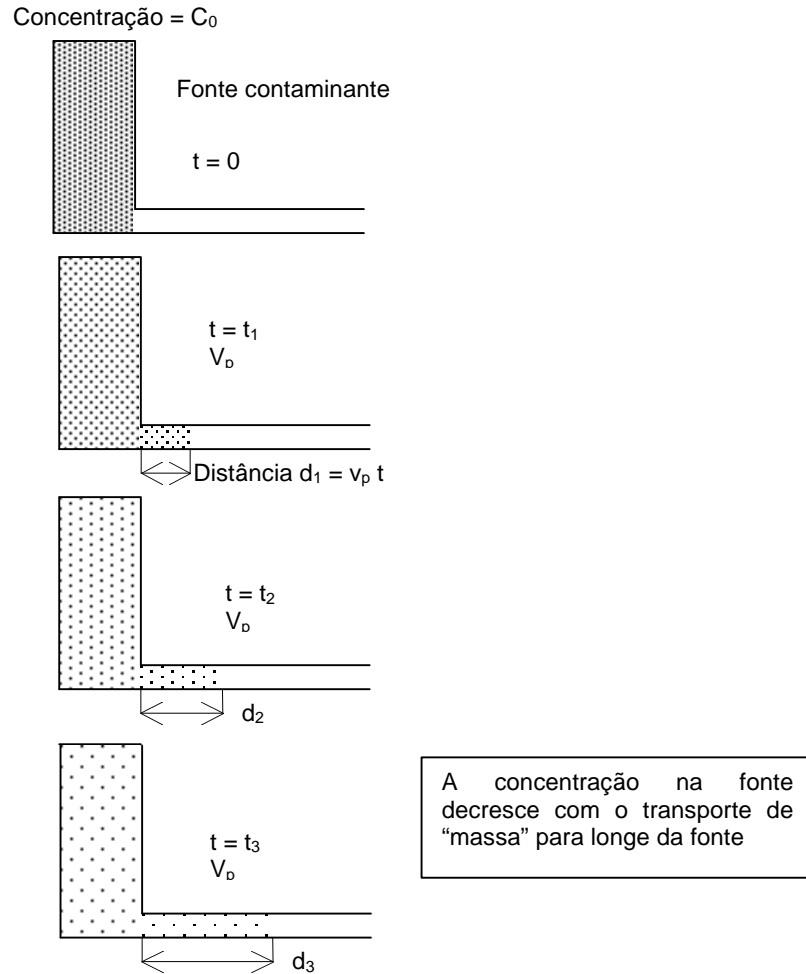


Figura 2.1 – Esquema do transporte advectivo e do decréscimo na concentração da fonte contaminante com o tempo (Rowe et al., 1995).

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.

## **B) 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 Daniel, 1991).

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

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

$\tau$  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.

### **C) Dispersão mecânica**

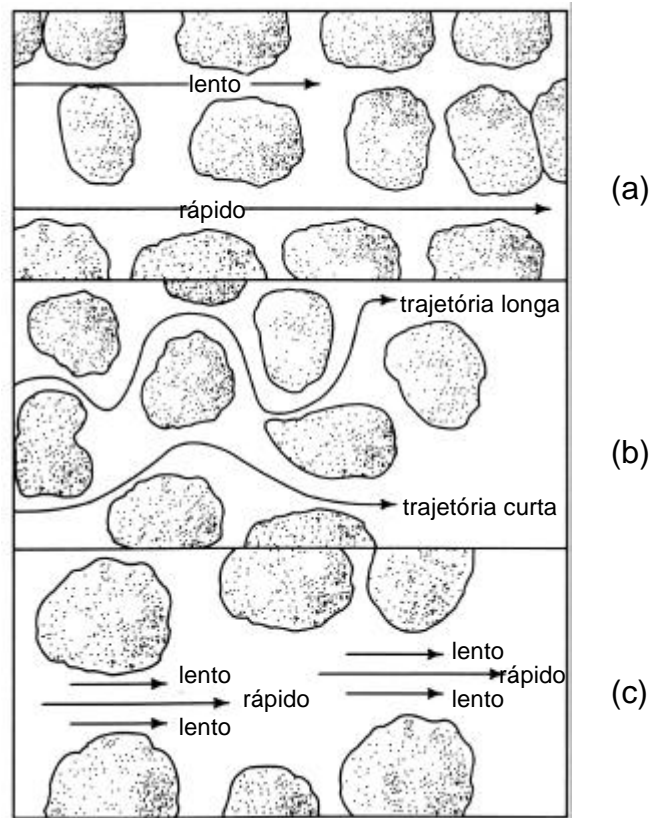
A dispersão mecânica ou hidráulica de solutos é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, devido às variações da velocidade média de percolação no meio poroso (Folkes, 1982). Estas variações, em nível microscópico, podem estar relacionadas ao tamanho dos poros, ao comprimento da trajetória (tortuosidade) e ao atrito no poro (Shackelford, 1993), como ilustrado na Figura 2.2. 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 e 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 2.2 - 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 função desta velocidade:

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

em que  $\alpha_L$  é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e  $\beta$  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  $\alpha_L$  tende a ser um valor dependente da escala. Maiores valores de  $\alpha_L$  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:

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

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.

#### **D) 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 às aquelas 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  $D_h$  ( $L^2T^{-1}$ ) 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 2.3 está mostrado um esquema do mecanismo de dispersão para um fluxo horizontal bidimensional, em que podem ser observadas suas duas componentes – longitudinal e transversal.

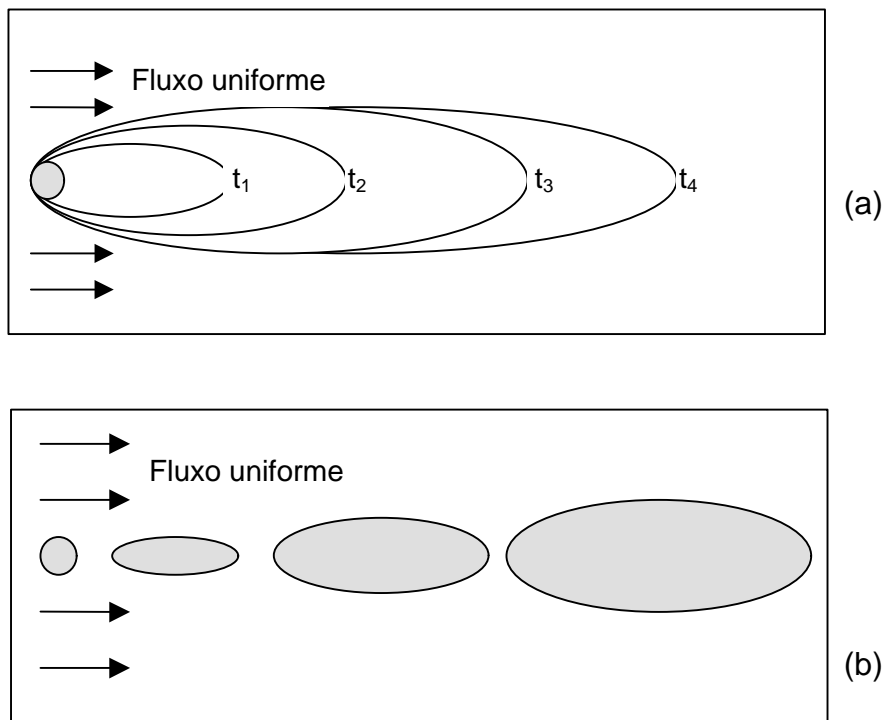


Figura 2.3 – Mecanismo de dispersão em fluxo uniforme bidimensional em areia isotrópica. (a) fonte contínua; (b) fonte instantânea.

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,  $J_h$  ( $ML^{-2}T^{-1}$ ), no caso unidimensional, é dado por

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

### 2.3.2 Processos químicos

Dentre os processos químicos mostrados na Tabela 2.3 que podem alterar a concentração de soluto no fluido percolante, a sorção/dessorção 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). 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).

#### 2.3.2.1 Sorção

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

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

Dessorção é o processo em que o soluto é liberado das partículas de solo para o fluido intersticial.

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

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

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

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

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

Os materiais que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, 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). De acordo com Triegel (1980), a série de preferência de cátions para adsorção em função do argilomineral está mostrada na Tabela 2.4.

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 2.5.

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).

Fuller (1978) observou correlação entre a diminuição da concentração de cromo 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  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e 800 a 900  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 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 2.4 - 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

Tabela 2.5 - CTC e superfície específica dos principais argilo-minerais e frações silte e argila

Mineral ou partícula	Superfície específica ( $m^2 g^{-1}$ )	CTC ( $cmol_c kg^{-1}$ )
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 no 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.

### 2.3.2.2 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 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 ou ensaios de equilíbrio em lote, utilizando-se a Equação 2.13 para seu cálculo, sendo  $\gamma_d$  a massa específica do solo seco;  $\Theta$  é o teor de umidade volumétrico; e  $\partial S/\partial C$  o coeficiente de partição,  $K_p$ , obtido pelo uso da Equação 2.14.

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} \frac{\partial S}{\partial C} = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} K_p \quad (2.13)$$

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

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\Theta} K_d \quad (2.14)$$

## 2.4 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):

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\nabla q \pm R \pm \lambda m \quad (2.15)$$

em que,  $m$  é a massa total de soluto (adsorvida mais fase líquida) por unidade de volume de solo;  $\lambda$  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 2.15 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 2.15 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

$$J = J_a + J_d + J_m \quad (2.16)$$

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

$$J(x, t) = n V_x C_r(x, t) - D_e n \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} - D_m n \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \quad (2.17a)$$

ou

$$J(x, t) = n \left( V_x C_r(x, t) - D_h \frac{\partial C_r(x, t)}{\partial x} \right) \quad (2.17b)$$

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)

$$R_d \frac{\partial C_r}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C_r}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C_r}{\partial x} \quad (2.18)$$

Ensaio de laboratório consagrados são amplamente empregados na determinação dos parâmetros da Equação 2.18,  $R_d$  e  $D_h$ . Neste trabalho, foram executados ensaios em coluna.

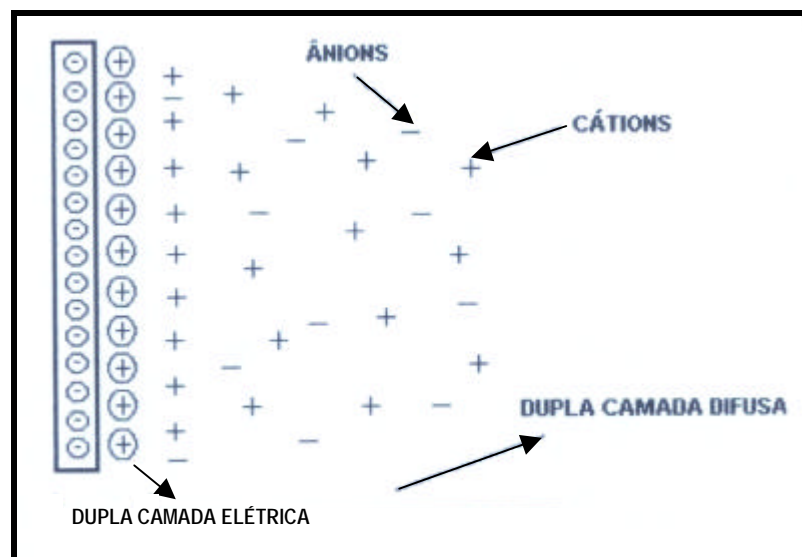
## 2.5 Dupla camada difusa

A interação das partículas do solo, dos cátions adsorvidos e da solução, é provocada pelo desequilíbrio das forças de cada componente.

A existência de cargas elétricas na superfície das partículas induz à aproximação de íons de cargas opostas oriundos da solução, para que ocorra

um equilíbrio eletrostático. Esses íons, que se situam junto à superfície, constituem o que denomina *dupla camada elétrica*. Como existe uma maior concentração de íons de cargas opostas junto à superfície, o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e alguns desses íons passam a ser transportados a maiores distâncias, constituindo a chamada *dupla camada difusa* (Leite, 2001).

Na Figura 2.4, mostra-se uma ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada e na Tabela 2.6 apresentam-se algumas características das cargas de superfície de alguns minerais de argila.



FONTE: Leite, 2001

Figura 2.4- Ilustração da formação das duplas camadas elétrica e difusa junto à superfície de uma partícula negativamente carregada

Tabela 2.6 – Características das cargas de alguns minerais de argila

Argilo-mineral	Descrição da estrutura	CTC (cmol/kg)	Superfície Específica (m <sup>2</sup> /g)	Fonte da carga	Características das cargas da superfície
caulinitas	1:1 - fortes pontes de hidrogênio	5-15	15	arestas quebradas	fixas e variáveis
ililitas	2:1 - fortes ligações de K	25	80	substituição isomófica, arestas quebradas	predominância de cargas fixas
cloritas	2:2 - fortes ligações	10 - 40	80	substituição isomófica	predominância de cargas fixas
vermiculitas	2:1 - ligações fracas de magnésio	100 - 150	700	substituição isomófica	predominância de cargas fixas
montmorilonitas	2:1 - ligações muito fracas	80 - 100	800	substituição isomófica e arestas quebradas	predominância de cargas fixas

FONTE: Yong et al., in Leite, 2001)

Para descrever a densidade de cargas junto à superfície das partículas, duas equações são normalmente empregadas: a de Gouy-Chapman (Singh & Uehara, 1986) e a de Stern (Yong, 1992).

A espessura da dupla camada expressa pela Equação 2.19 depende da densidade de carga, do potencial elétrico da superfície, da concentração eletrolítica, da valência, do pH, da constante dielétrica do meio e da temperatura. A variação de qualquer destes valores acarreta alterações no comportamento do sistema, já que forças de repulsão e de atração dependem da interação entre duplas camadas adjacentes. De modo geral, a um aumento da espessura da dupla camada difusa, corresponde uma menor tendência das partículas em suspensão flocularem. Ou seja, quanto mais espessa for a dupla camada, mais estreito e tortuoso será o caminho das soluções que percolam o solo e, conseqüentemente, menor será a condutividade hidráulica

$$\frac{1}{K} = \left( \frac{\epsilon_0 D k T}{2 n_0 e^2 v^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

em que,

1/K – espessura da dupla camada elétrica

$\epsilon$  –  $8,8542 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$

D – constante dielétrica

k – constante de Boltzman

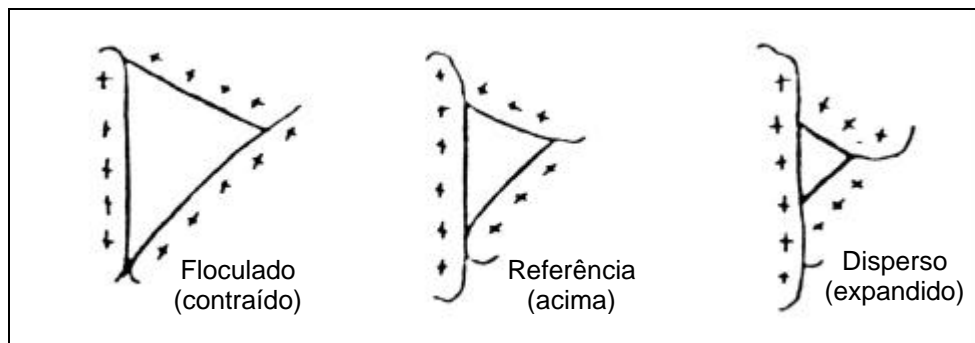
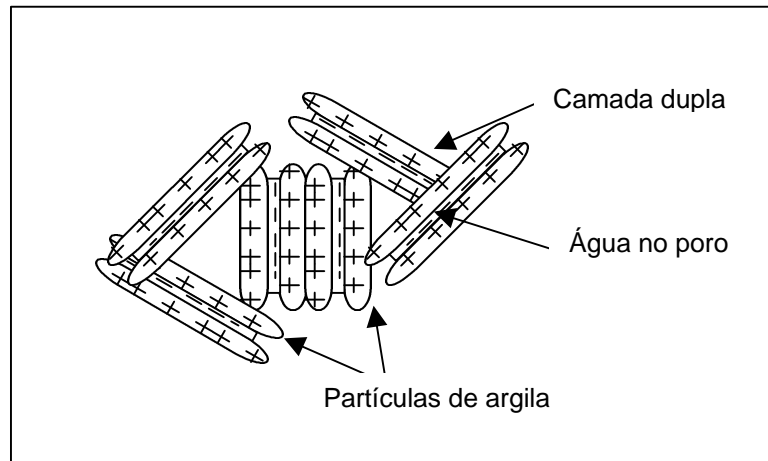
T – temperatura

$n_0$  – concentração iônica

v – valência catiônica

Para um índice de vazios constante, a contração ou floculação da dupla camada difusa acarreta 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, ocorrerá o contrário, a condutividade hidráulica irá diminuir e o avanço do fluido percolante será retardado. Tal fenômeno está ilustrado na Figura 2.5. 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 da dupla camada difusa, provocando, portanto, o aumento da condutividade hidráulica, por vezes, dramaticamente (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 condutividade hidráulica 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).



FONTE: Rowe et al., 1995

Figura 2.5 – Natureza do sistema solo-água. Efeitos de expansão (dispersão) e contração (floculação) da dupla camada difusa (Rowe et al., 1995).

## 2.6 Ensaios de laboratório

### 2.6.1 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 (Shackelford, 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.

Shackelford (1995) propôs 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 ou volumes de poros finito. 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 Shackelford (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 se permitir que o efluente acumule é particularmente atraente nas situações que exigem longo período de ensaio, tais como na avaliação de parâmetros de transporte de espécies químicas reativas (por

exemplo,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) a taxas de fluxo baixas, comuns em aplicações de campo que envolvem solos de granulometria fina.

Diversas soluções analíticas para a Equação 2.18 foram determinadas para diferentes condições de contorno. No desenvolvimento do método da massa acumulada, as seguintes condições iniciais e de contorno foram consideradas:

$$\begin{aligned} C_r(x, 0) &= 0 && \text{para } x \geq 0 \\ V_x C_r(0, t) - D_h \frac{\partial C_r(0, t)}{\partial x} &= V_x C_0 && \text{para } t \geq 0 \\ \frac{\partial C_r(\infty, t)}{\partial x} &= 0 && \text{para } t \geq 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

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 Shackelford, 1995).

A solução da Equação 2.18 para as condições dadas em 2.20 (Lindstrom et al., 1967; Gershon & Nir, 1969; van Genuchten, 1981, citados por SHACKELFORD, 1995) é

$$\begin{aligned} C_r(x, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left( \frac{R_d x - V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) + 2 \sqrt{\frac{V_x^2 t}{\pi D_h R_d}} \exp \left[ - \left( \frac{R_d x - V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right)^2 \right] \right. \\ \left. - \left( 1 + \frac{V_x x}{D_h} + \frac{V_x^2 t}{D_h R_d} \right) \exp \left( \frac{V_x x}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{R_d x + V_x t}{2\sqrt{D_h R_d t}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

A concentração dada pela Equação 2.21 representa a concentração residente em 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,

$$J(x = L^-, t) = qC_e \quad (2.22)$$

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 Shackelford, 1995).

### **Incremento de massa de soluto**

O incremento de massa de soluto,  $\Delta m$ , 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

$$\Delta m = A \int_{t_1}^{t_2} J(L, \tau) d\tau \quad (2.23)$$

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

$$IMR = \frac{\Delta m}{V_p C_0} = \frac{R_d}{2P_L} \left[ (\xi_4 - \xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2) \exp(\xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_3) \right]_{t_{inicial}}^{t_{final}} \quad (2.24)$$

em que,

$$V_p = n A L = \frac{V_v}{V_{am}} V_{am} = V_v \quad (2.25)$$

$$\xi_4 = \frac{T P_L}{R_d} \quad (2.26)$$

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

O incremento de massa de soluto efluente,  $\Delta m$ , é função do intervalo de amostragem ou do incremento do volume de poros,  $\Delta T$  ( $T_{final} - T_{inicial}$ ). Portanto,

quanto maior o valor de  $\Delta T$ , 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  $\Delta T$ , é dado por

$$\Delta m = V_e C_e = V_e C_0 \quad (2.27)$$

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,

$$V_e = V_p \Delta T \quad (2.28)$$

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

A substituição da Equação 2.28 na Equação 2.27 resulta em

$$\frac{\Delta m}{V_p C_0} = \text{IMR} = \Delta T \quad (2.29)$$

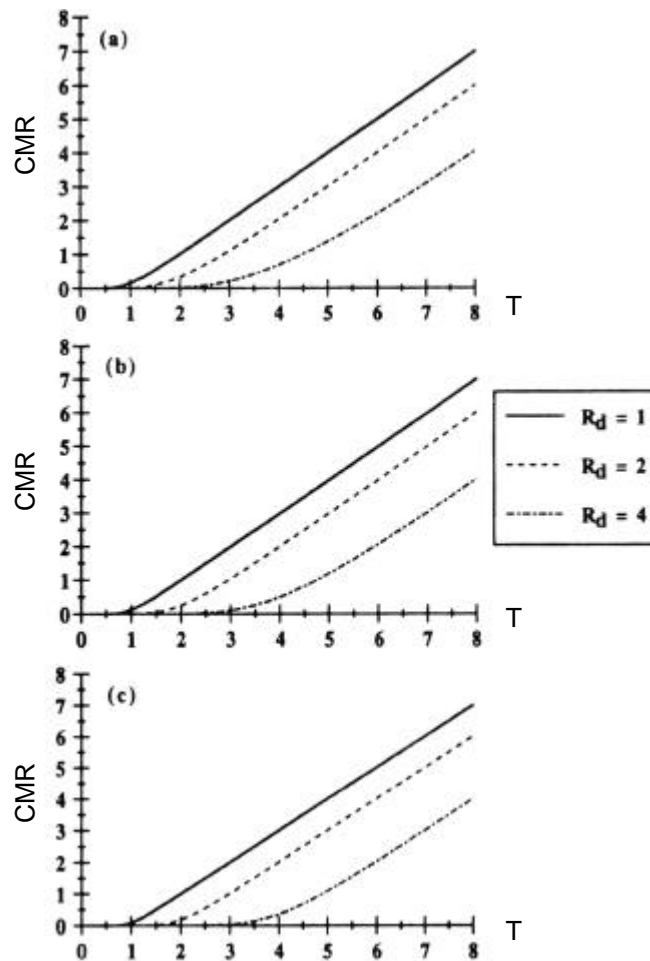
Portanto, de acordo com a 2.29 em regime estacionário, o valor de IMR permanece constante e igual ao valor de  $\Delta T$ .

### **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 2.24 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

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^k \Delta m_i}{V_p C_0} = \frac{R_d}{2P_L} [(\xi_4 - \xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2) \exp(\xi_2) \operatorname{erfc}(\xi_3)] \quad (2.30)$$

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 2.6.



FONTE: Shackelford, 1995

Figura 2.6 - Exemplo de gráficos  $T$  vs.  $CMR$  para diferentes valores de  $R_d$

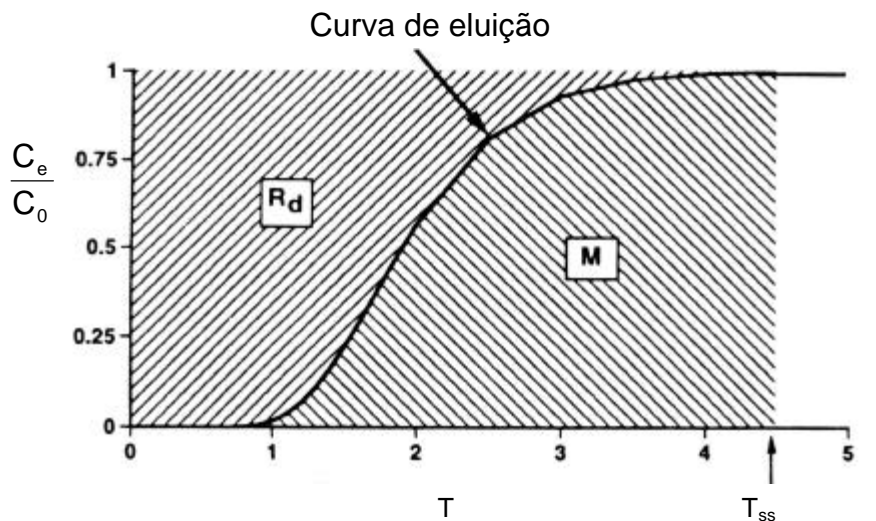
### Avaliação do fator de retardamento

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,

$$R_d = \int_0^{T_{SS}} \left[ 1 - \frac{C_e(T)}{C_0} \right] dT = T_{SS} - \int_0^{T_{SS}} \left[ \frac{C_e(T)}{C_0} \right] dT \quad (2.31)$$

em que  $T_{SS}$  é o número de volumes de poros necessários para atingir o regime estacionário, conforme ilustrado na Figura 2.7.



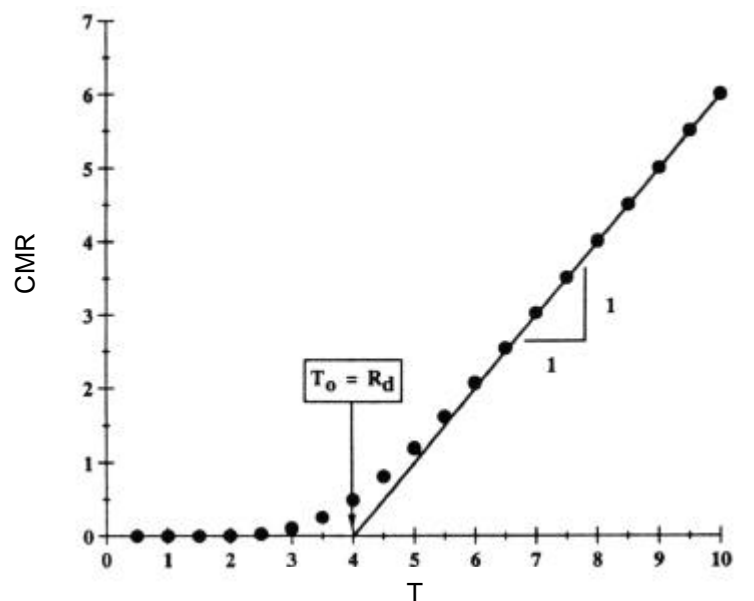
FONTE: Shackelford, 1995

Figura 2.7 – 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.

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 2.8.



FONTE: Shackelford, 1995

Figura 2.8 – 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

$$R_d + M = T_{SS} \left( \frac{C_e}{C_0} \right) = T_{SS} (1) = T_{SS} \quad (2.32)$$

em que o valor de  $R_d$  é calculado usando a Equação 2.31;  $M$  é a área sob a curva de eluição, (mostrada na Figura 2.7) e representa a massa de soluto total efluente, do início do ensaio até que o regime de fluxo estacionário tenha sido atingido, ou

$$M = \int_0^{T_0} \frac{C_e(T)}{C_0} dT = \frac{\sum_{i=1}^j \Delta m_i}{V_p C_0} \quad (2.33)$$

Comparando as equações (2.30) e (2.33) verifica-se que, para  $j=k$

$$M = CMR_{SS} \quad (2.34)$$

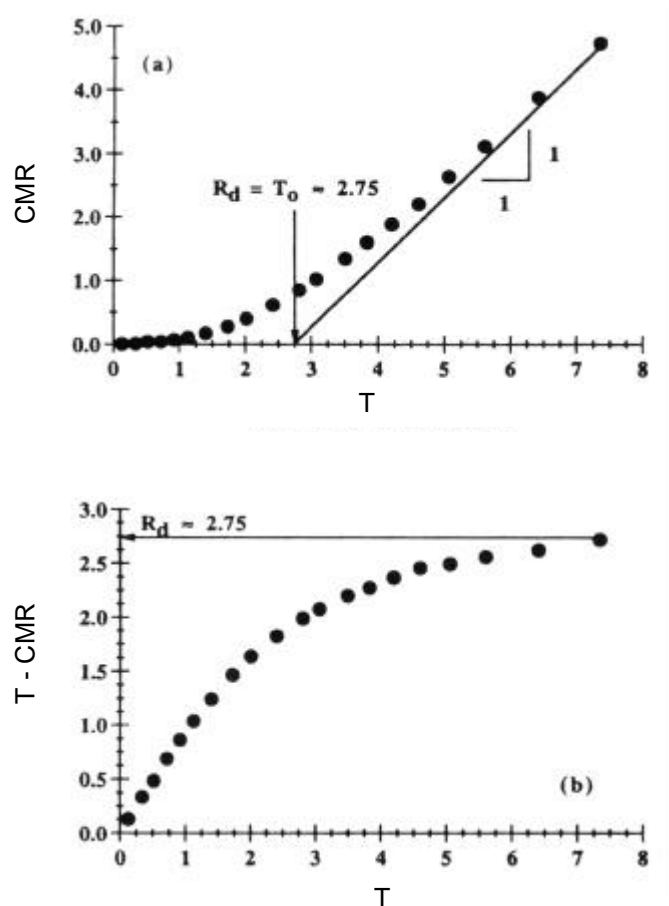
em que  $CMR_{SS}$  representa a razão de massa acumulada no tempo necessário para que o transporte de soluto atinja o regime estacionário (em  $T=T_{SS}$ ). Substituindo a Equação 2.34 na Equação 2.32 e comparando o resultado com a Equação 2.31 obtém-se

$$R_d = T_{SS} - CMR_{SS} \quad (2.35)$$

Portanto, o valor de  $R_d$ , definido com relação à restrição do balaço de massa (Equação 2.31), 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  $T=T_{SS}$ . O valor de  $R_d$  permanece inalterado para valores de  $T > T_{SS}$  e, de modo geral

$$R_d = (T - CMR) \Big|_{T=T_{SS}} = (T - CMR)_{SS} \quad (2.36)$$

Uma comparação entre os valores obtidos para o fator de retardamento, com o emprego da técnica mostrada na Figura 2.8 e com a utilização da Equação 2.36, em um ensaio de percolação de sódio ( $Na^+$ ) em coluna de argila caulínica saturada apresentada por Shackelford (1995) está mostrada na Figuras (2.9). 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  $CMR=0$ ), a partir do último ponto no gráfico  $CMR$  vs.  $T$  e com inclinação 1:1 (Figura 2.9a), é igual ao valor de  $R_d$  estimado do gráfico  $(T-CMR)$  vs.  $T$  mostrado na Figura 2.9b.



FONTE: Shackelford, 1995

Figura 2.9 – Estimativas de  $R_d$  com base no método da massa acumulada para valores medidos de  $\text{Na}^+$  (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 menor número de pontos de amostragem. Para ilustrar esta potencialidade, Shackelford (1995) apresenta análises de dados CMR vs. T usando 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 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.

## 2.6.2 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 frasco de reação, um determinado volume,  $V_l$ , do soluto de interesse com concentração conhecida,  $C_0$ , a dada massa de solo seco,  $m_s$ , por 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 2.37 (Shackelford, 1998)

$$S = \frac{(C_0 - C)V_l}{m_s} \quad (2.37)$$

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 gráfico C vs. S e valores do fator de retardamento são determinados para a concentração de interesse ajustando-se um modelo de Langmuir, Freundlich, ou outro modelo, aos pontos ensaiados.

## 2.7 Trabalhos semelhantes

Uma pesquisa na literatura revelou que há vários artigos que tratam das variações da condutividade hidráulica em camadas compactadas de argila, sendo que alguns focalizam especificamente o efeito de componentes químicos neste parâmetro. A conclusão comum é que a condutividade pode aumentar quando a camada é exposta a percolados químicos oriundos de áreas de disposição de resíduos (Fernandez & Quigley, 1991; Cinicioglu, 1997; Kaczmarek, 1997, Nascentes 2003).

Além da influência de diferentes soluções químicas, a condutividade hidráulica do solo também pode apresentar variações em consequência de diferentes

estruturas que são formadas para diferentes graus e energias de compactação, e grau de saturação do solo.

Segundo Lambe (1958) a maior condutividade hidráulica obtida no ramo seco é explicada pelo fato de que os solos argilosos compactados por pisoteamento no ramo seco têm uma orientação mais aleatória de partículas (estrutura floculada) e um tamanho médio de vazios maior do que quando compactadas no ramo úmido, onde as deformações por cisalhamento induzem a arranjos praticamente paralelos de partículas (estrutura dispersa).

Mitchell et al (1965) realizaram ensaios em corpos de prova com mesmo peso específico seco e diversos teores de umidade, com mesmo grau de saturação obtidos por contrapressão. Observaram que a condutividade hidráulica cresce levemente com o aumento do teor de umidade no ramo seco e sofre decréscimo abrupto em torno da umidade ótima. No ramo úmido apresentou valores aproximadamente 3 ordens de grandeza menores que no ramo seco.

Benson & Trast (1995) realizaram testes de laboratório em treze solos argilosos compactados, comumente utilizados em camadas de impermeabilização de aterros sanitários, nos Estados Unidos. Variando o teor de umidade na compactação, estes autores verificaram, para todos os solos estudados, que existem diferentes regiões na curva de compactação que correspondem a condutividades hidráulicas semelhantes, sendo que os menores valores foram observados nas amostras com grau de saturação inicial mais elevado.

Taha & Kabir (2005) realizaram vários testes de laboratório em solo residual tropical da Península da Malásia, para avaliar se, ao ser compactado, este solo poderia ser utilizado como barreira hidráulica, em aterros sanitários. Algumas propriedades, tais como capacidade de troca catiônica (CTC), compactação e condutividade hidráulica indicaram um solo inorgânico, muito plástico, inativo (atividade < 0,75) e boa capacidade de atenuação (para contaminantes inorgânicos). Resultados de testes de condutividade hidráulica com água de torneira, em amostras compactadas com diferentes desvios de umidade e energias de compactação, indicaram que um valor de condutividade hidráulica menor do que  $1,0 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  poderia ser atingido para ampla escala de desvios de umidade e energias de compactação, incluindo amostras compactadas no ramo seco.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, descrevem-se os materiais utilizados no presente trabalho, bem como as metodologias adotadas para a realização dos ensaios.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Solo

O material utilizado neste estudo foi coletado no horizonte B de um Latossolo Vermelho Amarelo sendo classificado, segundo a USCS, como uma argila de alta plasticidade localizado na linha A (MH/CH), e de acordo com a classificação HRB, como um solo A7 com índice de grupo igual a 12.

A caracterização do solo estudado foi feita com o uso de ensaios de caracterização geotécnica, mineralogia da fração argila e análises químicas e físico-químicas.

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e na Figura 3.1, apresentam-se, respectivamente, os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica e a curva granulométrica.

Tabela 3.1 - Caracterização geotécnica do solo (granulometria e limites)

Granulometria				Limites de Atterberg		
Argila	Silte	Areia	Pedreg	LL	LP	IP
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
42	10	47.1	0.9	52	30	22

LL– limite de liquidez; LP– limite de plasticidade; IP– Índice de plasticidade.

Tabela 3.2 - Caracterização geotécnica do solo (índices físicos)

Índices Físicos							
$\gamma_s$	Atividade	$\gamma_{dm\acute{a}x}^1$	$W_{\acute{o}tima}^1$	$\gamma_{dm\acute{a}x}^2$	$W_{\acute{o}tima}^2$	$\gamma_{dm\acute{a}x}^3$	$W_{\acute{o}tima}^3$
(kN/m <sup>3</sup> )		(kN/m <sup>3</sup> )	(%)	(kN/m <sup>3</sup> )	(%)	(kN/m <sup>3</sup> )	(%)
27	0.52	16.45	22,3	15,97	23,9	15,82	24,1

$\gamma_s$  - peso específico dos sólidos;  $\gamma_{dm\acute{a}x}^1$  e  $W_{\acute{o}tima}^1$  - peso específico do solo seco e teor de umidade ótimo na energia do Proctor Normal,  $\gamma_{dm\acute{a}x}^2$  e  $W_{\acute{o}tima}^2$  - peso específico do solo seco e teor de umidade ótimo na energia 291 kJ/m<sup>3</sup>,  $\gamma_{dm\acute{a}x}^3$  e  $W_{\acute{o}tima}^3$  - peso específico do solo seco e teor de umidade ótimo na energia 233 kJ/m<sup>3</sup>.

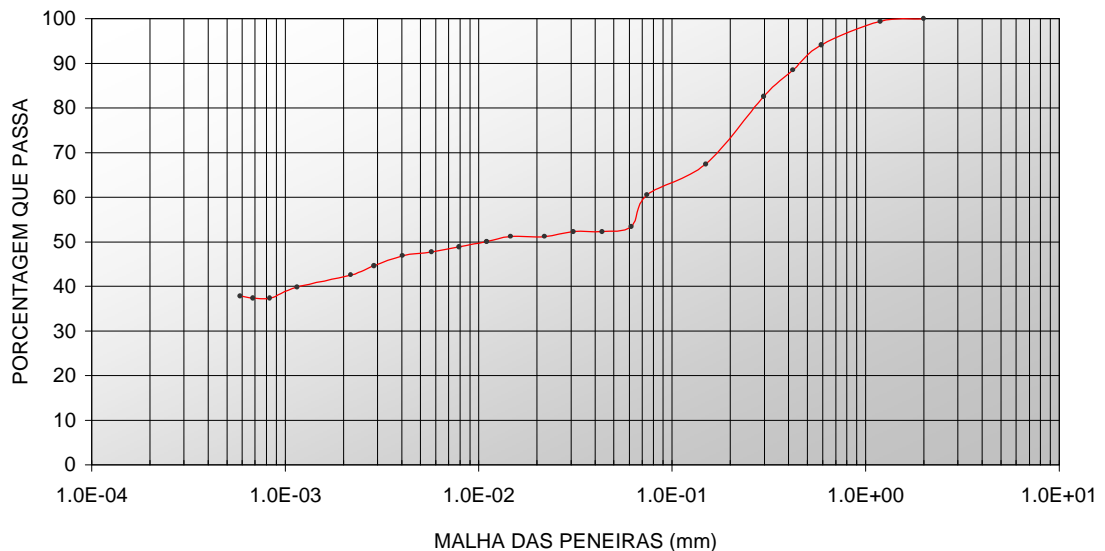


Figura 3.1 – Curva granulométrica do solo

Foram realizados três grupos de ensaios em coluna. Todas as amostras foram compactadas com peso específico seco aproximadamente igual a 15,63 kN/m<sup>3</sup> (95% do grau de compactação máximo do Proctor Normal). Nos ensaios dos Grupos I (8 corpos de prova) e III (3 corpos de prova), as amostras foram compactadas com teor de umidade gravimétrico igual a 22,5% e nos ensaios do Grupo II (3 corpos de prova), com teor de umidade igual a 21,9%. Em todos os ensaios, a energia de compactação foi tal que as amostras eram compactadas até atingirem 10cm de altura e 5cm de diâmetro. Como as

umidades variaram ligeiramente, as energias de compactação também variaram, conforme pode ser observado na Figura 3.2.

Nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5, apresentam-se dados das amostras compactadas com teor de umidade gravimétrico igual a 22,5% (Grupos I e III) e com teor de umidade igual a 21,9% (Grupo II), respectivamente.

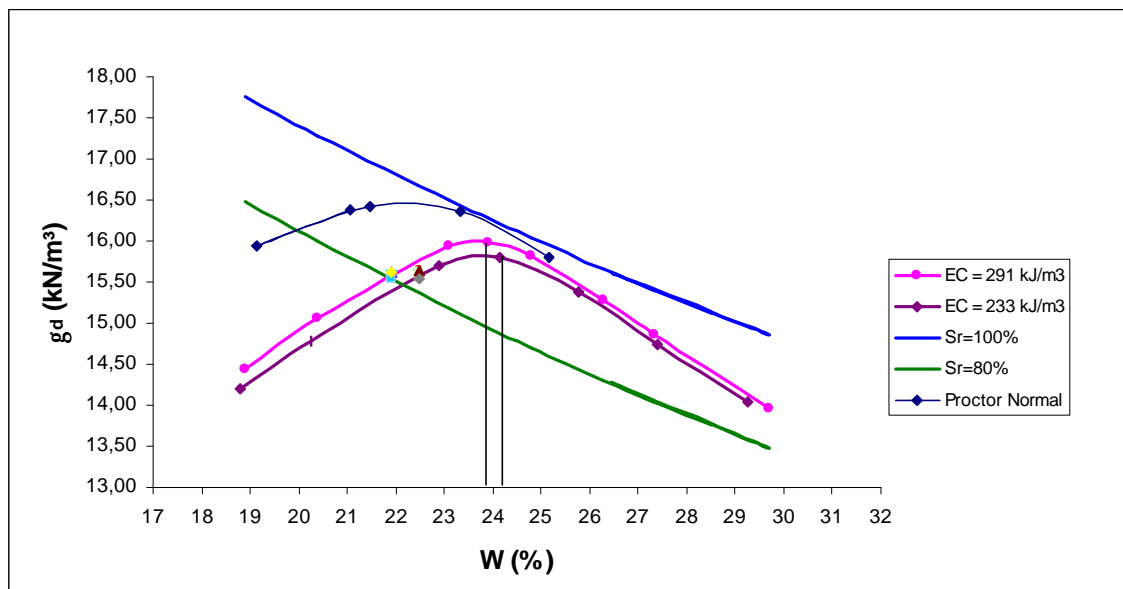


Figura 3.2 – Curva de compactação do solo

Tabela 3.3 – Ensaio de compactação: Grupo I – h = 22,5%

	CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	CP 05	CP 06	CP 07	CP 08
GC (%)	98,7	98,6	98,9	98,3	98,3	98,7	98,9	98,6
Gradiente	13,4	13,4	7,3	7,3	13,4	13,4	7,3	7,3
Índice de vazios	0,729	0,731	0,726	0,737	0,737	0,729	0,726	0,731
Porosidade	0,422	0,422	0,421	0,424	0,424	0,422	0,421	0,422
Vol. vazios (mL)	81,4	81,4	80,7	82,0	81,7	81,5	81,0	81,3
Grau de Saturação (%)	83,2	83,0	83,6	82,4	82,4	83,3	83,6	83,0
h (%)	-1,6	-1,6	-1,6	-1,6	-1,6	-1,6	-1,6	-1,6

Tabela 3.4 – Ensaio de compactação: Grupo II – h = 21,9%

	CP 09	CP 10	CP 11
GC (%)	98,7	99,0	98,4
Gradiente	13,4	13,4	13,4
Índice de Vazios	0,713	0,706	0,718
Porosidade	0,416	0,414	0,418
Volume de Vazios (mL)	80,0	79,7	80,4
Grau de Saturação (%)	82,9	83,7	82,3
h (%)	-2,0	-2,0	-2,0

Tabela 3.5 – Ensaio de compactação: Grupo III – h = 22,5%

	CP 12	CP 13	CP 14
GC(%)	98,7	98,7	99,5
Gradiente	7,3	7,3	7,3
Índice de Vazios	0,730	0,730	0,719
Porosidade	0,422	0,422	0,418
Volume de Vazios (mL)	81,2	81,2	80,4
Grau de Saturação (%)	83,2	83,2	84,4
h (%)	-1,6	-1,6	-1,6

Foram realizadas análises de raios-X três diferentes tipos de amostras: (i) amostra não orientada, para a qual se prepara uma lâmina escavada onde se acondiciona a argila natural em forma de pó, (ii) amostra orientada, preparada com argila natural, mas na forma de esfregaço para orientação dos minerais de argila, e (iii) amostra orientada, preparada com a argila desferrificada, ou seja, tratada para remover os óxidos de ferro da amostra e melhorar a identificação dos argilominerais silicatados e, ou óxidos de Al, porventura presentes na amostra do solo.

No difratograma da fração argila natural sem orientação (Figura 3.3 a), observa-se a presença de vários picos que permitem identificar os minerais caulinita, goethita e hematita, sendo esta última em pequenas quantidades. Infere-se que a porcentagem de hematita é muito pequena nesse solo por sua cor amarela característica, observada visualmente. A presença da hematita, mesmo em pequena quantidade, imprime cor avermelhada ao solo (Fontes e Carvalho Jr., 2005), que não acontece nesse caso.

A Figura 3.3b demonstra que a tentativa de orientar os minerais de argila na presença dos óxidos de ferro não é bem sucedida. A presença da goethita, principalmente, não permite ajuste face a face da caulinita, o que faz com que ainda se observem uma série grande de picos característico da caulinita.

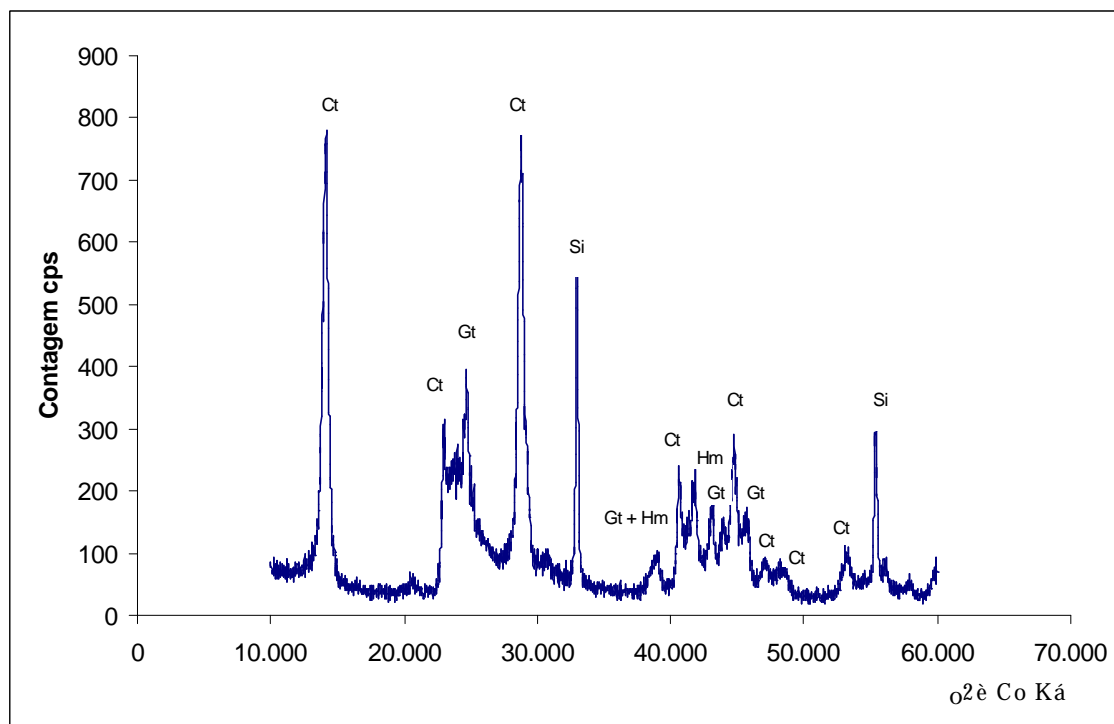
A figura 4.33c mostra o difratograma da fração argila deste solo após sofrer a desferrificação, ou seja, a remoção dos óxidos de Fe. Observa-se, assim, apenas dois grandes picos de caulinita (1ª e 2ª ordem), evidenciando que, ao se promover uma perfeita orientação da caulinita, apenas os picos característicos dos planos atômicos basais do mineral vão aparecer.

A avaliação conjunta desses difratogramas permite definir a fração argila deste solo como sendo constituída de caulinita e goethita, com muito pequena quantidade de hematita.

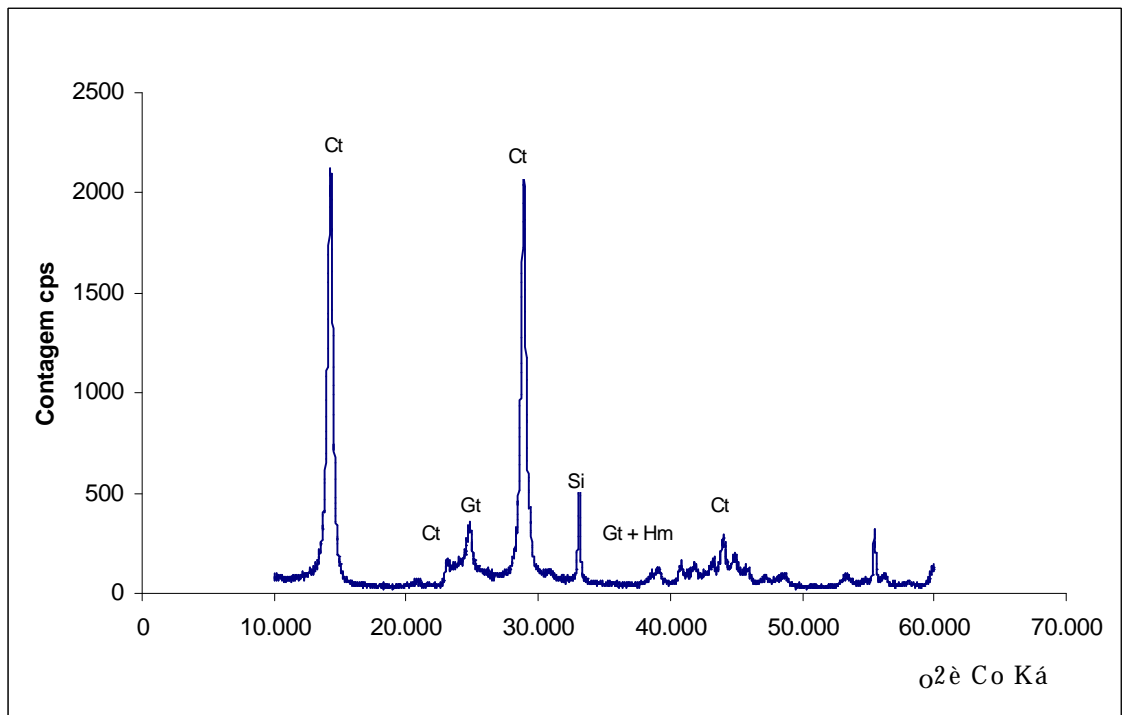
Para quantificar a presença de óxidos de ferro foi feita a determinação do teor de Fe, utilizando-se o método da extração por ditionito (Coffin, 1963), obtendo-se 13,3% de óxidos de Fe que foram alocados à goethita. É importante a determinação do teor dos óxidos de ferro por estes terem a capacidade de

retenção de metais pesados com elevada energia, mesmo em pequenas quantidades.

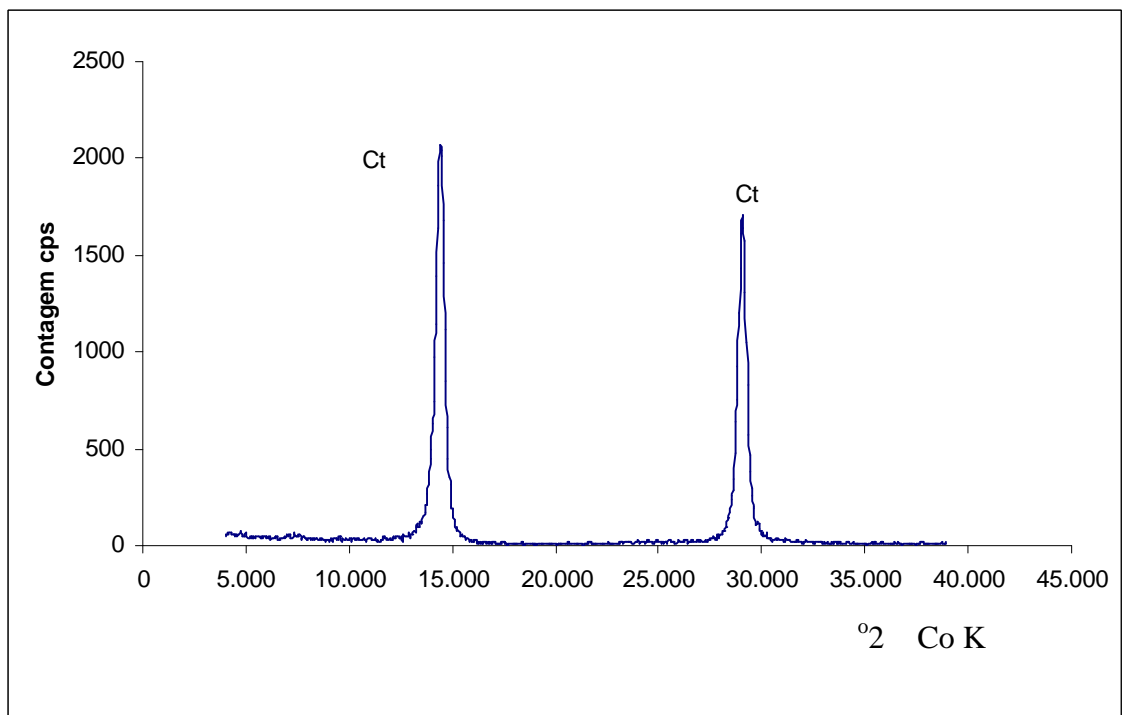
Este ensaio foi realizado no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku D-Max, com tubo de cobalto e monocromador de grafite curvo para obtenção da radiação Co-K $\alpha$ , operado com 40 kV e 30 mA.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3 – Difratoograma da fração argila. (a) Argila natural, lâmina escavada  
 (b) Argila natural, esfregaço e (c) Argila desferrificada

Foram determinadas as seguintes características químicas e físico-químicas do solo: pH, concentração trocável de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , e  $\text{Al}^{3+}$ , acidez total, CTC efetiva ( $\text{CTC}_{\text{ef}}$ ), CTC potencial ( $\text{CTC}_{\text{pot}}$ ); e teor de matéria orgânica (MO). Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6– Resultado das análises químicas e físico-químicas do solo

$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$	$\text{CTC}_{\text{ef}}$	$\text{CTC}_{\text{pot}}$	pH	MO
			cmol <sub>c</sub>	kg <sup>-1</sup>				dag kg <sup>-1</sup>
1,23	0,11	0,026	0,0	0,7	1,37	2,07	6,01	0,0

$\text{CTC}_{\text{ef}}$ -Capacidade de Troca Catiônica Efetiva no pH do solo;  $\text{CTC}_{\text{pot}}$ -Capacidade de Troca Catiônica em pH 7

### 3.1.2 Solução contaminante

Na tentativa de reproduzir uma solução com composição semelhante à do percolado que se esperaria ser produzido no campo, coletaram-se amostras superficiais de efluentes na área do antigo lixão do Município de Visconde de Rio Branco, MG. Os efluentes, entretanto, apresentavam-se bastante diluídos em razão do lençol d'água encontrar-se muito próximo à superfície.

As amostras dos efluentes foram digeridas com uma solução nítrico-perclórico para a determinação das concentrações de alguns metais pesados utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica. Na Tabela 3.7, apresentam-se os resultados das análises físicas, químicas e bioquímicas realizadas nos efluentes coletados.

Utilizou-se uma solução contaminante produzida artificialmente (chorume ou percolado sintético), composta por seis metais pesados. A solução foi preparada com a adição de nitratos de manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e crômio, por serem esses metais comumente encontrados em chorume produzido em aterros sanitários urbanos.

O pH e as concentrações dos metais pesados no percolado, apresentados na Tabela 3.8, estão dentro das faixas citadas na literatura para diversos percolados de aterros sanitários do Brasil (Oliveira & Jucá, 1999; Barbosa & Otero, 1999).

Tabela 3.7 - Percolado do Lixão do Município de Visconde do Rio Branco

<b>Determinações</b> <b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valores</b>
pH <i>in natura</i>	6,1
N amoniacal (Total)	655,5
Alcalinidade total*	1680,8
DBO	517,3
DQO	1475,6
Ni	0,0
Cd	0,16
Cu	0,5
Zn	6,2
Pb	0,16
Mn	3,6
Cr	0,07
Mg	215,1
Fe	120,0
Ca	521,6

\* mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>

Tabela 3.8 - Solução contaminante

<b>Determinações</b>	<b>Valores</b>
pH	5,2
Cr <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,7
Cd <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1,6
Pb <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1,6
Cu <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	5,0
Mn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	36,0
Zn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	62,0

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Ensaio em coluna**

Para avaliar o comportamento da condutividade hidráulica do solo compactado percolado pela solução contaminante de metais pesados e determinar parâmetros de transporte destes metais, foram planejados, inicialmente, os ensaios dividindo-se a avaliação em dois grupos (denominados Grupos I e II) de colunas. A saturação das amostras dessas colunas foi realizada com água destilada, antes da percolação com a solução contaminante. Para se estudar a influência dessa percolação inicial de água destilada nos resultados dos ensaios, foi realizado um terceiro grupo de ensaios, denominado Grupo III, no qual, duas amostras foram percoladas somente com água de chuva e uma com água destilada.

#### **3.2.1.1 Equipamento**

O equipamento, construído no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da UFV, para realizar os ensaios em coluna é semelhante ao de uma câmara triaxial, conforme mostrado na Figura 3.4. 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 o 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 de 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 possui 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 3.5, 3.6 e 3.7 estão apresentados detalhes do permeâmetro e do frasco. O equipamento possui, ainda, uma entrada para aplicação de tensão de confinamento, permitindo a reprodução de tensões horizontais de campo. Esta tensão é aplicada por meio

de uma interface ar-água, mostrada na Figura 3.8, que recebe a pressão de ar comprimido e transmite pressão de confinamento hidrostática para as câmaras de dois permeômetros, simultaneamente.

O frasco de Mariotte foi vedado por uma rolha de borracha perfurada ao centro por onde passa um tubo que foi colocado com a sua extremidade inferior a 5 cm do fundo do frasco (Figura 3.7). 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 de cada permeômetro, cada um alimentando uma coluna de solo, foram colocados em duas prateleiras com alturas diferentes, para permitir gradientes hidráulicos distintos.

A coleta dos efluentes de cada coluna foi feita utilizando-se uma bureta de 50 mL (quatro buretas por permeômetro) que foram fixadas ao pedestal que sustenta o equipamento (Figura 3.9). Cada saída está conectada a uma mangueira de diâmetro 0,4 cm, que foi colocada dentro da bureta.

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.

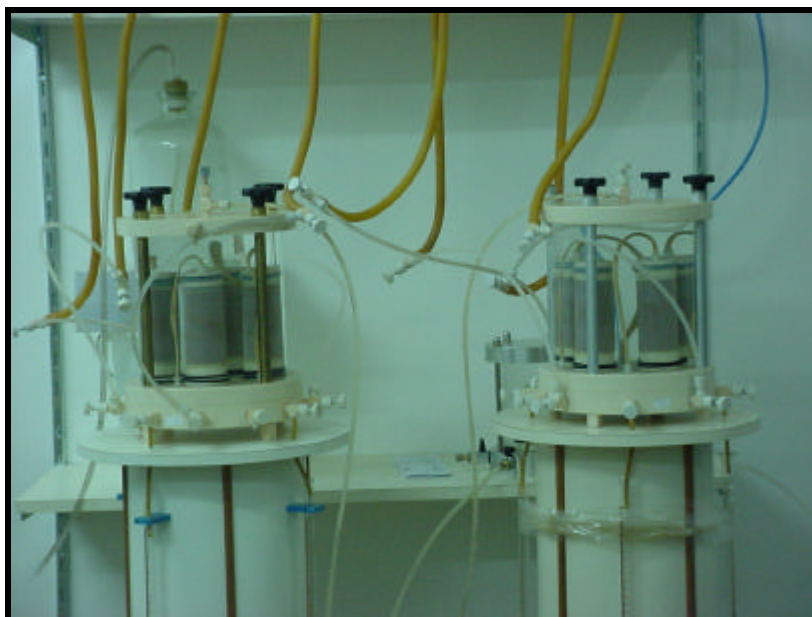


Figura 3.4 – Permeômetros construídos no Laboratório de Geotecnia-DEC/UFV

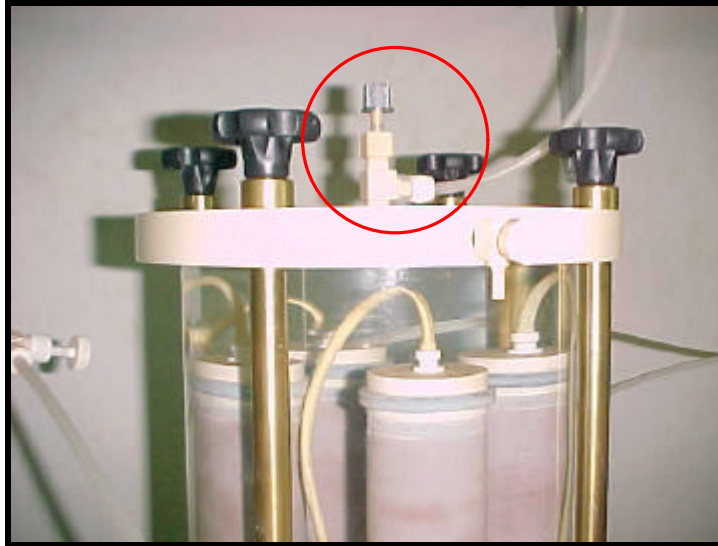


Figura 3.5 – Detalhe da entrada para aplicação de tensão de confinamento

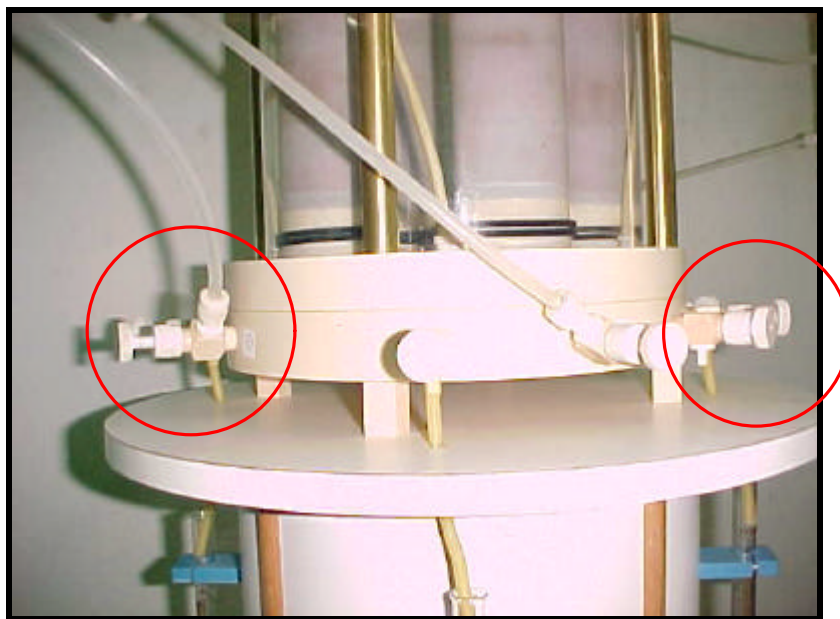


Figura 3.6 - Detalhes da entrada e saída do fluido



Figura 3.7 – Frasco de Mariotte

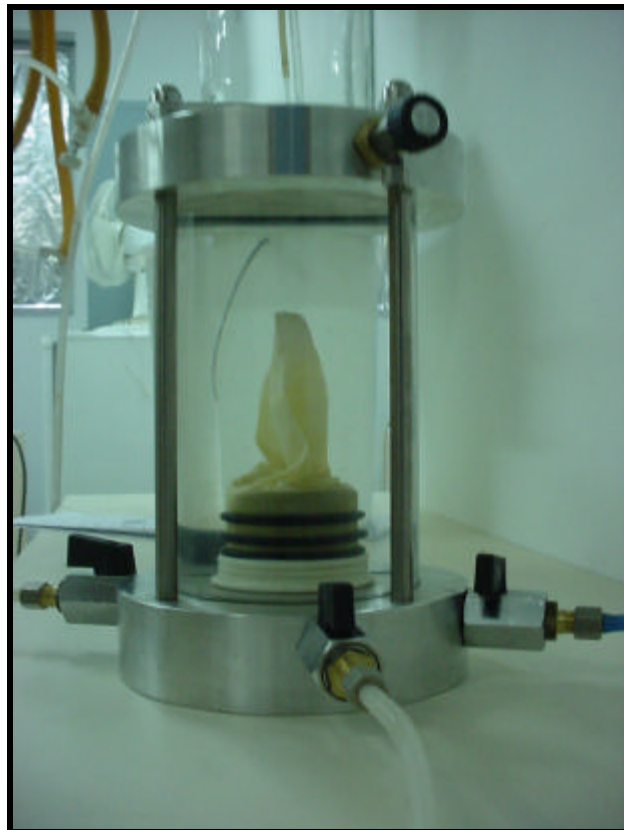


Figura 3.8 – Interface ar-água para aplicação de tensão de confinamento.



Figura 3.9 – Suporte para o equipamento com as buretas acopladas

### 3.2.1.2 Procedimento

A montagem deste ensaio foi semelhante a do ensaio de permeabilidade em equipamento triaxial. Os quatro corpos de prova foram colocados na câmara, de acrílico, contendo pedras porosas saturadas na sua base e no topo. Em seguida, cada corpo de prova foi recoberto por duas membranas de látex, fixadas à amostra por dois anéis de vedação na base e dois no *top cap*.

Durante a montagem do ensaio permitiu-se à circulação de água pelas mangueiras, para saturá-las. A câmara foi, então, fechada e preenchida com água desaerada 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 10m de altura de resíduos sobre ela.

Os valores de gradiente hidráulico foram iguais a  $7,3 \text{ cm cm}^{-1}$  e  $13,4 \text{ cm cm}^{-1}$ .

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 a constância da vazão. 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 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 ( $L^3T^{-1}$ ); k é a condutividade hidráulica ( $LT^{-1}$ ); i é o gradiente hidráulico ( $LL^{-1}$ ); 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, em média, uma vez por dia.

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 destilada. 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 quantificação da concentração dos metais (Mn, Zn, Cd, 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 Geotecnia Ambiental do DEC/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 observação da dessorção dos metais.

Os parâmetros de transporte, fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica dos metais foram determinados com base no Método da Massa

Acumulada descrito no Capítulo 2. Os resultados destas análises estão apresentados no Capítulo 4.

### **3.2.2 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 e mesma solução variando-se o tempo de ensaio.

A proporção solo:solução adotada foi de 1:25.

A solução utilizada foi a mesma solução utilizada no ensaio em coluna (solução multiespécie de Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr).

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 1 g de solo seco, corrigida em função da umidade higroscópica das amostras, e o volume da solução de 25 mL.

Os tempo de agitação adotados foram de 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Foram realizados 7 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. As amostras de solo-solução foram preparadas e colocadas para agitar no agitador. O agitador é constituído de garras, sendo 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 100 oscilações/min e temperatura média de 20°C.

Decorrido o tempo pré-determinado para a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, numa centrífuga com capacidade para 8 tubos. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro rápido e recolhido em frasco plástico (pote de filme) sendo armazenado em geladeira até a leitura dos metais por espectrofotometria de absorção atômica.

Nas Figuras 3.10 a 3.13 estão mostrados alguns detalhes dos equipamentos e das amostras utilizados neste ensaio.



Figura 3.10 – Mesa agitadora orbital



Figura 3.11 – Centrífuga



Figura 3.12 – Detalhe da centrífuga



Figura 3.13 – Amostras antes (à esquerda) e após a centrifugação (à direita)

### 3.2.3 Análises

Para avaliar a retenção dos metais pesados no solo e a variação da condutividade hidráulica com a percolação da solução contaminante, foram realizadas análises químicas, física e micromorfológicas nas amostras, ao final dos ensaios, sendo determinados:

1 – Para as amostras do Grupo I:

- condutividade hidráulica com água destilada;
- condutividade hidráulica com solução contaminante;
- concentração de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) no lixiviado;
- pH nos efluentes;
- condutividade elétrica nos efluentes;
- razão de adsorção de Na ( $\text{RAS}$  em  $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$ )<sup>1/2</sup>, nos efluentes;

$$\text{RAS} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \text{ onde:}$$

$[\text{Na}^+]$  é a concentração de sódio em  $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$

$[\text{Ca}^{2+}]$  é a concentração de cálcio em  $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$

$[\text{Mg}^{2+}]$  é a concentração de magnésio em  $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$

- fator de retardamento ( $R_d$ ) dos metais;
- coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D_h$ ) dos metais;
- extração seqüencial;
- argila dispersa em água;
- microfotografia.

2 – Para as amostras do Grupo II:

- condutividade hidráulica com água destilada;
- condutividade hidráulica com solução contaminante;

3 – Para as amostras do Grupo III:

- condutividade hidráulica com água destilada em uma amostra;
- condutividade hidráulica com água de chuva em duas amostras;
- concentrações de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) nos lixiviados;

Os ensaios em coluna foram conduzidos no Laboratório de Geotecnia Ambiental do DEC/UFV, em sala com temperatura controlada.

### 3.2.3.1 Análises químicas

Após o encerramento dos ensaios em coluna, foram coletadas 3 amostras de água destilada de cada permeâmetro (água utilizada para aplicação da tensão de confinamento) para quantificação das concentrações dos seis metais pesados (Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr). Não foram detectadas diferenças entre as amostras indicando não ter ocorrido migração do contaminante para a água da câmara.

As amostras foram retiradas cuidadosamente da câmara, e os CP01 (ensaio de referência ou *branco*), CP03, CP05 e CP07 foram fatiados em 5 camadas de, aproximadamente, 2cm cada uma. Cada camada foi acondicionada em saco plástico para evitar perda de água, e conservada em câmara úmida por, no máximo, 24h para início da extração seqüencial dos seis metais pesados. Foi utilizada a extração seqüencial para determinar as especiações de cada metal pesado nas amostras compactadas.

No método de extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, cujo poder de extração aumenta a cada etapa. O extrator atua modificando a interação do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente (Egreja Filho, 2000). O emprego deste método teve por objetivo determinar a especiação dos metais nas amostras CP01, CP03, CP05 e CP07. Para fazer as extrações, foi necessário conhecer o teor de água presente inicialmente no solo após a realização do ensaio em coluna. Três pequenas porções de solo de cada camada fatiada da amostra foram levadas à estufa, para secagem, sob temperatura de 110° C, durante 24 horas, e quantificação do teor de umidade.

A extração foi realizada em 4 etapas:

1<sup>a</sup> extração - diluição das amostras do solo em água destilada, para determinação dos metais solúveis na solução do solo;

2<sup>a</sup> extração - em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,1 mol L<sup>-1</sup>, para se quantificar os metais trocáveis (fracamente adsorvidos);

3<sup>a</sup> extração - em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,167 mol L<sup>-1</sup>, NaF 0,03 mol L<sup>-1</sup>, EDTA 0,0083 mol L<sup>-1</sup>, para se quantificar os metais adsorvidos especificamente (fortemente adsorvidos); e

4<sup>a</sup> extração - digestão nítrico-perclórico, para se quantificar os metais na fração residual.

A terceira extração foi definida por Egreja Filho (2000), em diversos trabalhos que descrevem o fenômeno de adsorção específica de metais pesados no solo, como um processo que envolve a substituição de ligantes, na superfície e formação de complexos mono e binucleares. Assim, esse autor propôs a utilização do fosfato e do fluoreto, que são ânions mais adsorvidos nessas fases, como competidores pelos sítios de adsorção, de forma a liberar os metais da superfície, sem necessariamente dissolver o óxido. A utilização dos dois ânions foi feita visando-se cobrir maior faixa de sítios de adsorção e fases adsorventes possíveis. As concentrações utilizadas foram as mesmas, tendo em vista que as concentrações de metais adicionadas ao solo, neste trabalho, não ultrapassaram as utilizadas pelo autor citado. O EDTA foi adicionado para

garantir que o metal extraído fosse mantido em solução, evitando-se que fosse precipitado ou reabsorvido em outra fase. Sua concentração foi baixa, tendo em vista que é um reagente de pouca seletividade, evitando assim que extraísse metais de outras fases. Acredita-se, que as concentrações dos possíveis precipitados de metais sejam determinadas, também, nesta extração, por ter a solução baixo pH (aproximadamente 3,5).

De cada camada, previamente homogeneizada, foram retiradas três porções de solo que foram colocadas em tubos de centrífuga. Água destilada foi adicionada ao solo a uma proporção de 1:2, equivalente à massa seca do solo seco, em gramas, para duas vezes o volume da solução, em mililitros. Os tubos foram selados e agitados por 16 horas em agitador vertical, a 50 rpm. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. A suspensão, após ser submetida à centrifugação, foi filtrada em papel filtro rápido, recolhido em frasco de plástico e mantida sob refrigeração, para posterior quantificação das concentrações dos metais, utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações dos metais, em cada camada, foram definidas como a média das três repetições.

Posteriormente, em cada tubo de solo centrifugado, foi acrescentada uma solução de  $\text{CaCl}_2$ , usando-se a mesma proporção da etapa anterior. Seguindo o mesmo procedimento, as amostras foram agitadas e centrifugadas, sendo a suspensão resultante filtrada e conservada em frascos plásticos, mantidos sob refrigeração até a realização das análises químicas. Após essa extração, as amostras foram retiradas dos tubos e parte delas foi utilizada para determinação do teor de água. Os valores de teor de água obtidos após a 2ª extração foram utilizados nos cálculos das 2ª e 3ª extrações, supondo-se ser o mesmo valor nas duas etapas. A outra parte foi utilizada para a execução da terceira etapa da marcha seqüencial da extração. Para a realização desta extração, foram necessários 5g de solo seco. Porém, a extração foi realizada com o solo no teor de água presente na amostra após a 2ª extração, calculando-se quanto de solo úmido era necessário para se obter 5g de solo seco. A cada 5g de solo seco, foram acrescentados 50 mL da solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$ . A seqüência do ensaio foi semelhante a das extrações anteriores.

Na quarta extração, foi realizada a digestão nítrico-perclórico das amostras. Para esta digestão, foi necessário que o solo estivesse apenas com a umidade residual. Portanto, as amostras da terceira extração foram retiradas dos tubos e colocadas para secarem ao ar. Após a secagem, foram pesados 1g do solo e adicionados 10 mL dos ácidos nítrico e perclórico (HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>) na proporção 1:3. Os recipientes foram levados à chapa quente para aquecimento até evaporação completa. Retiraram-se as amostras da chapa para esfriá-las. Adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (HCl) em cada amostra e novamente os recipientes foram mantidos em aquecimento na chapa, até que a solução se tornasse límpida. O ácido clorídrico tem a função de “lavar” as paredes do recipiente, garantindo que não ficaram metais retidos nestas. Após o esfriamento das amostras, a suspensão foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água destilada e, após decantação do solo, foi feita a retirada da solução sobrenadante, que foi levada para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Na primeira extração as concentrações dos metais (mgL<sup>-1</sup>) foram determinadas utilizando-se a Equação 3.3:

$$c' = c_m \left( \frac{V_{\text{sol}} + V_w}{V_w} \right) \quad (3.3)$$

em que  $\left( \frac{V_{\text{sol}} + V_w}{V_w} \right)$  é o fator de diluição,  $c_m$  é a concentração medida;  $v_{\text{sol}}$  é o volume da solução extratora adicionado ao tubo de centrífuga; e  $v_w$  é o volume de água presente na porção do solo centrifugado. Na Equação 3.1, supõe-se que as densidades da solução extratora e da água são iguais.

Nas 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> extrações, o cálculo das concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) é obtido por:

$$c' = c_m \left( \frac{V_{\text{sol}} + V_w}{m_{\text{TFSA}}} \right) \quad (3.4)$$

em que

- $c_m$  é a concentração medida, em mg L<sup>-1</sup>,
- $(V_{\text{sol}} + V_w)$  é o volume de solução adicionada mais volume presente no solo, em litros;

-  $m_{TFSA}$  é a massa seca de solo utilizada, em quilos.

Para cada corpo de prova ensaiado, foram obtidos os perfis de concentração vs. profundidade da amostra, em cada extração. Desta forma, foi possível determinar as diferentes formas de adsorção dos metais e quantificá-los nas amostras de solo após a realização do ensaio em coluna, tal como está apresentado no Capítulo 4.

Essa análise foi realizada, no Laboratório de Mineralogia do Solo do Departamento de Solos (UFV).

Foram, também, lidos os pH de todas as amostras após término do ensaio

### **3.2.3.2 Análise física**

Nos corpos de prova CP02, CP04, CP06 (*branco*) e CP08, foram determinadas as porcentagens de argila dispersa em água. As amostras foram partidas ao meio, ficando cada parte com, aproximadamente, 5 cm de altura. Uma dessas partes foi usada para análises de argila dispersa em água (5 cm da parte superior da amostra) e a outra parte, para análises micromorfológicas.

Foram utilizados 10g de TFSE (terra fina seca em estufa), pesados em béquer de 250 mL; acrescentando-se 200 mL de água deionizada em cada amostra, agitando-se a suspensão com um bastão de vidro e deixando o recipiente em repouso, por um dia.

Nessa análise, foram utilizados dois tipos de dispersão mecânica: lenta e rápida, para possibilitar uma avaliação da influência do tipo de dispersão nos resultados, tendo em vista que alguns autores comentam que, com a dispersão lenta, pode-se proporcionar a dispersão da argila durante a agitação da suspensão. Na agitação lenta, as amostras foram agitadas durante 16 horas, a 50 rpm, e na agitação rápida, durante 15 minutos, a 12000 rpm. As suspensões foram passadas para proveta de 500 mL, completando-se o volume com água destilada. Determinou-se a temperatura da suspensão e calculou-se o tempo de sedimentação do silte nos 5 cm superiores da proveta. As amostras foram agitadas e deixadas em repouso. Decorrido o tempo calculado, introduziu-se uma pipeta aferida de 25mL até a profundidade de 5cm e coletou-se a suspensão (argila). Transferiu-se para um béquer de 50mL, previamente

tarado, e levou-se a estufa a 105°C, por 48 horas. A proporção de argila dispersa em água ( $X_{ADA}$ ) em  $\text{kg kg}^{-1}$  pode ser calculada utilizando-se a equação:

$$X_{ADA} = \frac{m_{ADA} v_T f}{V_C m_{TFSA}} \quad 3.5$$

em que,

- $m_{ADA}$  é a massa de argila dispersa em água;
- $v_T$  é o volume total da proveta;
- $V_C$  é o volume coletado;
- $m_{TFSA}$  é a massa de TFSA;
- $f$  é um fator de correção dos resultados de análises de solo feitas em TFSA para expressá-los em TFSE.

Essa análise foi realizada, no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Solos (UFV).

### 3.2.3.3 Análises micromorfológicas

Uma parte das amostras CP02, CP04, CP06, e CP08 (5 cm da parte inferior da amostra) foi utilizada para análise micromorfológica. As amostras foram secas em estufa a 60°C, por 48h. Após secagem, as amostras foram impregnadas com uma mistura de resina acrílica (60%) e estireno (40%) mais 5 mL de catalisador a cada 1000 mL da mistura. As amostras ficaram impregnadas em ambiente ventilado por 20 dias, para que a mistura penetrasse em todos os poros. Foram feitas lâminas delgadas para observação em microscópio eletrônico de varredura e microscópio ótico. As microfotografias e análises em EDS foram feitas no Laboratório de Microscopia (Microlab) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto. Foram realizadas também algumas microfotografias em amostras de aproximadamente  $1 \text{ cm}^3$  que foram retiradas cuidadosamente dos corpos-de-prova compactados, secas em estufa a 50°C e fixadas em stubs (pequenas bases) de alumínio com o auxílio de fita adesiva com dupla face. Elas receberam uma cobertura de aproximadamente 20 nm de uma liga ouro-paládio, utilizando-se um metalizador modelo FDU 010

(Balzers, Inc, USA) e observadas em um microscópio eletrônico de varredura VP 1430 (LEO Electron Microscopy, Oberkochen, Germany) operando a uma voltagem de 15 kV. Este procedimento foi realizado no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da UFV. Através das imagens obtidas no presente estudo foi possível observar mudanças na microestrutura.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual se está habitualmente acostumado.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e, também, provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e, assim, identificar, que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5  $\mu\text{m}$ ), possibilitando uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EDX com

o MEV pode ser de grande importância na caracterização de minerais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDX possibilita sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda possibilita o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, apresentam-se os resultados dos ensaios em coluna, equilíbrio em lote e das análises químicas, física e micromorfológicas.

### 4.1 Ensaio em coluna

#### 4.1.1 Amostras do Grupo I

##### 4.1.1.1 Percolação com água destilada

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

Nas Figuras 4.2a, 4.2b e 4.2c apresentam-se as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nos lixiviados das colunas de solo, ao se percolar água destilada.

As condutividades elétricas dos efluentes estão apresentadas na Figura 4.3 e, na Figura 4.4, apresentam-se os valores de pH medidos nos efluentes.

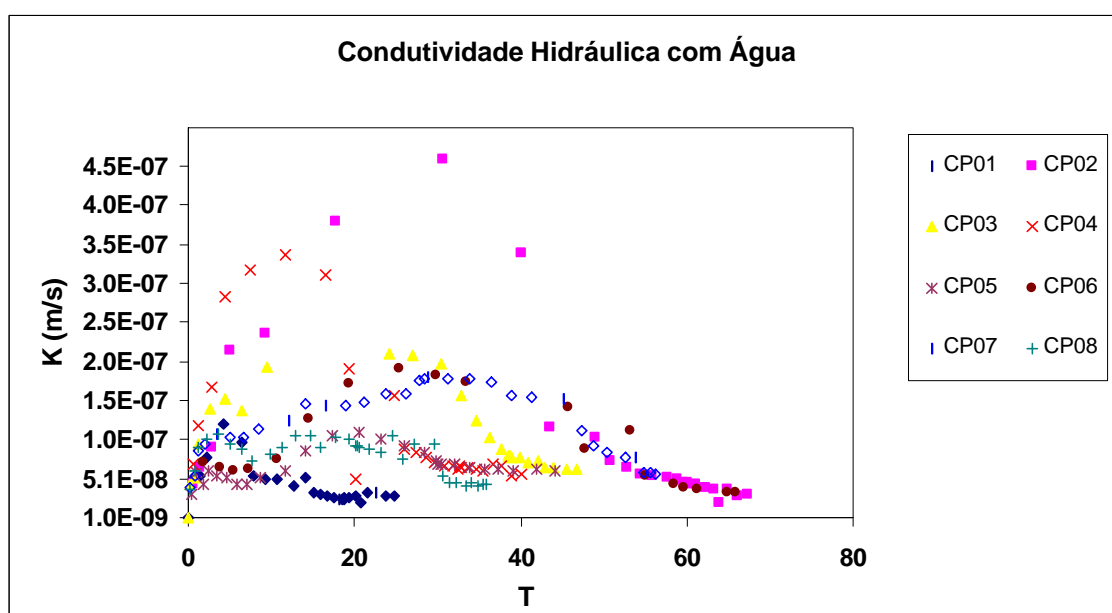
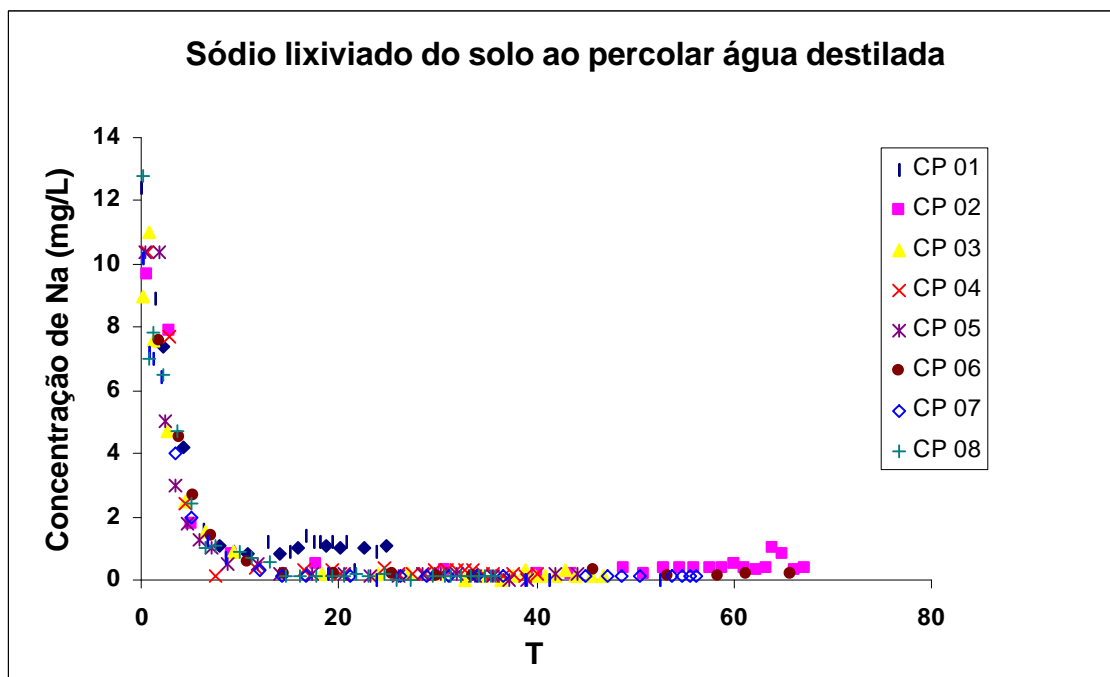
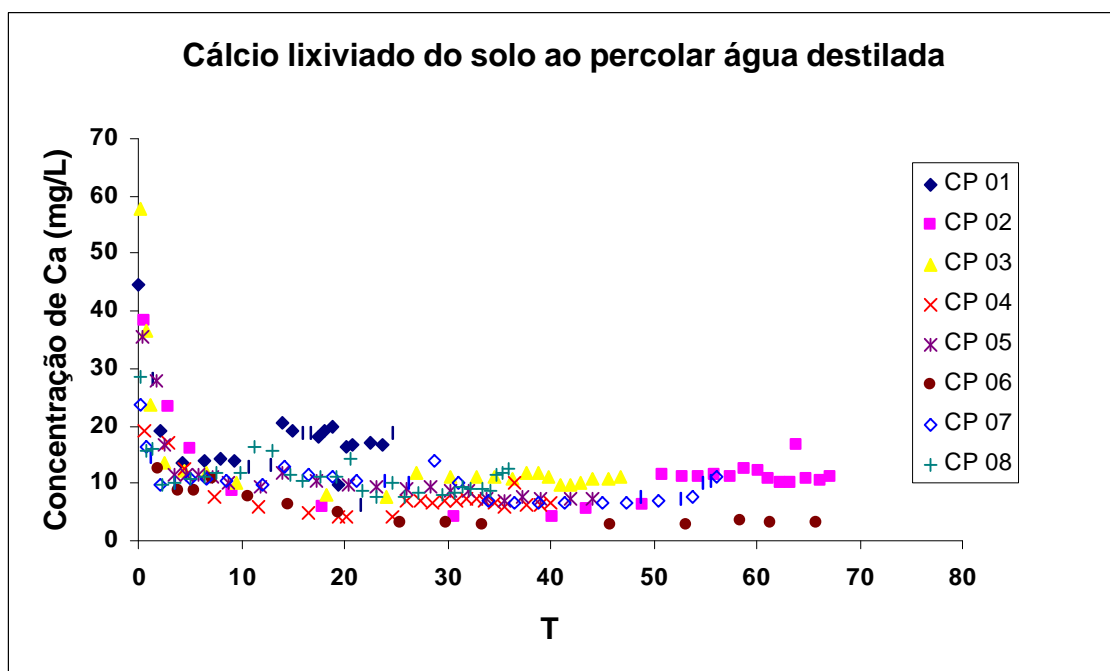


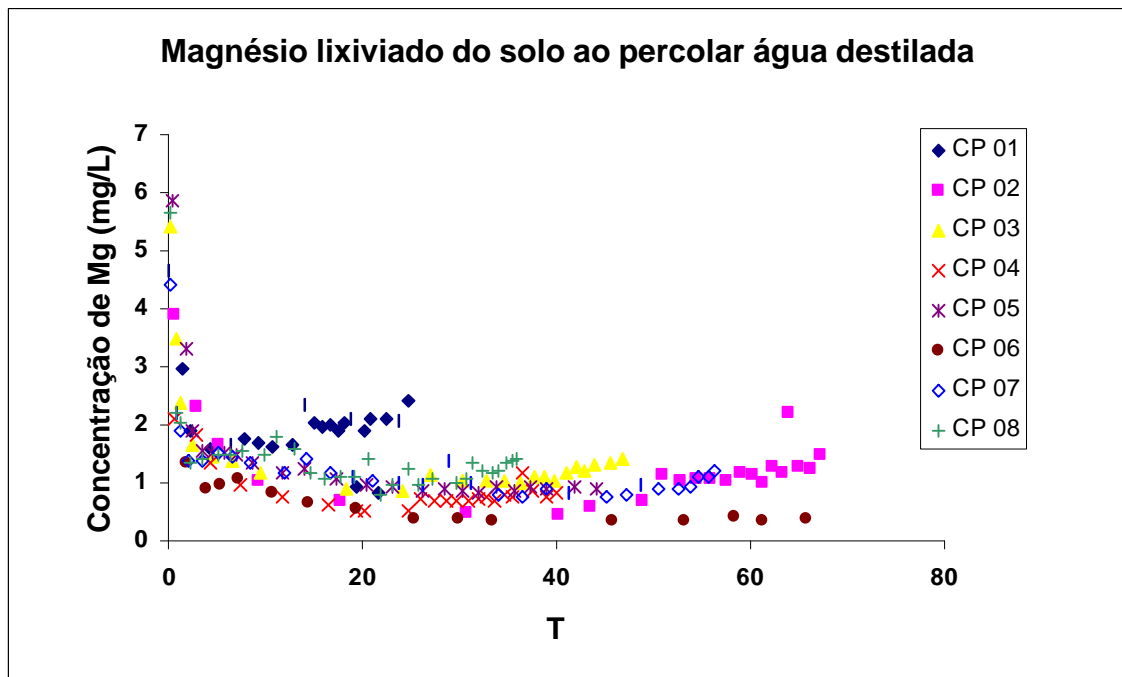
Figura 4.1 Condutividade hidráulica em amostras percoladas por água destilada



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 – Cátions presentes no efluente das colunas de solo percoladas por água destilada: (a) sódio, (b) cálcio, (c) magnésio

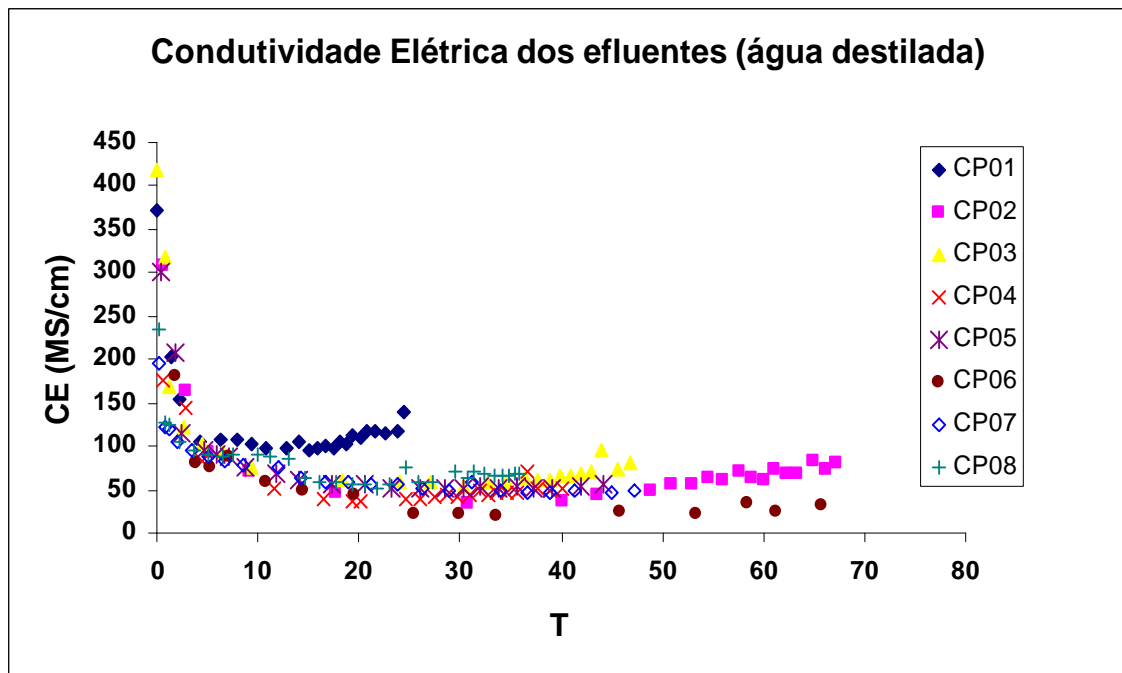


Figura 4.3 – Condutividade elétrica (CE) na solução efluente das colunas percoladas por água destilada

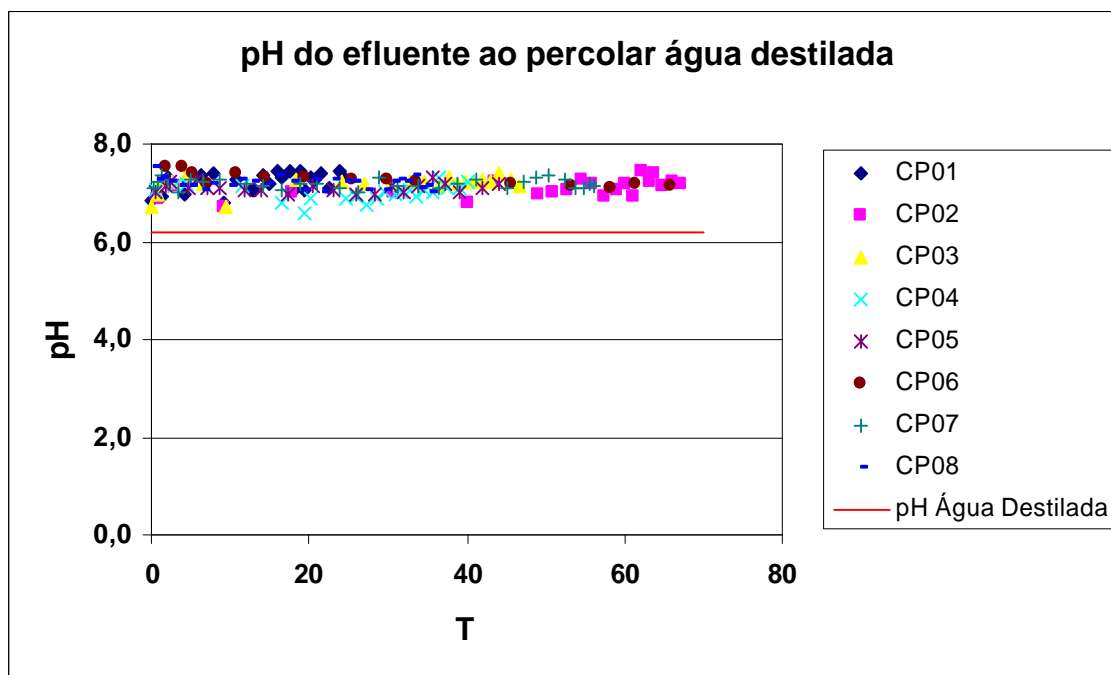


Figura 4.4 – Potencial hidrogeniônico na solução efluente das colunas percoladas por água destilada

Pode-se verificar uma variação significativa (até uma ordem de grandeza) da condutividade hidráulica, mostrada na Figura 4.1, com o número de volume de poros de água destilada, T, percolados. O aumento do valor deste parâmetro no início do ensaio pode estar associado ao aumento gradativo do grau de saturação das amostras, devido à expulsão de ar dos vazios.

No decorrer do ensaio, a água destilada, ao percolar o solo, proporcionou diminuição na concentração iônica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc.) da solução do solo (Figuras 4.2 (a), (b), (c)) e, por conseqüência, expansão da dupla camada difusa. Esta expansão pode ter concorrido para a dispersão coloidal, inclusive do material que atuava como agente cimentante de partículas primárias. A dispersão dos agentes cimentantes provocou ruptura, ainda que parcial, da estrutura do solo, afetando, predominantemente, a macroporosidade do meio. Como a condutividade hidráulica no solo está altamente correlacionada com a macroporosidade, a diminuição da macroporosidade fica evidente na redução proporcional da condutividade hidráulica.

Os valores de condutividade elétrica (Figura 4.3) foram mais elevados no início do ensaio, em que ocorreu a maior lixiviação de cátions de reação básica.

Os valores de pH das soluções efluentes apresentaram ligeira variação durante a saturação. O pH dos efluentes de todas as amostras foram mais elevados que o do afluente (pH=6,2) devido à lixiviação das bases  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvidos ao complexo de troca do solo e que, em solução aquosa, provocam aumento na concentração dos hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), aumentando o pH da solução efluente.

#### 4.1.1.2 Percolação com solução contaminante

As curvas de condutividade hidráulica com contaminante versus T, para cada corpo de prova, estão apresentadas na Figura 4.5.

Os CP01 e CP06, denominados ensaios *brancos*, foram apenas percolados com água destilada e servem como referência.

Nas Figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c, apresentam-se as curvas de concentração versus T dos cátions lixiviados do solo durante a percolação e, na Figura 4.6d os valores de RAS.

Os gráficos de condutividade elétrica e pH versus T nos efluentes coletados, estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.7 e 4.8.

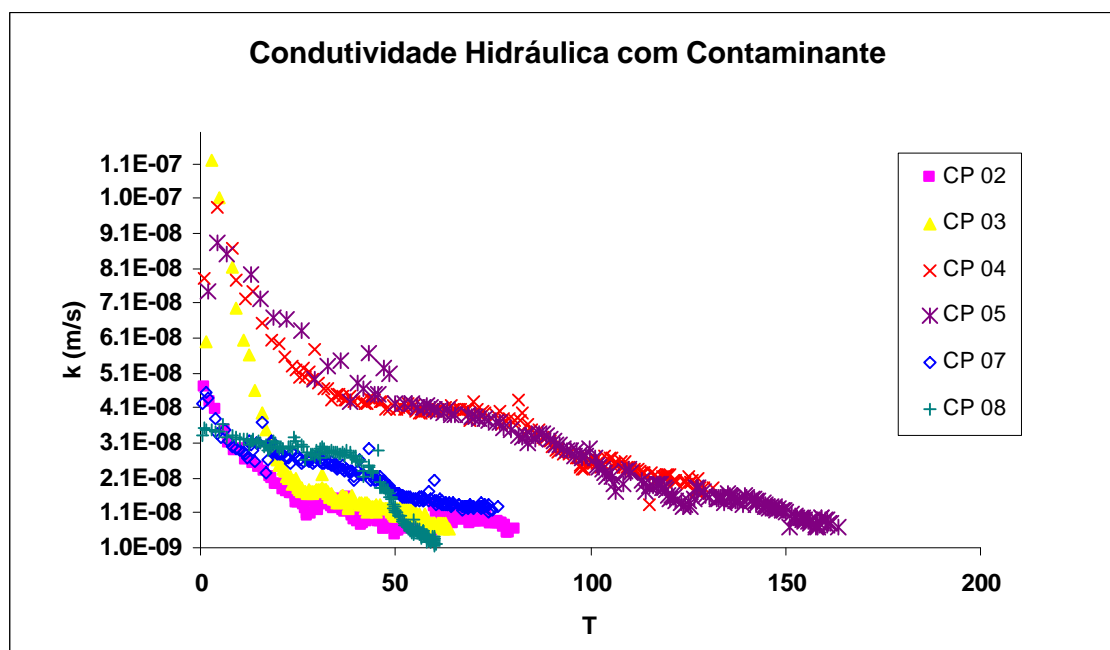
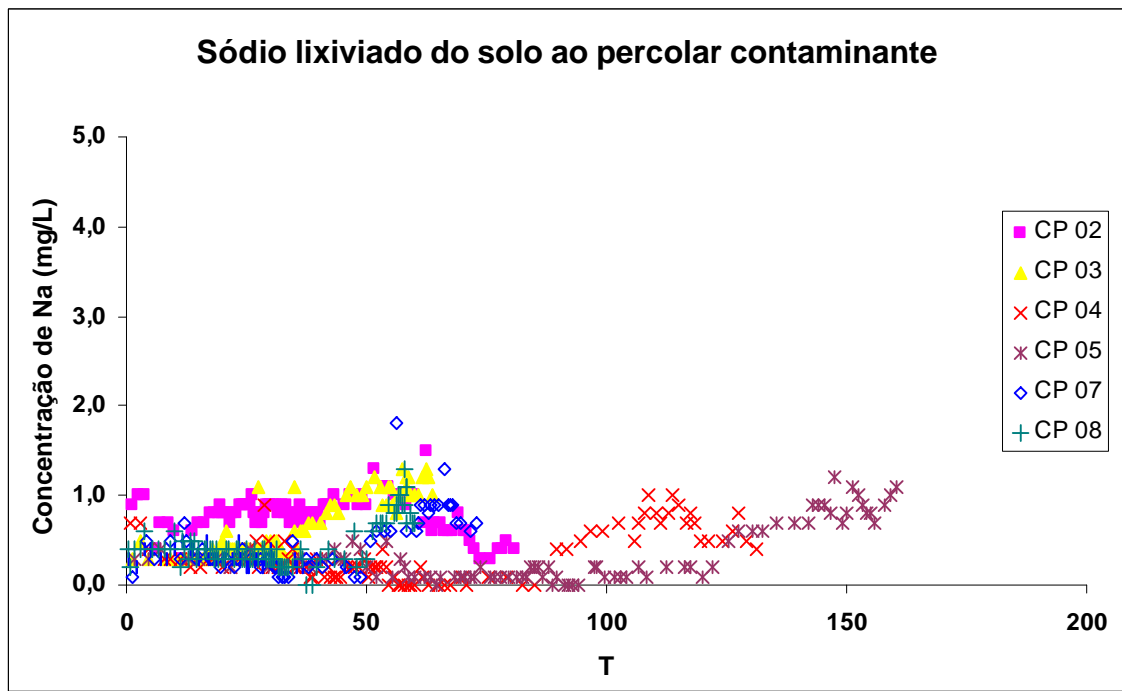
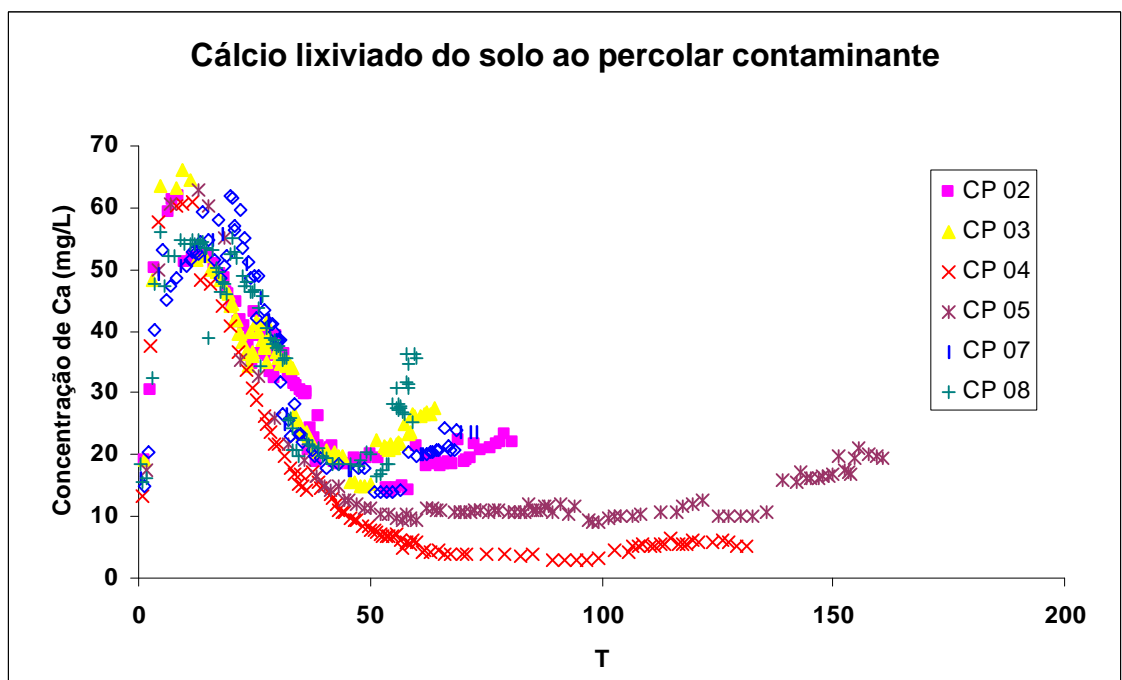


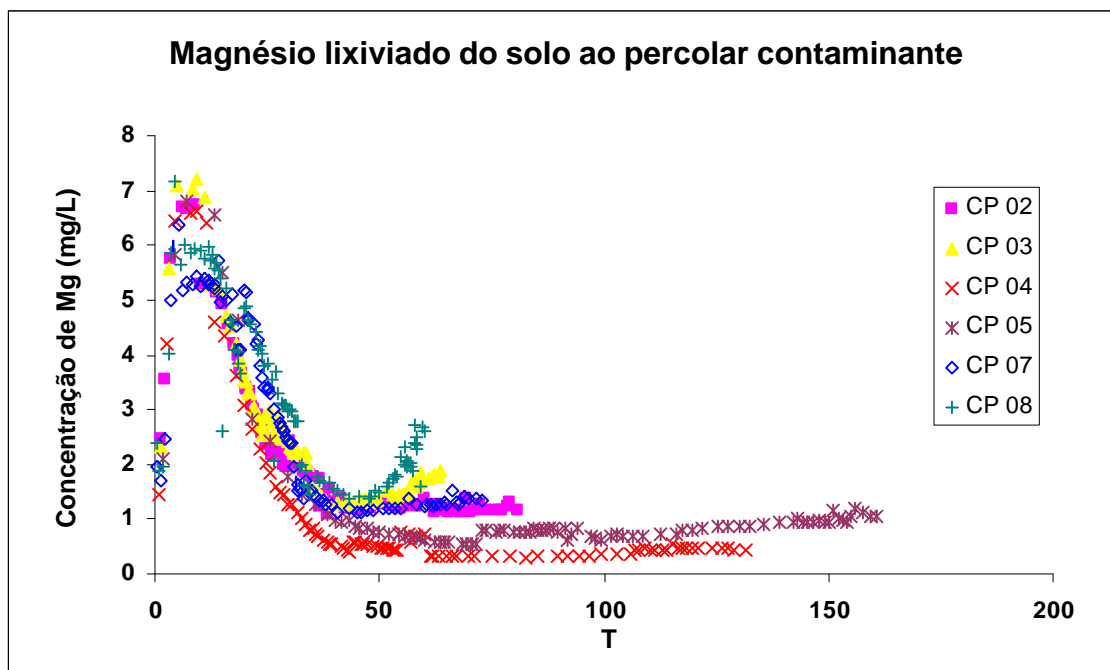
Figura 4.5 – Condutividade hidráulica em amostras de solo compactado percoladas por solução contaminante



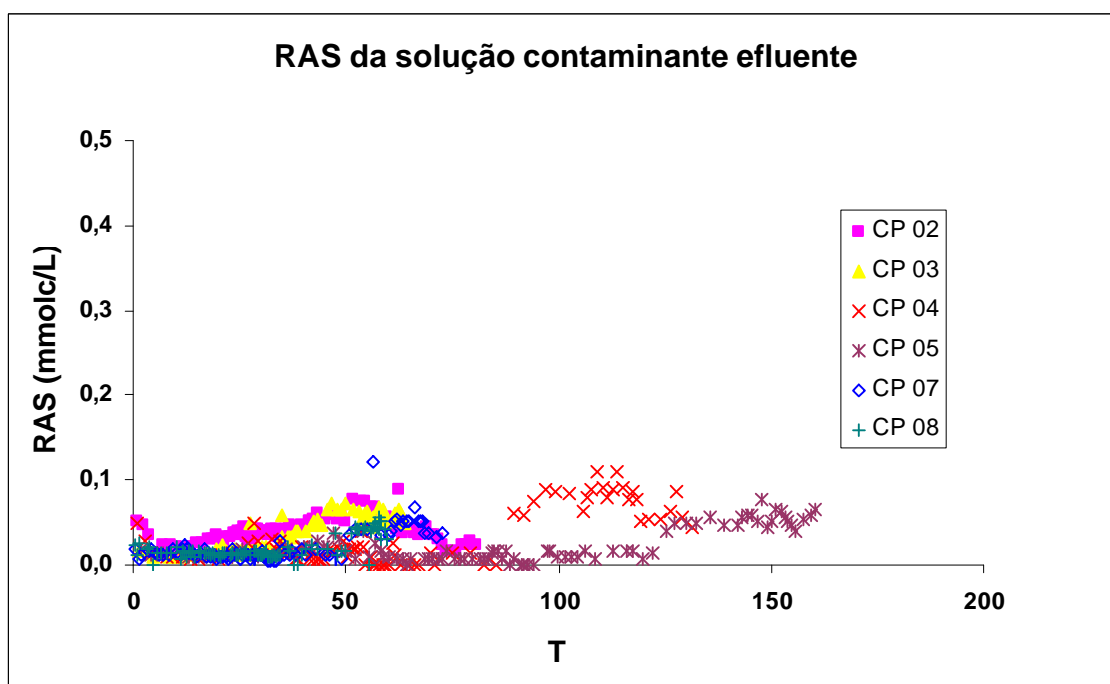
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 – Concentração de cátions no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo: a) sódio, b) cálcio, c) magnésio e (d) RAS da solução efluente

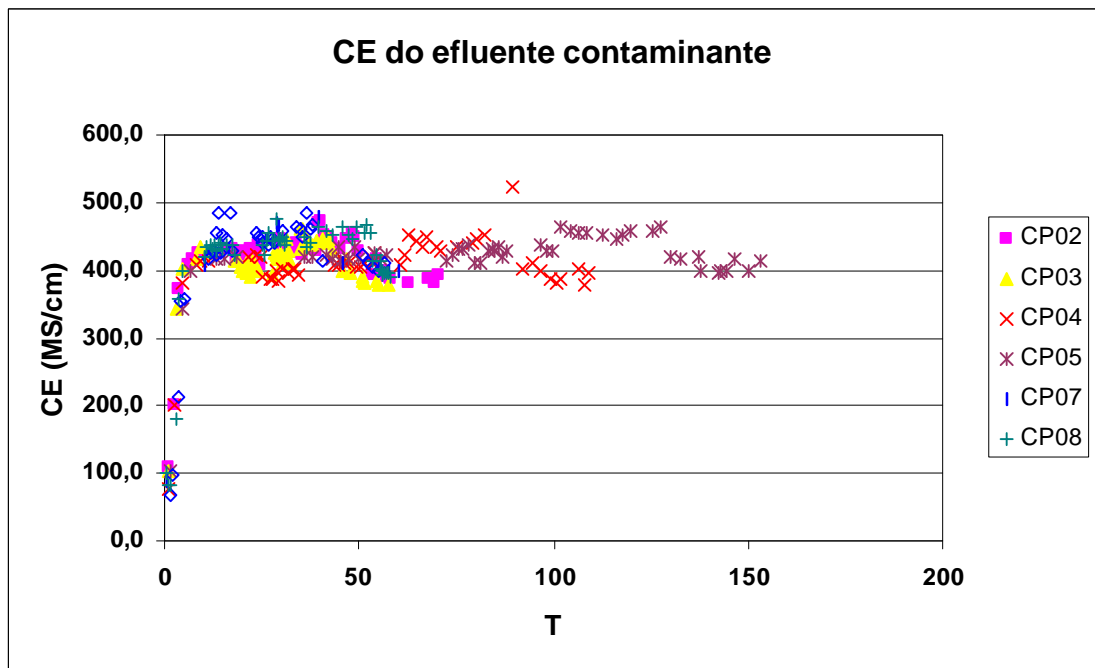


Figura 4.7 – Condutividade elétrica no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo

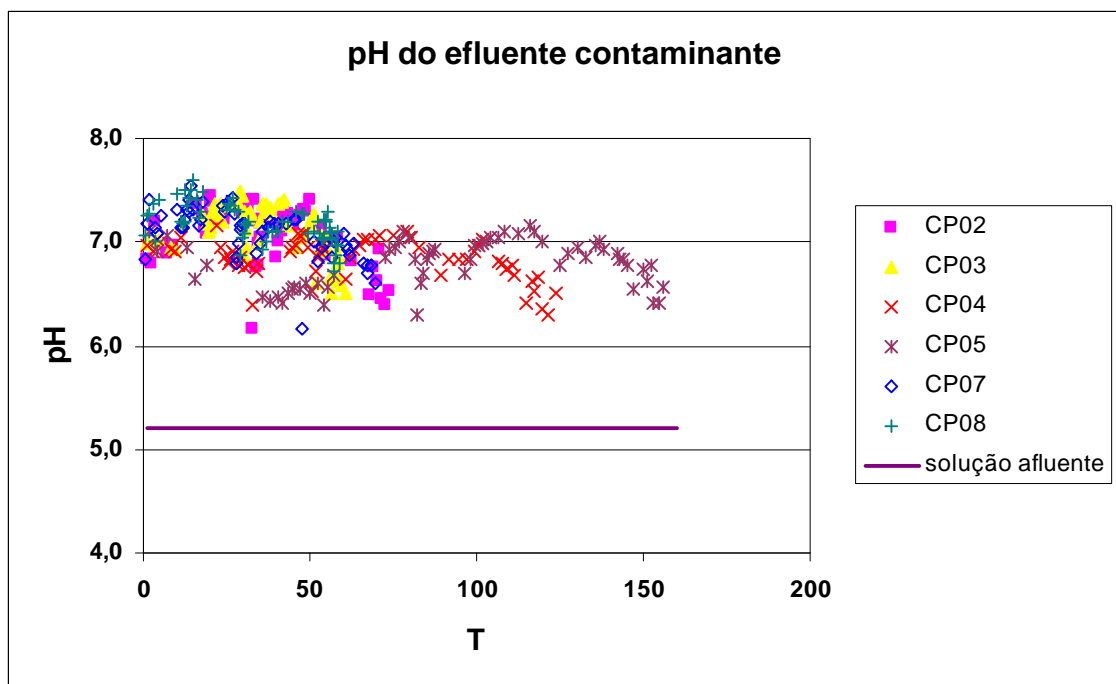


Figura 4.8 - pH no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante nas colunas de solo

Na Figura 4.5, pode-se observar uma diminuição significativa da condutividade hidráulica com a percolação da solução contaminante, em todas as amostras. Esta diminuição ocorreu de forma diferenciada nas amostras devido às diferentes estruturas formadas após a percolação inicial com água destilada (Figura 4.1). A grande diferença do número de volume de poros nas amostras percoladas com água destilada, influenciou diretamente no comportamento da condutividade hidráulica quando da percolação com a solução contaminante.

Nas amostras CP04 e CP05, a pequena diferença observada entre o número de volumes de poros escoados e a quantidade de cátions lixiviados nas duas amostras, quando percoladas por água destilada, conduziu a um comportamento semelhante da condutividade hidráulica nos dois casos, quando foi percolada a solução contaminante.

Em todas as amostras, a diminuição na condutividade hidráulica no decorrer do ensaio ocorreu porque os poros do solo são obstruídos por precipitados formados pelos metais pesados. Segundo Alloway (1995), a solubilidade do  $\text{Cr}^{3+}$  diminui para valores de pH acima de 4 e, em valores de pH acima de 5,5 ocorre precipitação completa do metal. Evidências de precipitação dos metais presentes na solução contaminante estão apresentadas nas curvas pH versus T, na Figura 4.8. Devido à sobreposição das curvas, optou-se apresentar, na Figura 4.9, uma comparação entre as curvas obtidas para os CP04 e CP05, para melhor visualização. Do mesmo modo que para todas as amostras ensaiadas, as curvas de condutividade hidráulica variaram da mesma forma como variou o pH.

Como mostrado na Figura 4.5, o CP04 apresentou valores de condutividade hidráulica menores do que os obtidos no CP05, de T=13 até, aproximadamente, T=50. Observa-se que, neste intervalo, o pH do efluente do CP04 foi maior que o do CP05, indicando maior precipitação no CP04. A partir daí, os valores de pH se aproximaram dos valores de condutividade hidráulica até T=104. A partir desse ponto, o pH no efluente do CP05 aumentou em relação ao obtido no efluente do CP04 e, conseqüentemente a condutividade hidráulica do CP05 diminui mais que a do CP04. Isso aconteceu em todas as amostras.

Dentre todas os corpos de prova, o CP08 foi o que apresentou maiores valores de pH no início do ensaio (máximo de 7,6), conforme mostrado na Figura 4.10, e menor valor final de condutividade hidráulica, conforme apresentado na Figura 4.5. Na curva da Figura 4.10, mostram-se maiores valores de pH no início do ensaio (até aproximadamente  $T=17$ ) seguido de pequeno decréscimo até  $T=38$ . A partir deste ponto, o pH aumentou, indicando aumento da precipitação dos metais e conseqüente diminuição na condutividade hidráulica. Além da precipitação dos metais pesados, ocorreu também, uma maior dispersão coloidal nas amostras com percolação de solução contaminante em relação as percoladas apenas por água destilada. Como exemplo são apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12, microfotografias das amostras CP06 (branco) e CP02, tiradas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Área circundada mostra feições típicas de argiluviação, que estão normalmente associadas a movimentos gravitacionais de argila dispersa no solo. A Figura 4.11b é um detalhe da área circundada da Figura 4.11a. Observa-se que esta amostra (CP02) apresenta massa de solo mais contínua que a amostra CP06, apresentada na Figura 4.12, indicando mais argila dispersa na amostra CP02. Desta forma, pode-se concluir que durante a percolação com solução contaminante ocorreu dispersão da argila, contribuindo para a diminuição da condutividade hidráulica.

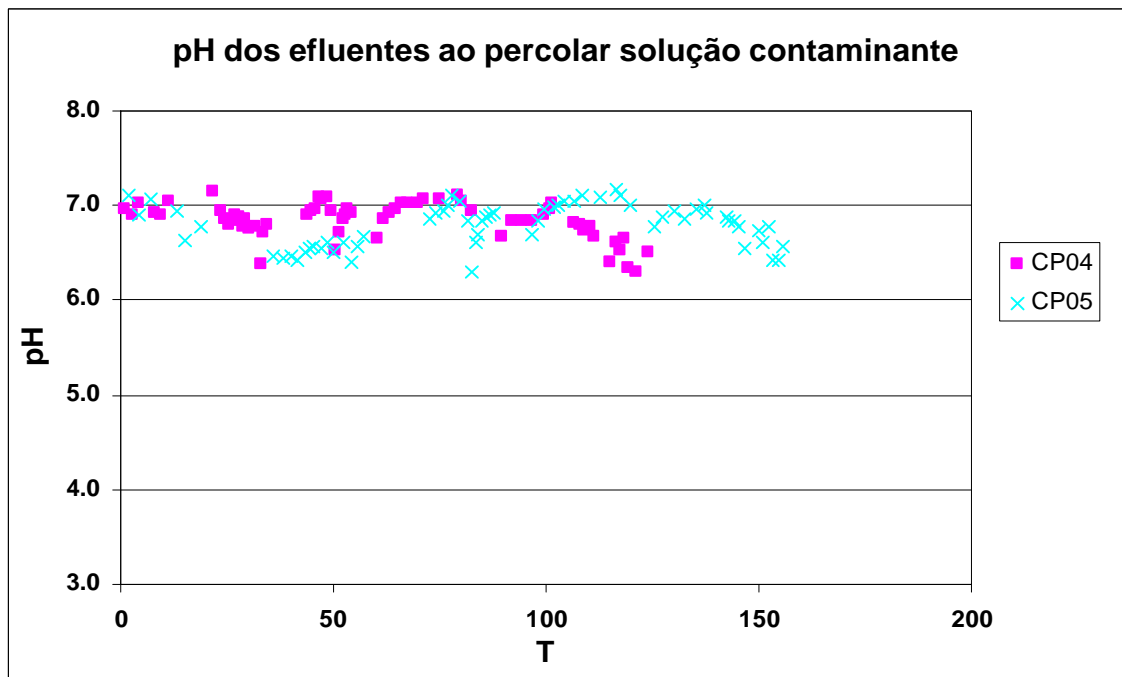


Figura 4.9 – Comparação entre os valores de pH nos efluentes coletados de CP04 e CP05, quando percoladas por solução contaminante

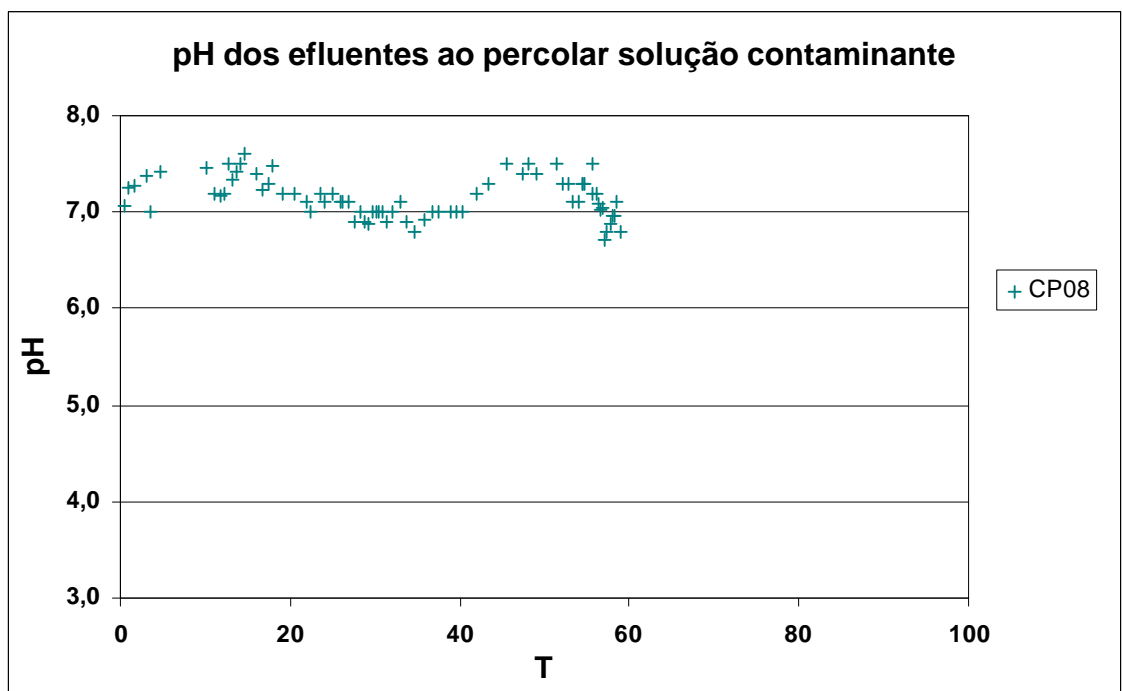
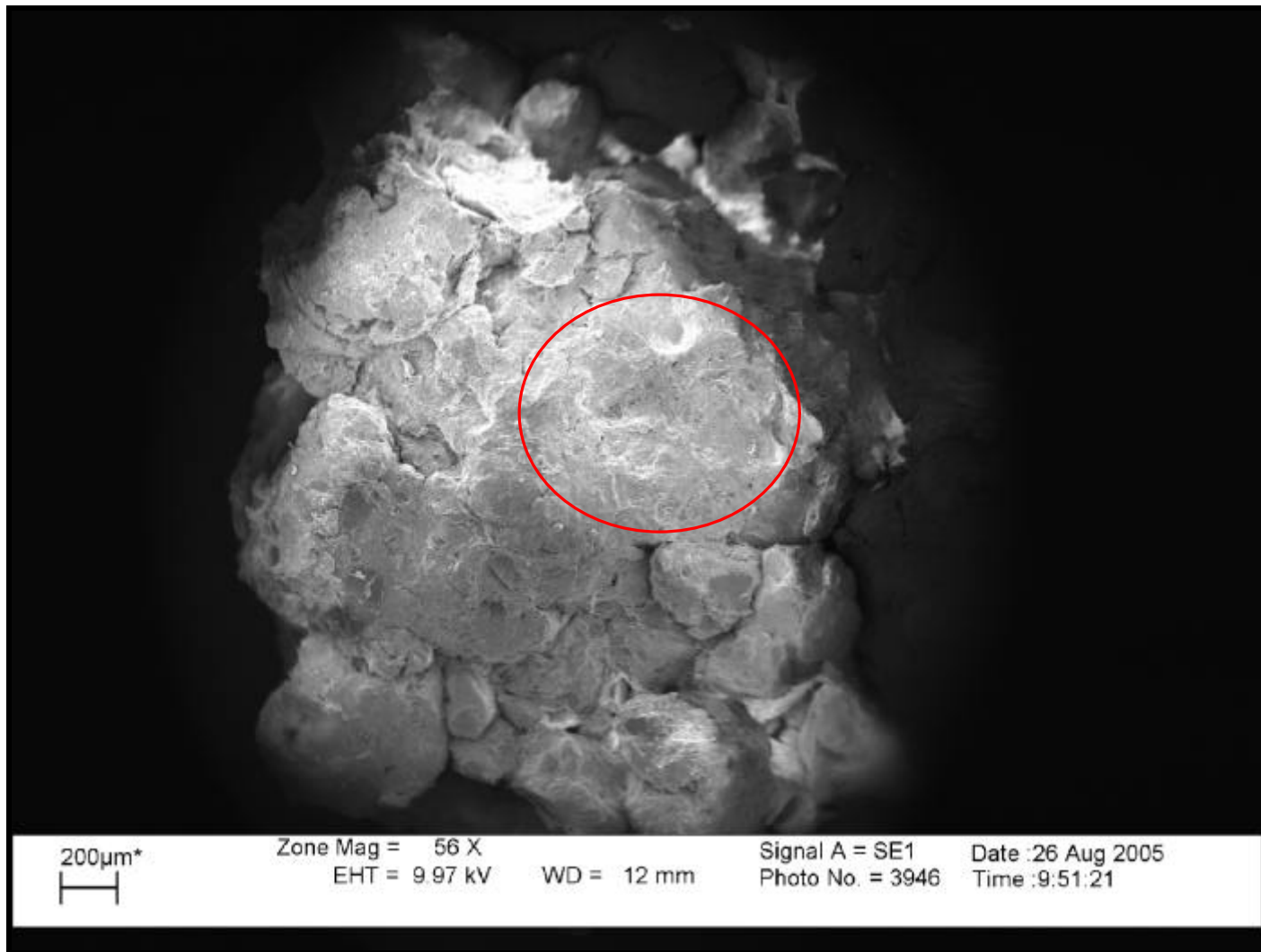


Figura 4.10 – Valores de pH nos efluentes coletados no CP08, obtidos com a percolação de solução contaminante



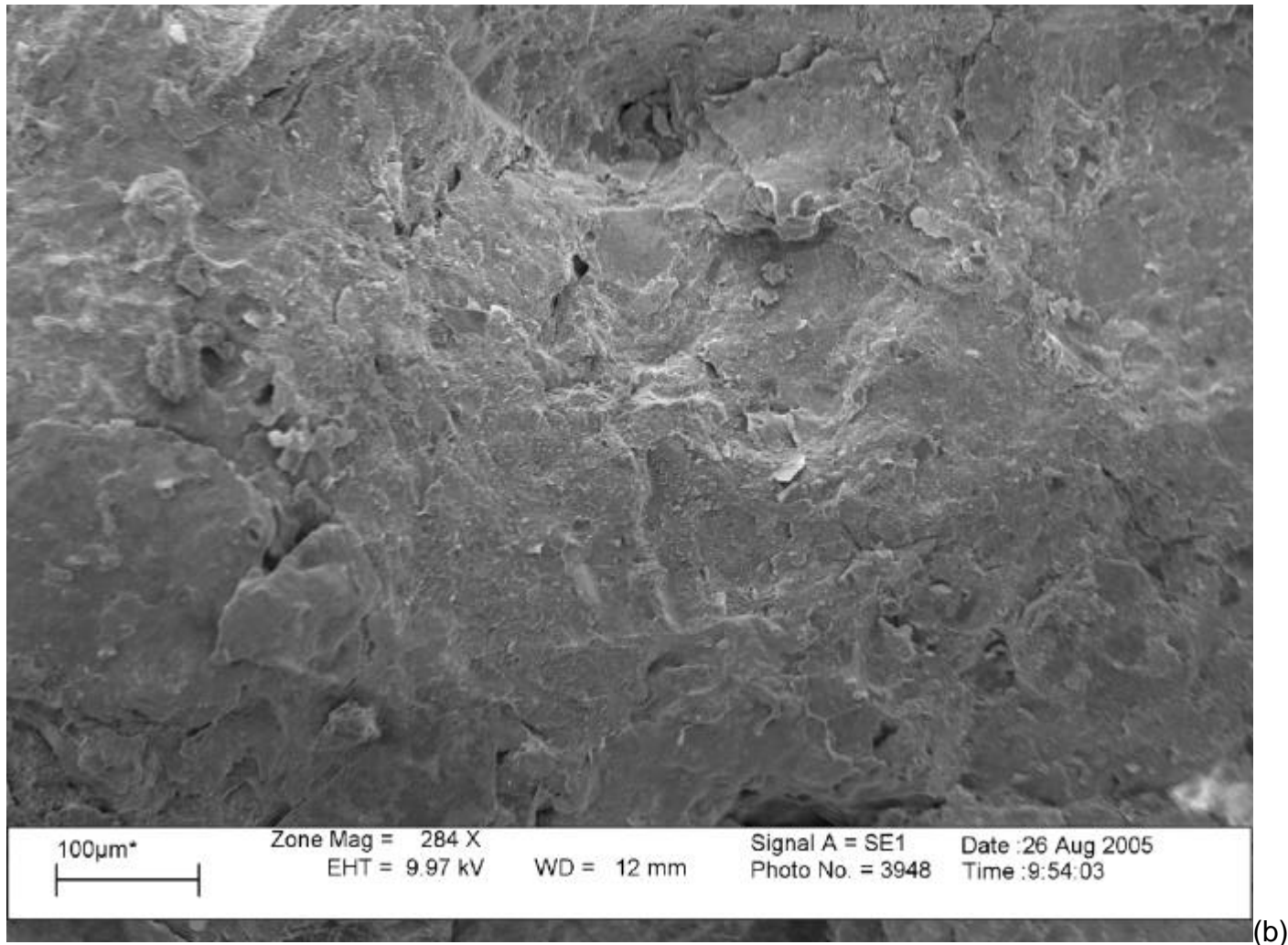


Figura 4.11 – Microfotografia tirada no MEV - CP02. (a)Visão geral da amostra, (b) Detalhe

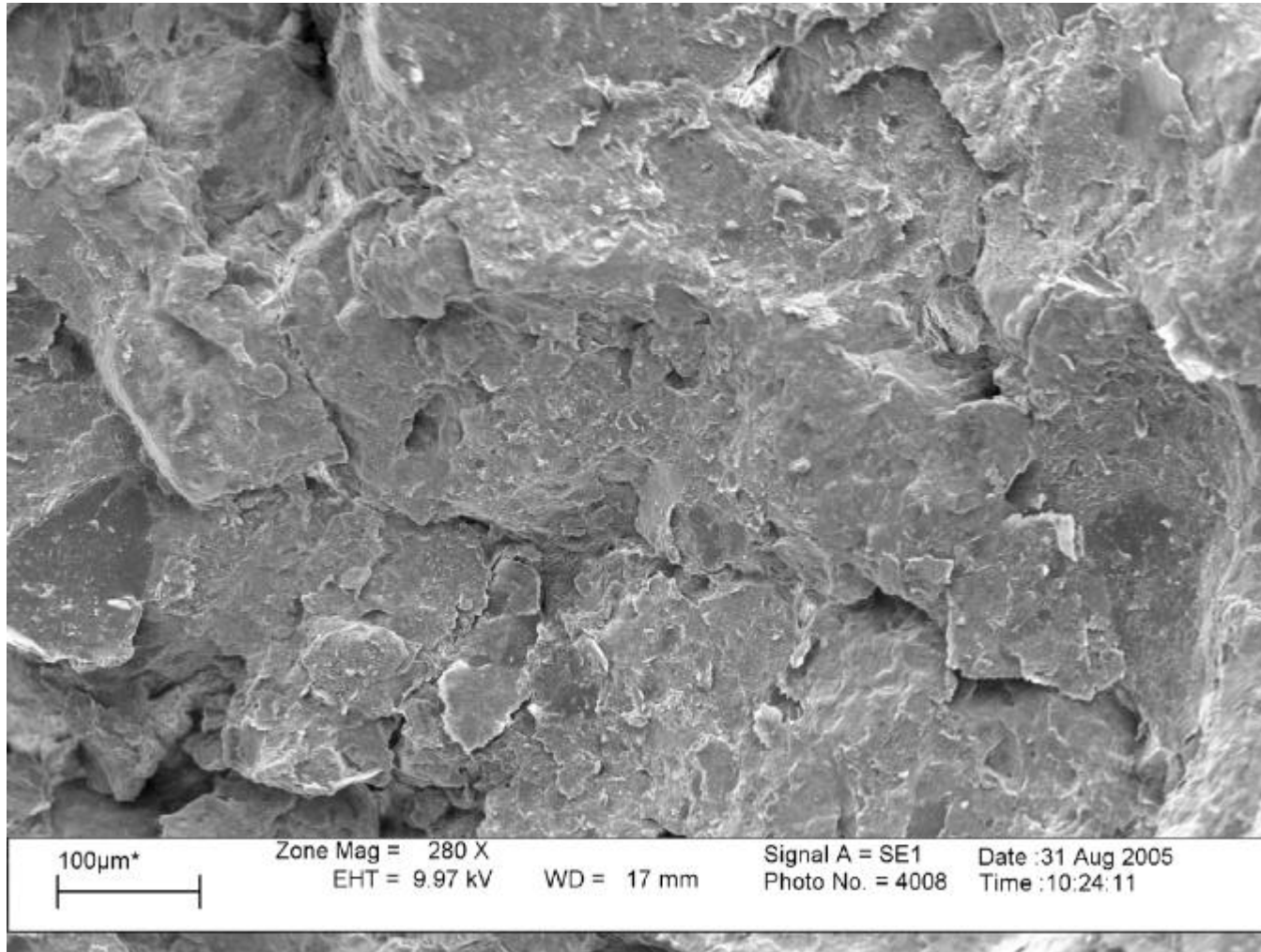


Figura 4.12 - Microfotografia tira no MEV - CP06

As alterações nos valores do pH nos efluentes de todas as amostras ensaiadas estão associadas, inicialmente, ao carreamento de bases  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  presentes no complexo de troca e na solução do solo (Figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c) que, em solução aquosa, podem provocar aumento na concentração de hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), aumentando o pH da solução. A permanência do pH, no efluente, acima do pH do afluente, ao longo do período de ensaio, pode estar associado ao fato de que ainda está havendo troca iônica de metais pelas bases adsorvidas à fase sólida do solo. Acredita-se que, quando for atingida a saturação das amostras com todos os metais adicionados, a tendência será do pH do efluente se igualar ao pH do afluente. O mesmo foi observado em AZEVEDO et al. (2005).

A lixiviação de cátions ocorreu devido a sua substituição pelos metais pesados adicionados ao solo. A lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , inicialmente maior, diminuiu à medida que foram se esgotando os sítios de troca ocupados por estes cátions, diminuindo a concentração destes no solo. O  $\text{Na}^+$  foi lixiviado em pequenas concentrações durante praticamente todo o ensaio. As concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  no efluente de algumas amostras tenderam a aumentar no fim do ensaio, indicando maior lixiviação destes cátions e, conseqüentemente, adsorção de alguns metais de maior afinidade pela matriz do solo.

Os valores de RAS na solução efluente foram baixos e a condutividade elétrica relativamente alta, indicando não ter havido floculação.

Os valores de condutividade elétrica apresentaram flutuações. A parte final da curva da Figura 4.7 apresenta um declínio, indicando estar ocorrendo um aumento de adsorção e/ou precipitação dos metais.

Não foi observada influência dos diferentes gradientes hidráulicos (7,3 e 13,4) nos resultados de condutividade hidráulica (Figura 4.5 e Tabela 3.3).

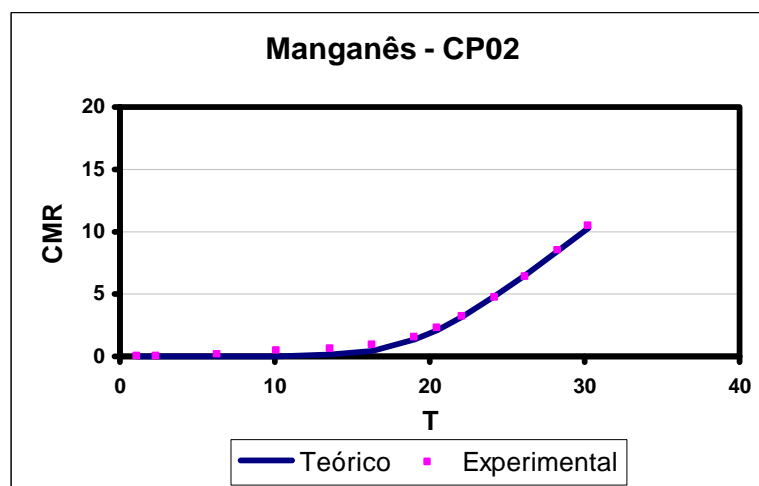
#### **4.1.1.3 Determinação dos parâmetros de transporte**

Nos ensaios em coluna, somente os metais Mn e Zn (CP04) atingiram regime permanente (Figuras 4.15 e 4.16c) de concentração, ou seja saturaram as amostras. Por isso, somente para esses metais foi possível determinar os parâmetros de transporte, fator de retardamento,  $R_d$ , e coeficiente de dispersão

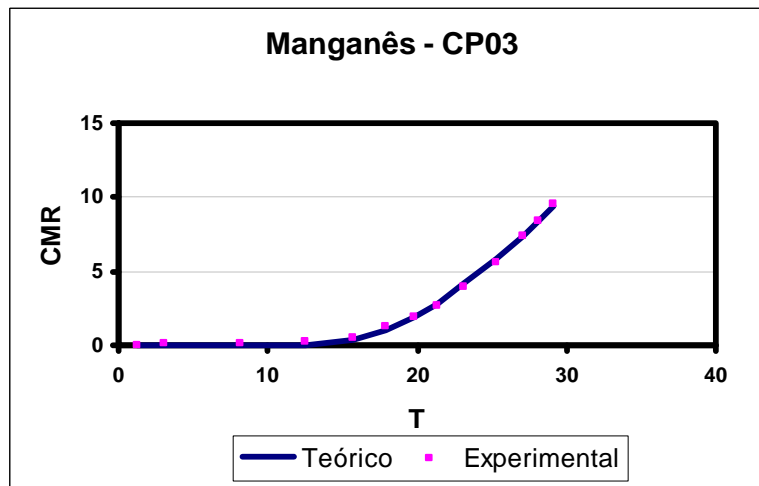
hidrodinâmica,  $D_h$ , utilizando-se o método da massa acumulada (Shackelford, 1995). Nas Figuras 4.13 e 4.14, apresentam-se as curvas CMR versus T (razão de massa acumulada versus número de volumes de poros percolados) teóricas e de laboratório.

Nas Figuras 4.15 a 4.17, estão mostradas as curvas de eluição do Mn, Zn e Cd. Pode-se observar a dessorção do Mn (Figura 4.15) e o aumento da adsorção do Zn (Figuras 4.16a, b, d, e, f) e do Cd (Figuras 4.17c, d, f) ao final do ensaio em coluna, em alguns corpos de prova.

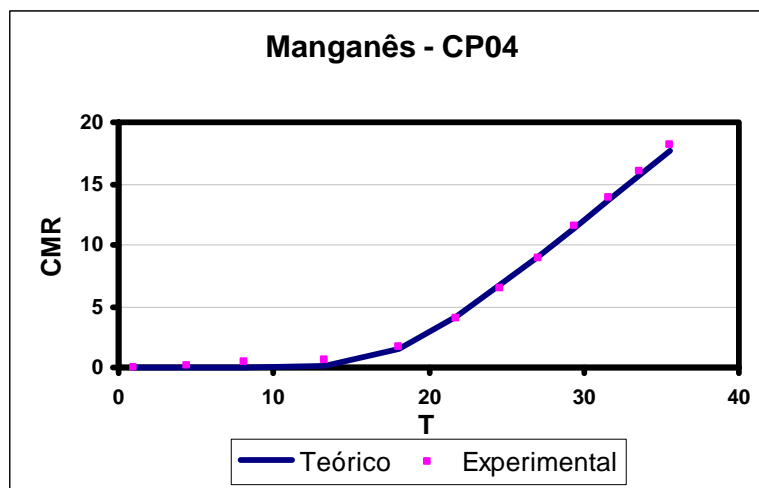
Os metais Cu, Pb e Cr ficaram totalmente retidos no solo. Estes metais são pouco móveis e são fortemente retidos, já que apresentam grande afinidade com a caulinita e os óxidos de ferro. Além disso, estes elementos também podem formar precipitados, dependendo de suas concentrações, do pH do solo e da solução e da solubilidade do metal.



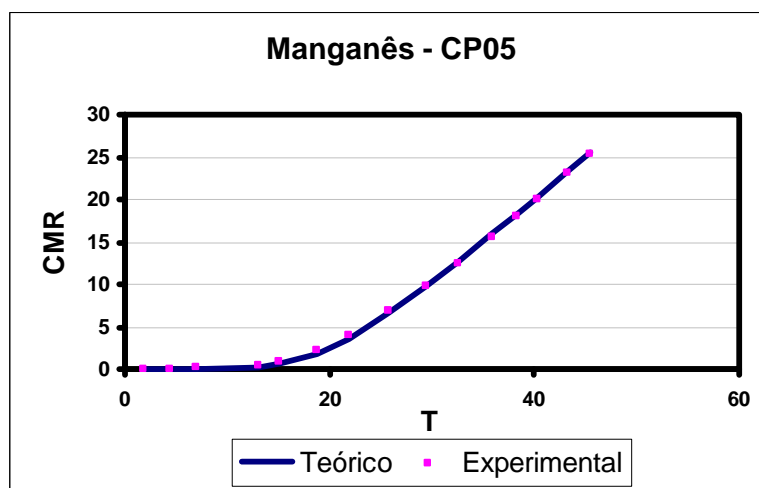
(a)



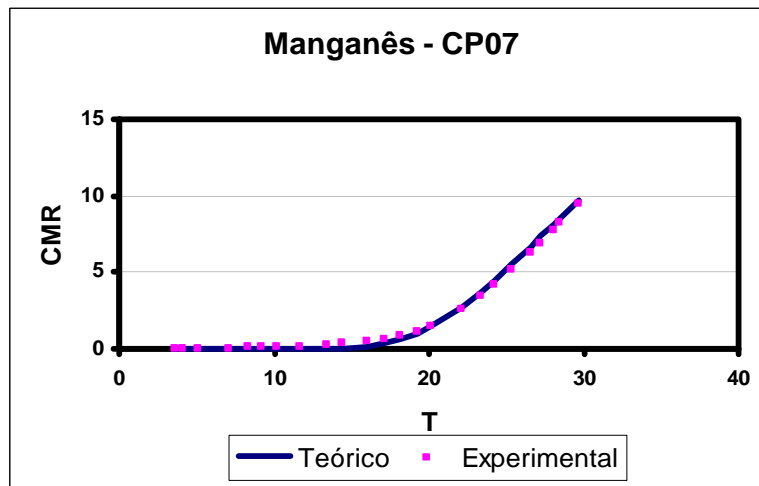
(b)



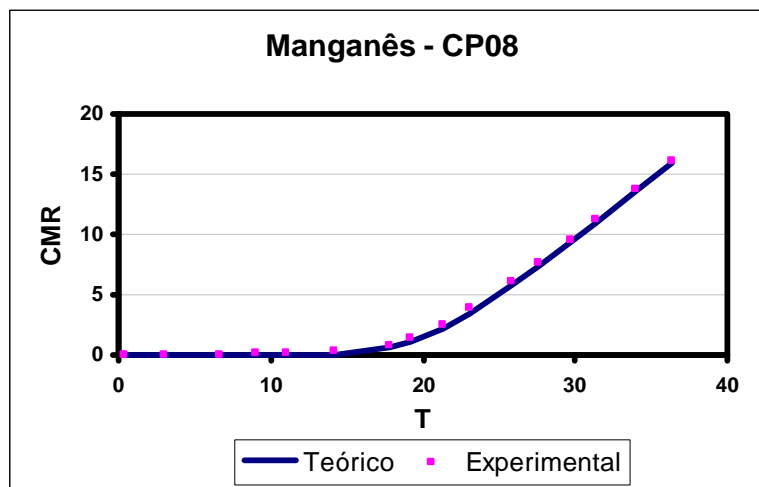
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.13 - Gráficos de razão de massa acumulada de manganês. (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07 e (f) CP08

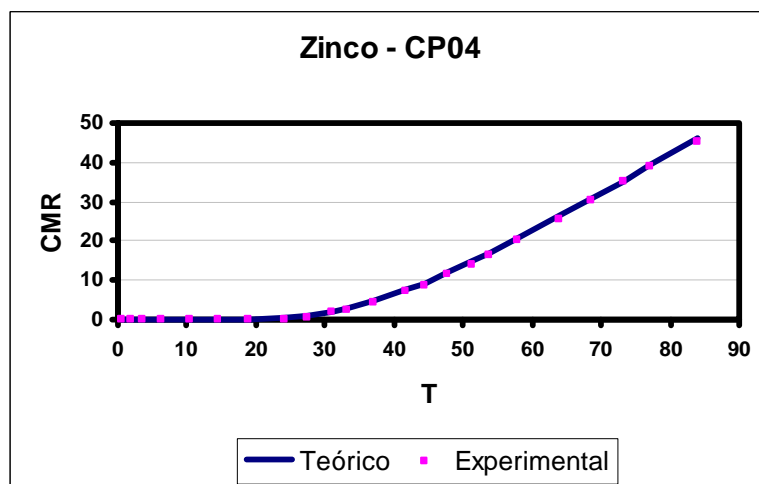
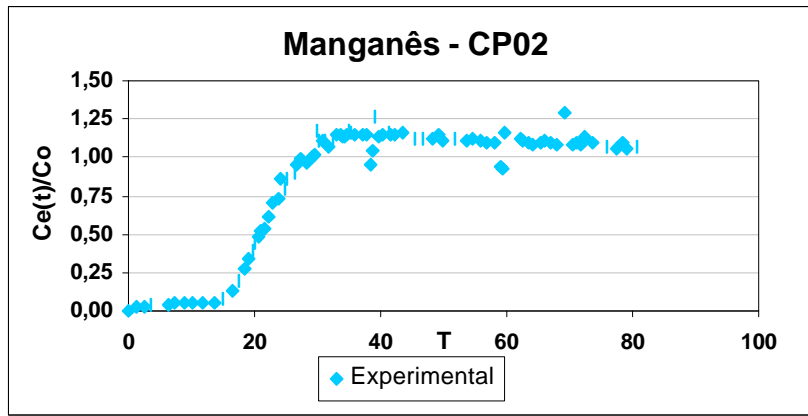
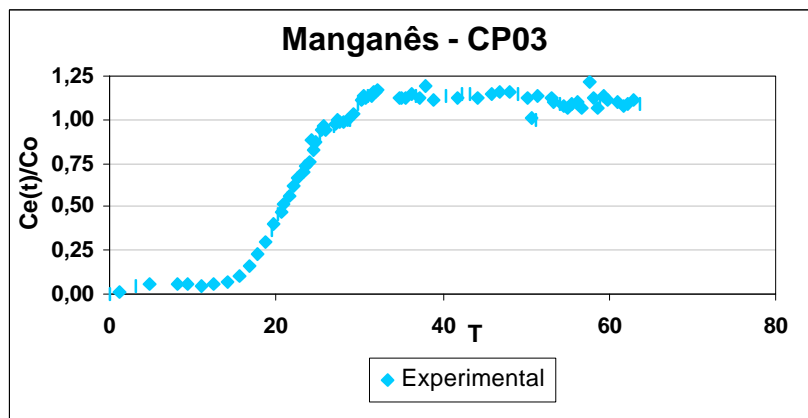


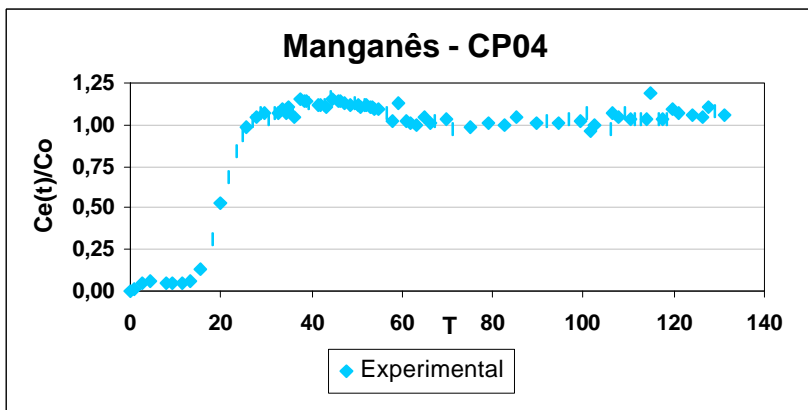
Figura 4.14 – Gráficos de razão de massa acumulada do zinco (CP04)



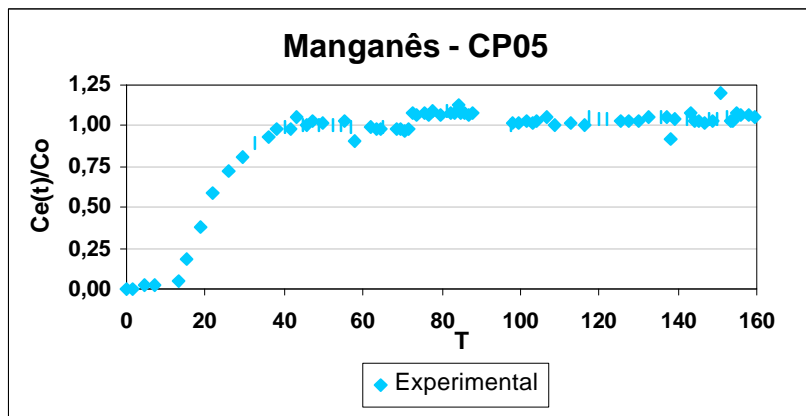
(a)



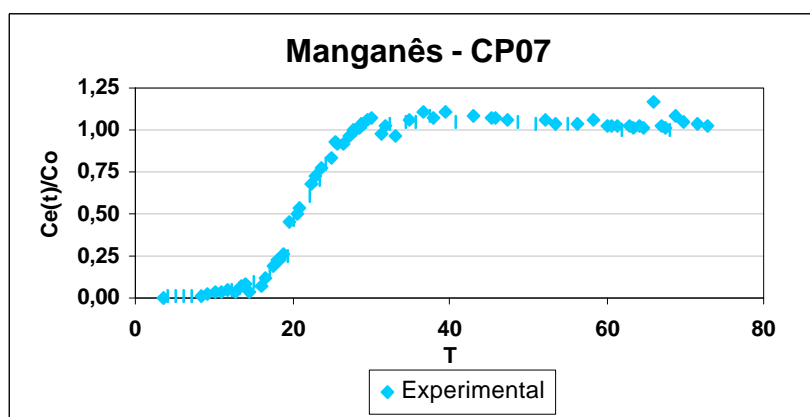
(b)



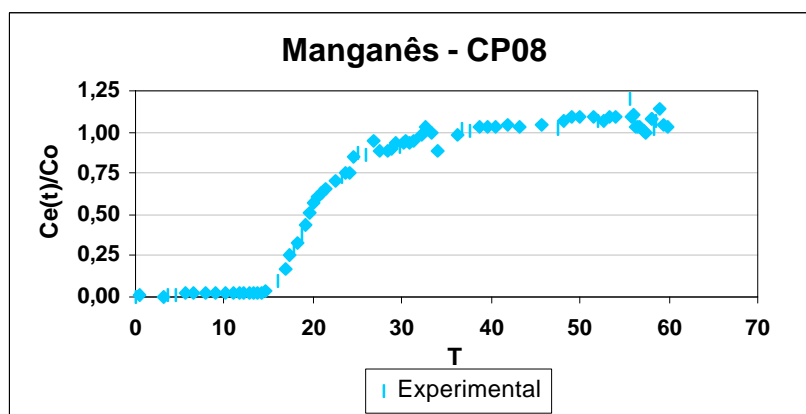
(c)



(d)

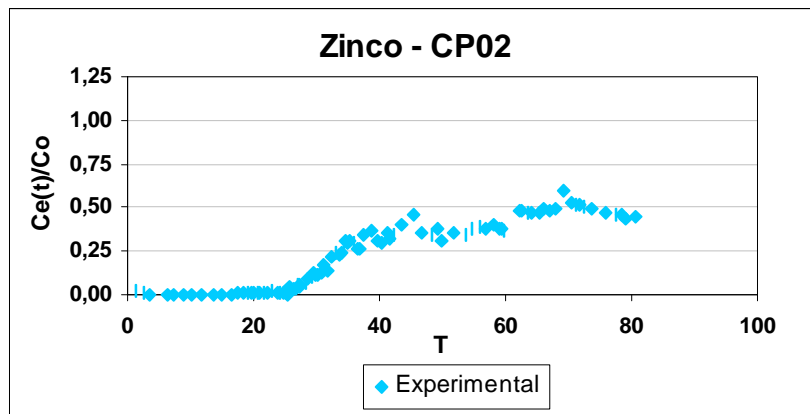


(e)

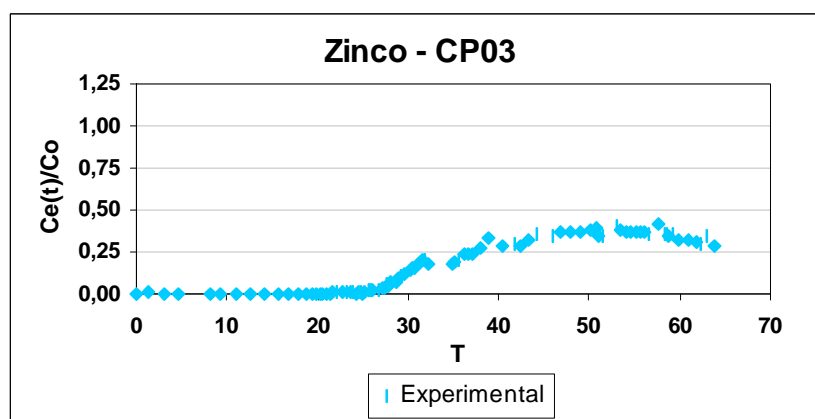


(f)

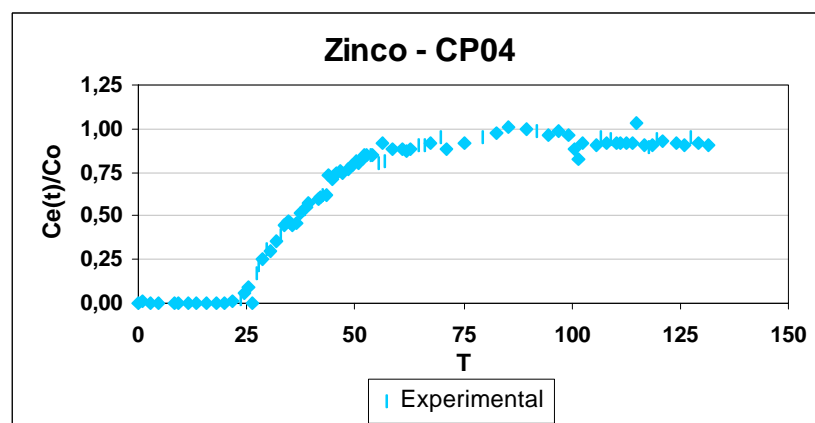
Figura 4.15 - Curvas de eluição do manganês em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08



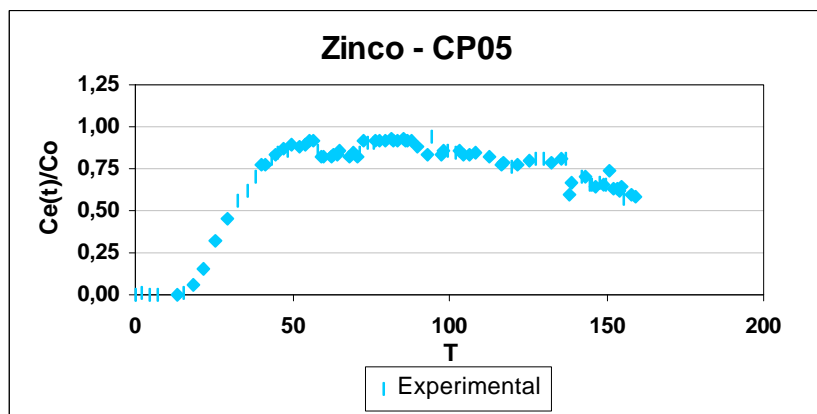
(a)



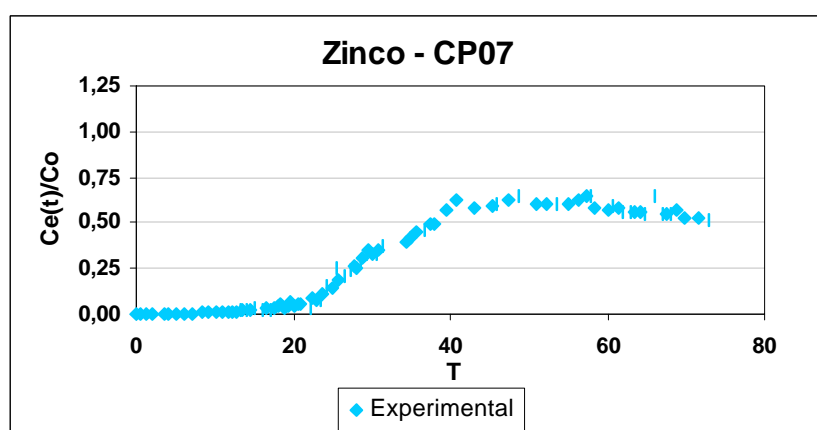
(b)



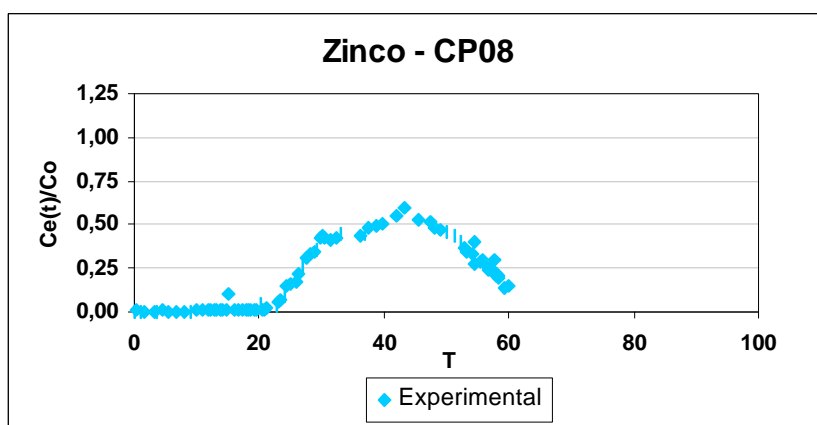
(c)



(d)

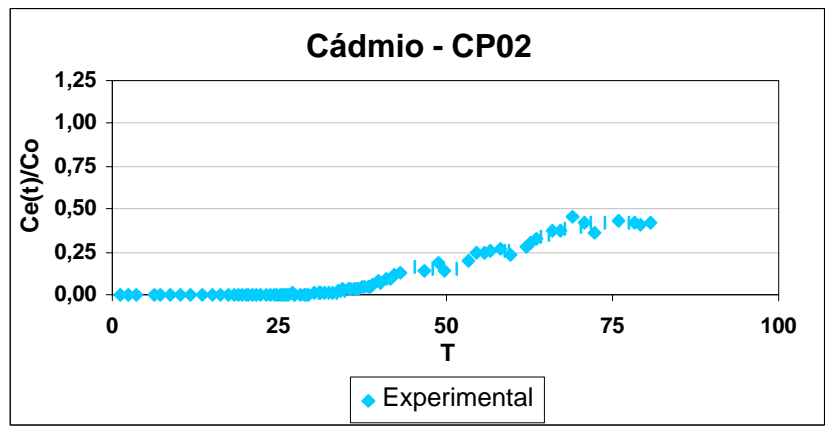


(e)

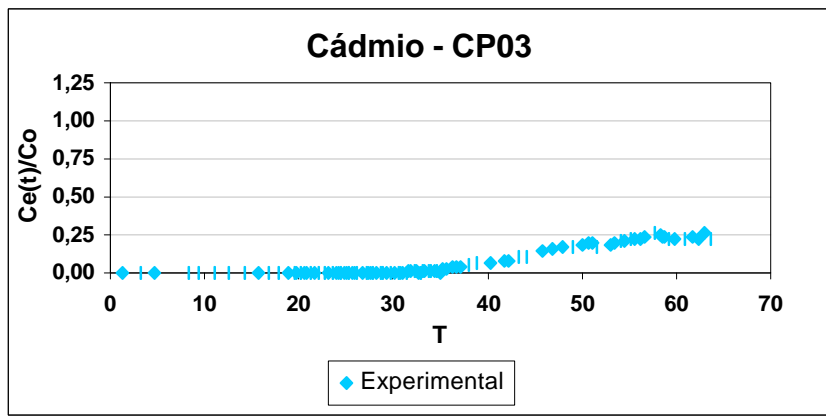


(f)

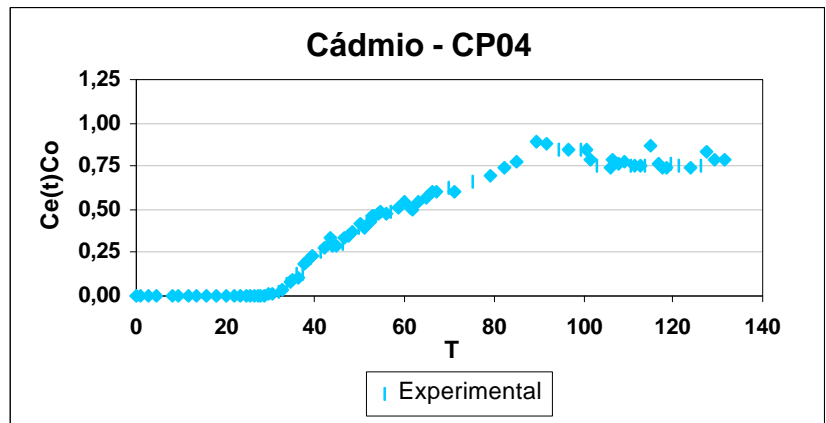
Figura 4.16 - Curvas de eluição do zinco em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08



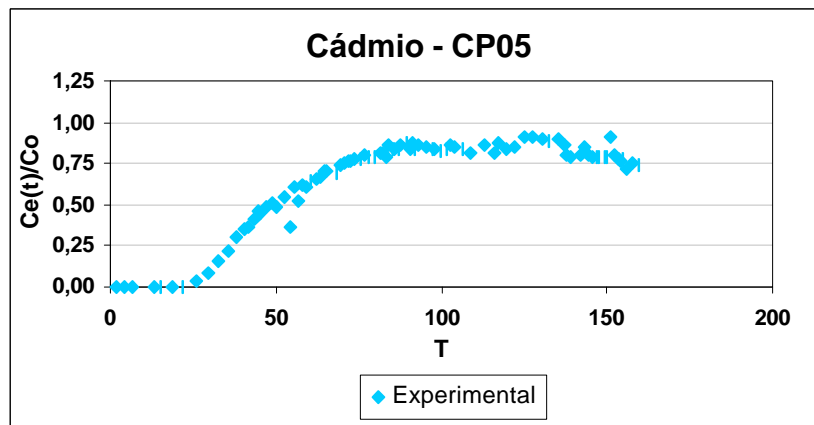
(a)



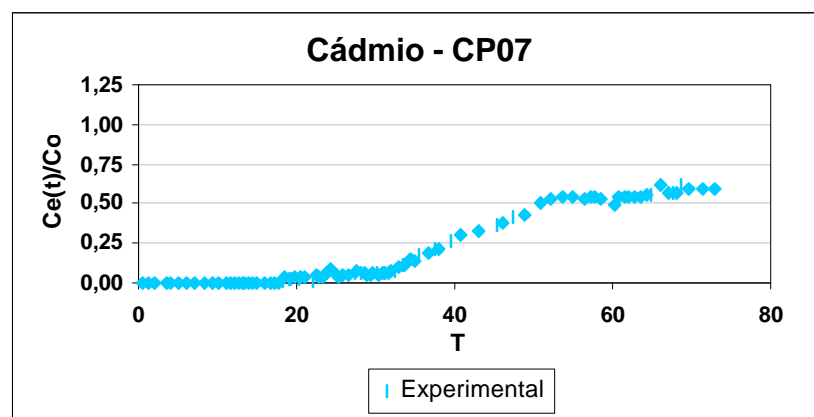
(b)



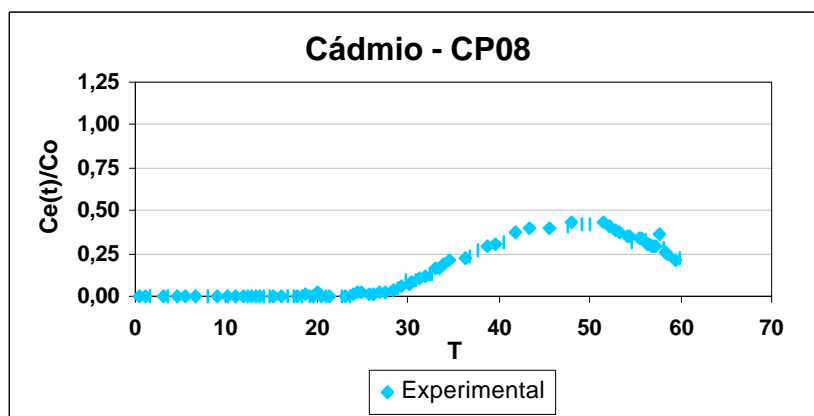
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.17 - Curvas de eluição do cádmio em colunas de solo: (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07, (f) CP08

Verifica-se, em todas as curvas CMR x T mostradas, apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14, não há grande dispersão dos dados obtidos e que as curvas se ajustaram bem às curvas teóricas.

Os parâmetros de transporte  $R_d$  e  $D_h$  foram obtidos com uso do programa MAC (Azevedo et al., 2005) e estão apresentados na Tabela 4.1.

Ns curvas de eluição (Figuras 4.15 a 4.17) mostra-se que, para o Mn, a concentração relativa,  $C/C_o$ , ultrapassou a unidade demonstrando ter havido dessorção. Para o Zn (exceto para o CP04) e para o Cd, a relação  $C/C_o$  não atingiu o valor 1 (tendo inclusive diminuído em alguns casos), devido ao decréscimo nas condutividades hidráulicas, fato observado, principalmente, no CP08. Conclui-se, portanto, que o Mn foi dessorvido para que o Zn e o Cd ocupassem seus sítios de adsorção.

Um fator de retardamento igual a 18,8 para o Mn foi obtido por Azevedo et al. (2005), o qual está muito próximo ao valor médio apresentado na Tabela 4.1. Entretanto, apesar de maiores valores de condutividade hidráulica ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$   $\text{cm s}^{-1}$ ) terem sido observados nos trabalhos de Azevedo et al. (2005), em relação aos obtidos no presente trabalho ( $10^{-6}$  a  $10^{-7}$   $\text{cm s}^{-1}$ ), verificou-se que a mobilidade do Mn praticamente não dependeu da condutividade hidráulica do solo. O valor médio de  $D_h$  igual a  $4,3\text{E-}04$   $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$  (Tabela 4.1) foi pouco menor do que o de  $8,64\text{E-}03$   $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ , apresentado em Azevedo et al. (2005), já que a velocidade de percolação média nos ensaios do Grupo I foi menor, causando menor dispersão do Mn.

Os traços indicados na Tabela 4.1 referem-se aos valores de  $R_d$  e  $D_h$  que puderam ser determinados, indicando alto fator de retardamento e baixa dispersão dos metais Zn (exceto no CP04) e Cd.

Tabela 4.1 R<sub>d</sub> e D<sub>h</sub> obtidos pelo Método da Massa Acumulada

Metal	CP	R <sub>d</sub>	D <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
Manganês	02	20	4,6E-04
	03	20	3,9E-04
	04	18	4,4E-04
	05	20	8,0E-04
	07	20,5	2,0E-04
	08	20,4	2,7E-04
	<b>Média</b>		<b>19,8</b>
Zinco	02	-	-
	03	-	-
	04	38	1,4E-03
	05	-	-
	07	-	-
	08	-	-
	Cádmio	02	-
03		-	-
04		-	-
05		-	-
07		-	-
08		-	-

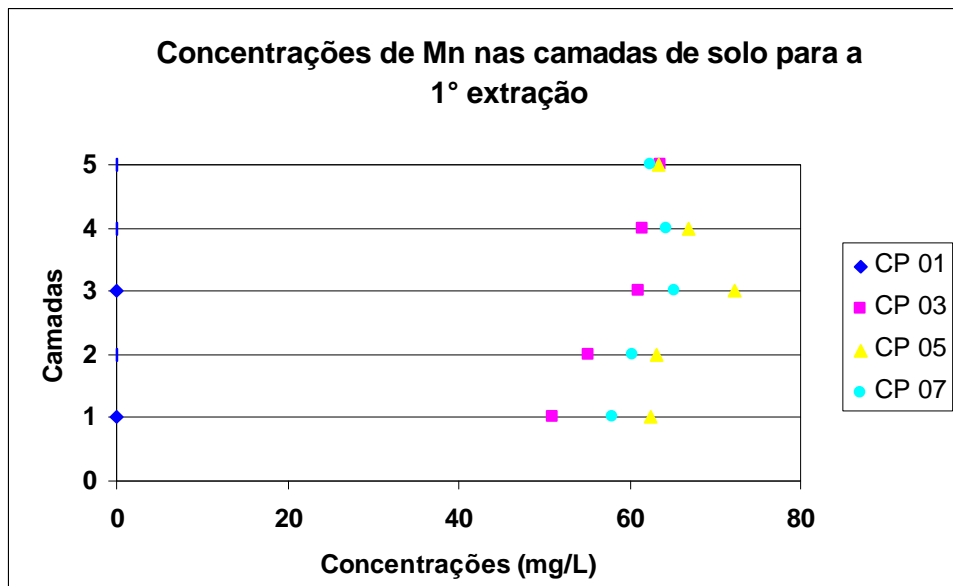
#### 4.1.1.4 Análises químicas

##### 4.1.1.4.1 Extração seqüencial

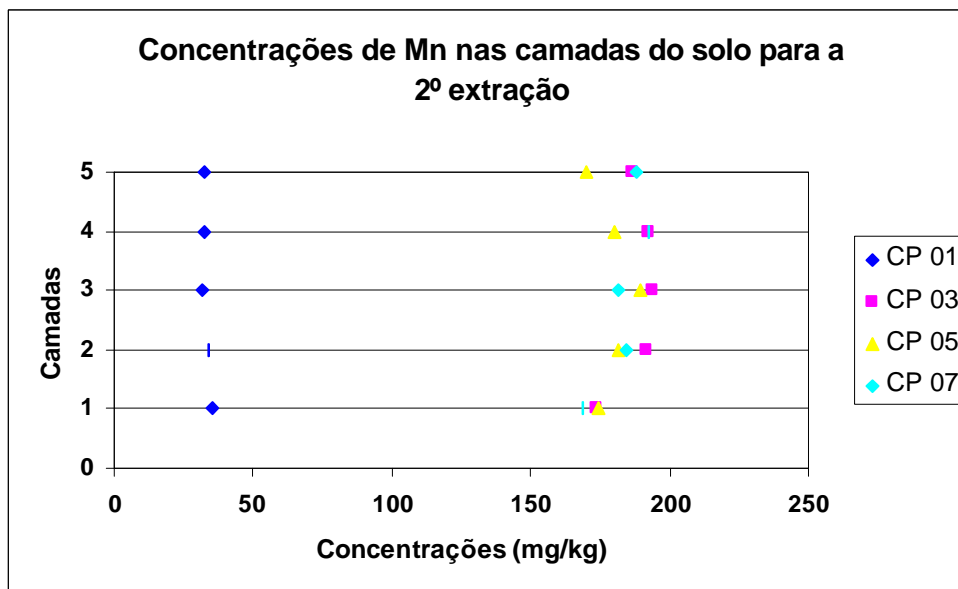
###### *i) - Manganês*

As concentrações de Mn determinadas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.18 (a), 4.18(b), 4.18(c) e 4.18(d).

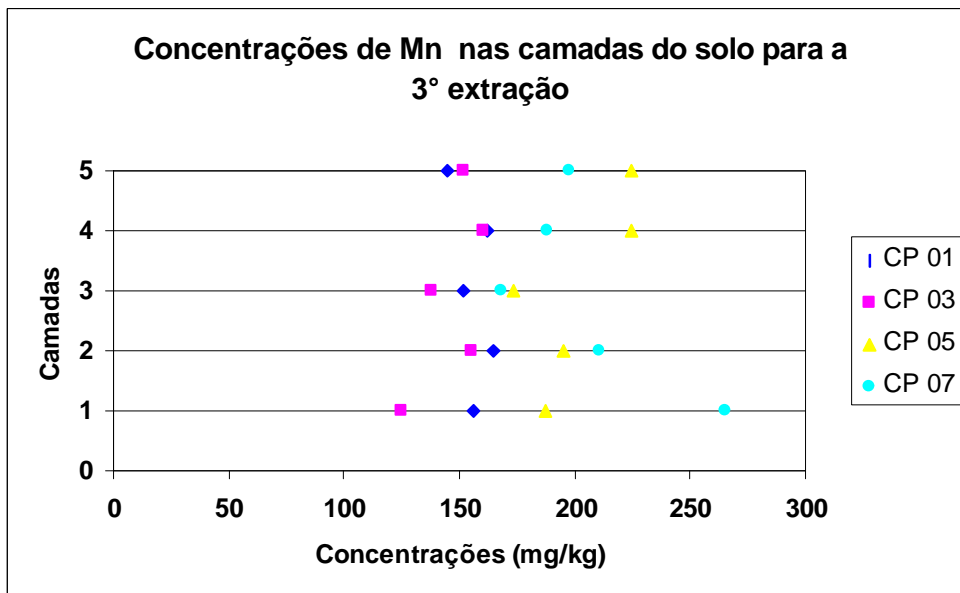
A numeração das camadas, de 1 a 5, foi feita da base da amostra para a superfície no mesmo sentido do fluxo (ascendente) nos ensaios em coluna.



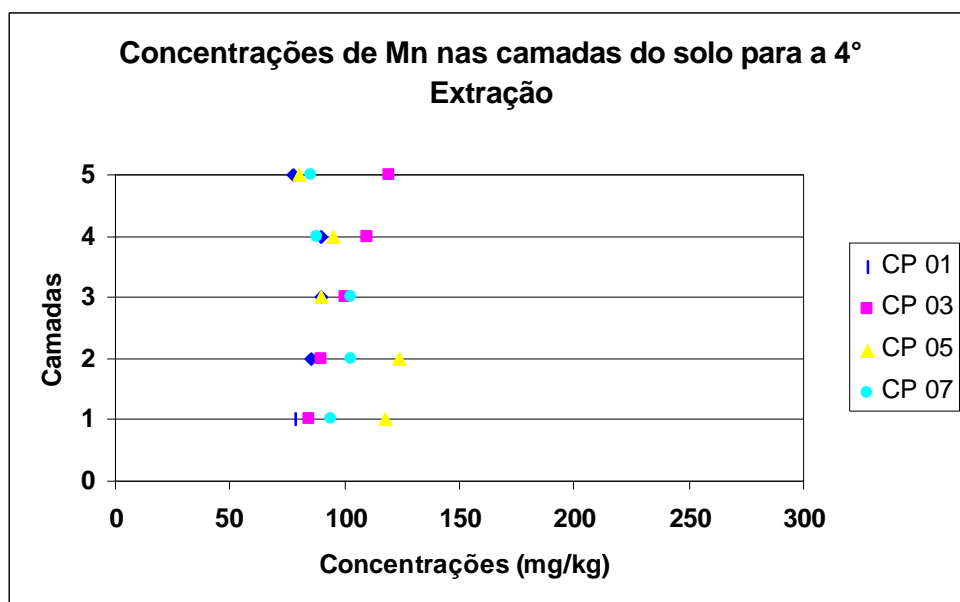
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.18 – Extração seqüencial do Mn de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração, (c) 3ª extração e (d) 4ª extração.

Com base na Figura 4.18 pode-se observar que:

- 1ª extração

- os valores de concentração obtidos foram maiores do que os da concentração inicial da solução afluenta ( $36 \text{ mg L}^{-1}$ ), já que esta solução foi adicionada constantemente ao longo do ensaio;

- a seqüência de concentrações nas camadas foi: CP05>CP07>CP03 (exceto na última camada em que as concentrações se igualaram). Esta seqüência é a mesma daquela de volume de poros percolados com solução contaminante durante o ensaio em coluna (Figura 4.5). Ou seja, para maior quantidade de Mn adicionado, maior foi a quantidade deste metal que permaneceu solúvel na solução do solo.

- 2ª extração

- as concentrações de, aproximadamente,  $45 \text{ mg kg}^{-1}$  nas 5 camadas do CP01 (*branco*), indicam altas concentrações naturais deste metal no solo, em relação aos outros metais.

- as concentrações obtidas nas 3 amostras contaminadas são praticamente as mesmas, indicando que o Mn ocupou todos os sítios possíveis na fase trocável (maior quantidade de Mn adicionada ao solo não causou maior adsorção na fase trocável).

- 3ª extração

- as amostras não apresentaram comportamento semelhante. Os valores de concentração obtidos no CP03 estão menores do que os obtidos no CP01 (*branco*), nas primeiras camadas, e iguais, nas últimas camadas. Isso indica que houve dessorção de Mn natural do solo, adsorvido especificamente. O CP03 foi o corpo de prova em que se observou maior dessorção de Mn, como pode ser observado na curva de eluição apresentada na Figura 4.15b.

- 4ª extração

- as concentrações pouco maiores nas duas primeiras camadas dos CP05 e CP07, e nas duas últimas camadas do CP03, quando comparadas às obtidas no CP01 (*branco*), indicaram oclusão deste metal.

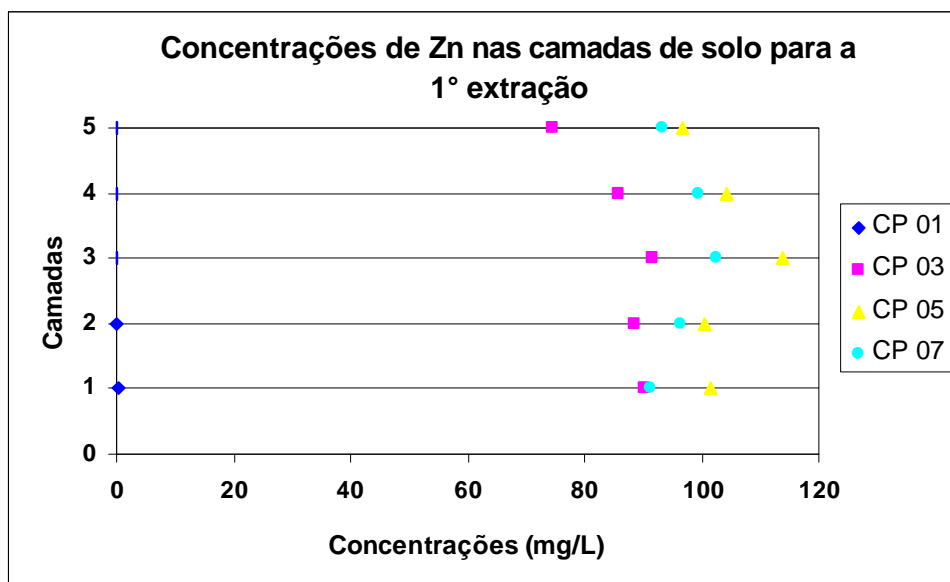
Da sequência de extração do Mn, observa-se que não houve relação entre a adsorção do Mn e a condutividade hidráulica do solo estudado, indicando que a mobilidade deste metal independeu da velocidade do fluxo. Isto pode ser observado, também, nas curvas de eluição deste metal (Figura 4.15), que mostram o mesmo comportamento em todas as amostras ensaiadas.

Ressalta-se, portanto, a importância em se avaliar a mobilidade do Mn em barreiras impermeabilizantes de solos compactados. Mesmo que as barreiras tenham baixos valores de condutividade hidráulica, a grande mobilidade do Mn pode fazer com que este elemento atinja camadas de solo inferiores, podendo causar contaminação do solo e das águas subterrâneas.

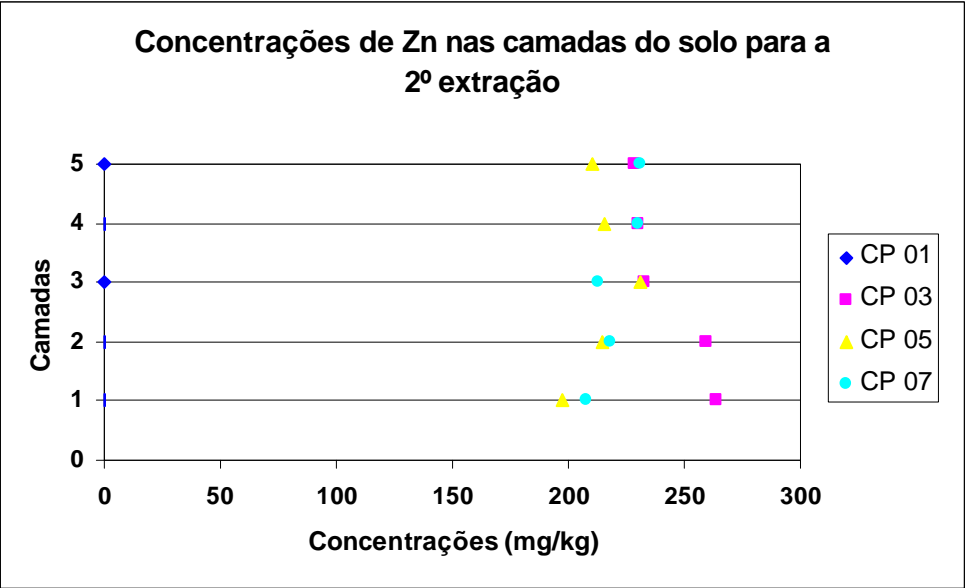
A faixa de concentrações médias de Mn total encontrada em solos temperados é 20 a 10000 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e média encontrada neste trabalho foi de 270 mg kg<sup>-1</sup>.

#### ii) - Zinco

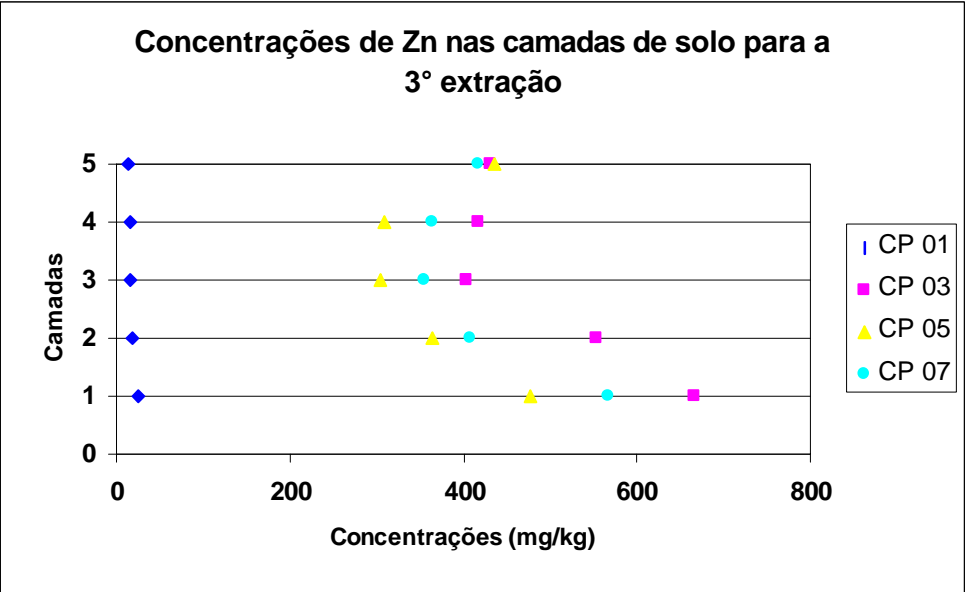
As concentrações de Zn determinadas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.19 (a), 4.19(b), 4.19(c) e 4.19(d).



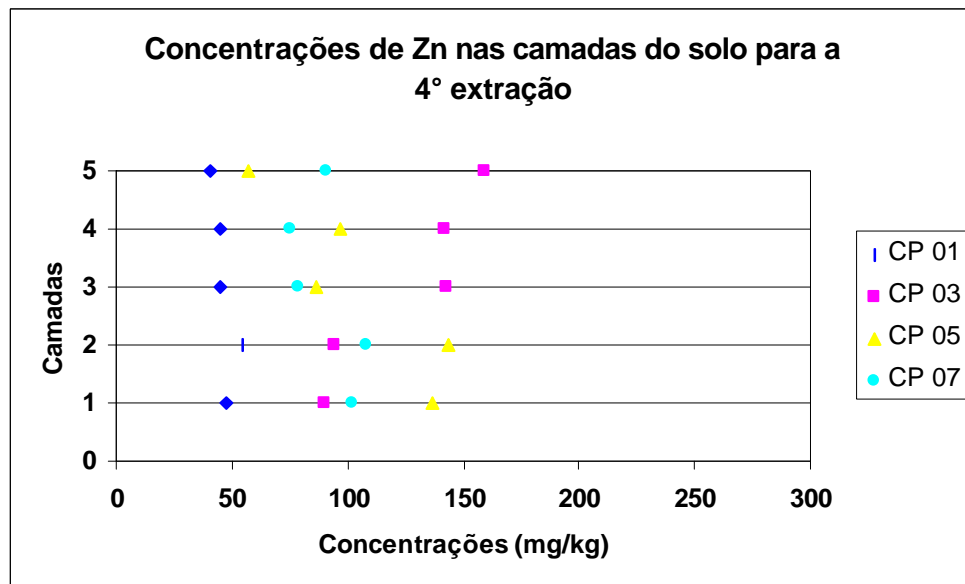
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.19 – Extração seqüencial do Zn de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração, (c) 3ª extração e (d) 4ª extração.

#### 1ª extração

- assim como foi observado em relação ao Mn, as concentrações de Zn encontradas na solução do solo seguiram a mesma seqüência CP05>CP07>CP03, e também foram encontradas em maior concentração do que a concentração inicial adicionada ao solo.

#### • 2ª extração

- observou-se a seguinte seqüência de adsorção nas duas primeiras camadas das amostras: CP03>>CP07>CP05. Os valores finais de concentração relativa ( $C/C_0$ ) nas curvas de eluição (Figura 4.16) das amostras CP03 ( $C/C_0=0,289$ ), CP05 ( $C/C_0=0,583$ ), CP07 ( $C/C_0=0,513$ ) corroboraram os resultados observados nesta extração. A diferença entre as concentrações relativas nas amostras indica maior retenção do Zn no CP03, que apresenta a menor condutividade hidráulica, dentre as 3 amostras avaliadas, durante a maior parte do ensaio em coluna ( $CP03 < CP07 < CP05$ , Figura 4.5). A diferença na retenção deste metal nas três amostras foi mais acentuada apenas nas duas primeiras camadas, já que o Zn apresentou baixa mobilidade.

- 3ª extração

- observam-se maiores concentrações de Zn na primeira camada de todas as amostras de solo. Como nesta extração retiraram-se os metais adsorvidos especificamente e ou precipitados, possivelmente os precipitados de zinco estavam presentes em maior quantidade na primeira camada;

- a seqüência de concentração obtida foi a mesma da 2ª extração, exceto na última camada de solo.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que, ao contrário do Mn, a adsorção nas fases trocável e específica do Zn são dependentes do tempo de residência, mostrando sua menor mobilidade em solos com menor condutividade hidráulica.

- 4ª extração

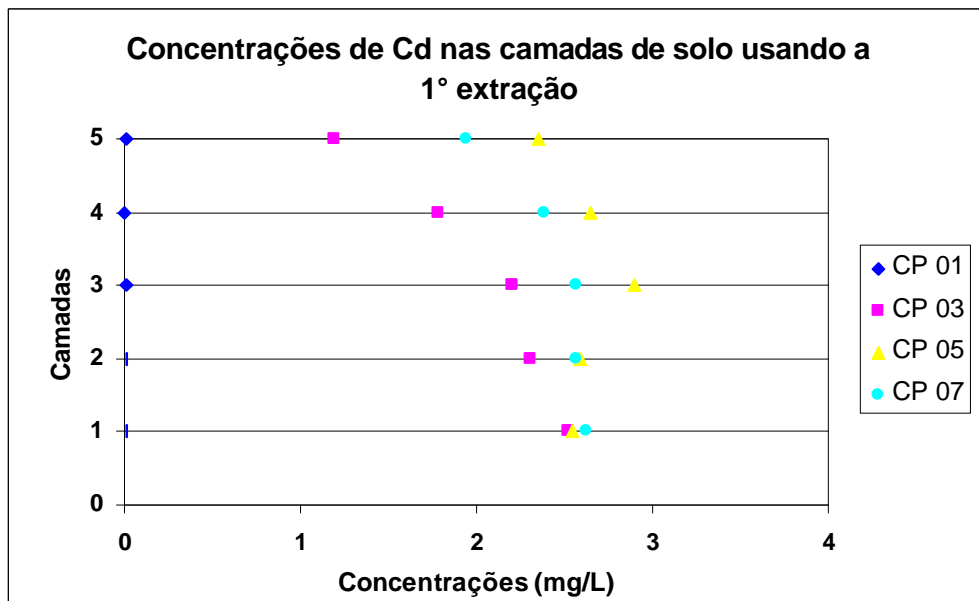
- observou-se que o Zn foi difundido para dentro do mineral, passando a fazer parte da estrutura cristalina. Segundo Egreja Filho (2000), a goethita, mesmo que em pequenas quantidades no solo, apresenta enorme afinidade pelo Zn nos processos de adsorção e oclusão.

A forma preferencial de adsorção do Zn foi adsorção específica, sobretudo na primeira camada.

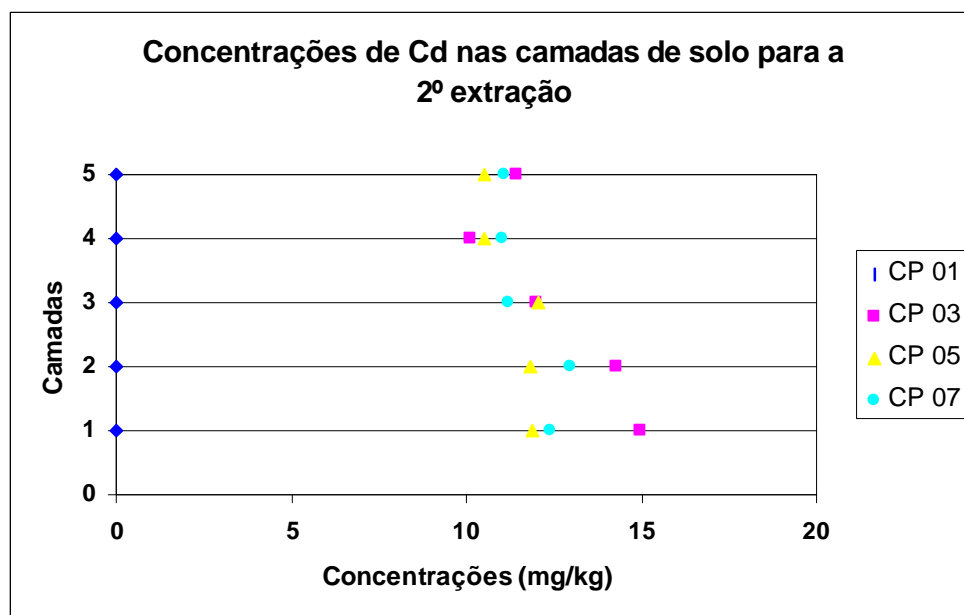
A faixa de concentrações médias de Zn total encontrada em solos temperados é 1 a 900 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e a média encontrada neste trabalho foi de 55 mg kg<sup>-1</sup>.

### *iii) - Cádmio*

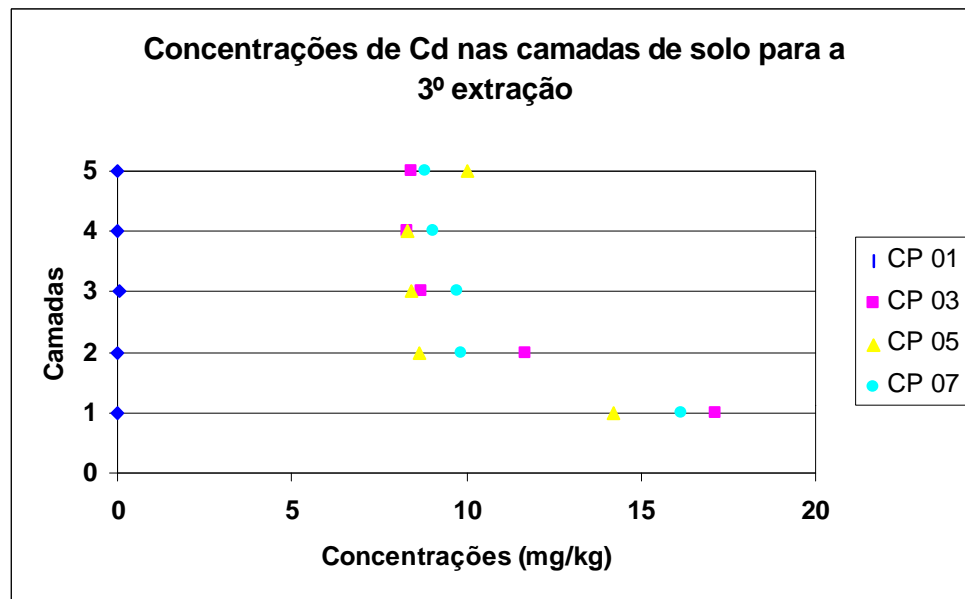
As concentrações de Cd determinadas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.20(a), 4.20(b) e 4.20(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20 – Extração seqüencial do Cd de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

- 1ª extração

- assim como verificado para o Mn e Zn, as concentrações de Cd no solo, na 1ª extração, seguiram a seqüência CP05>CP07>CP03 e também são encontradas em maior concentração que a concentração inicial adicionada ao solo (exceto na última camada do CP03).

- 2ª extração

- as curvas de adsorção na fase trocável do Cd foram semelhantes às obtidas para o Zn., com mesma seqüência de adsorção nas duas primeiras camadas. Os valores finais de concentração relativa ( $C/C_0$ ) nas curvas de eluição (Figuras 4.17) das amostras CP03 ( $C/C_0=0,186$ ), CP05 ( $C/C_0=0,738$ ), CP07 ( $C/C_0=0,600$ ), confirmam as observações apresentadas com base nos resultados obtidos nesta extração. A diferença entre as concentrações relativas nas amostras indica maior retenção do Cd no CP03, que apresentou a menor condutividade hidráulica, dentre as 3 amostras avaliadas, durante a maior parte do ensaio em coluna ( $CP03 < CP07 < CP05$ , Figura 4.5). A diferença na retenção deste metal nas três amostras foi mais acentuada apenas nas duas primeiras

camadas de solo, já que o Cd, assim como o Zn, apresentou baixa mobilidade nesse meio.

- *3ª extração*

- as curvas de adsorção específica/precipitação do Cd também foram semelhantes às obtidas para o Zn (maiores concentrações de Cd na primeira camada de solo de todas as colunas). Como nesta extração retiraram-se os metais adsorvidos especificamente e ou precipitados, possivelmente a precipitação do Cd ocorreu, em maior quantidade, na primeira camada de solo das colunas.

Conclui-se que, nas três primeiras extrações, o Cd teve comportamento semelhante ao obtido pelo Zn. Entretanto, o Cd ficou retido na fase trocável (2ª extração) e adsorvido especificamente e ou precipitado (3ª extração), praticamente, nas mesmas quantidades, diferentemente do que ocorreu como o Zn.

- *4ª extração*

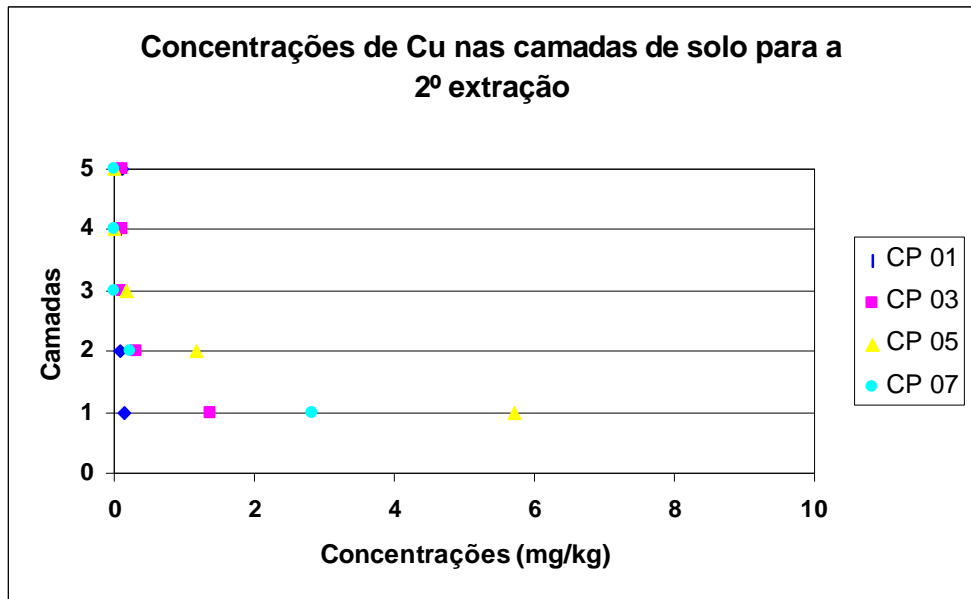
- não foram detectadas concentrações de cádmio na quarta extração.

De todos os metais, este foi o único que não apresentou associação com a fração residual, fato também observado por Egreja Filho (2000). Benitez e Dubois (1998) verificaram que o Cd era, principalmente, retido nas frações mais disponíveis, com muito pouco na fração residual, quando existia.

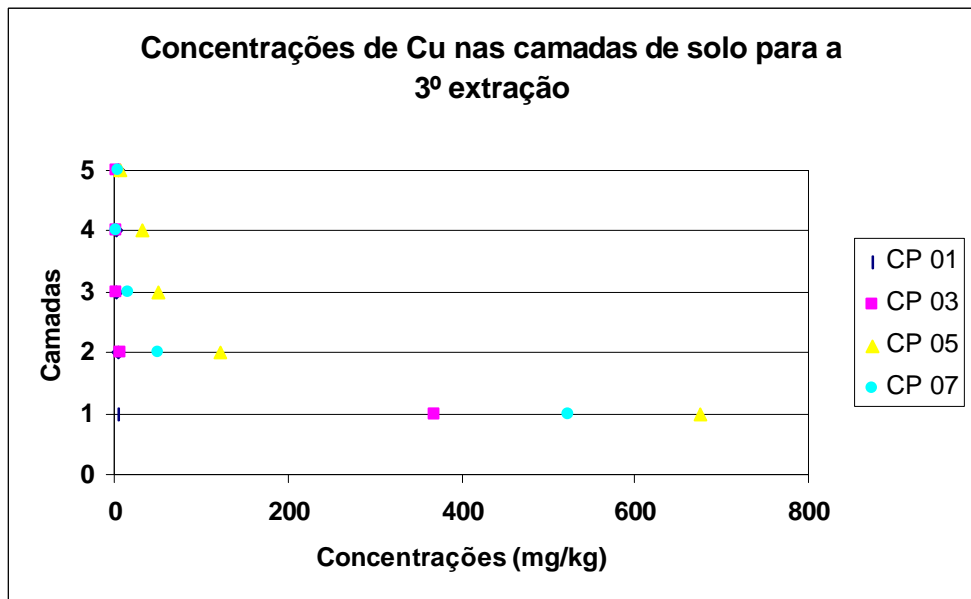
A faixa de concentrações médias de Cd total encontrada em solos temperados é 0,01 a 2mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e a média encontrada neste trabalho foi de 0,01 mg kg<sup>-1</sup>.

*iv) – Cobre*

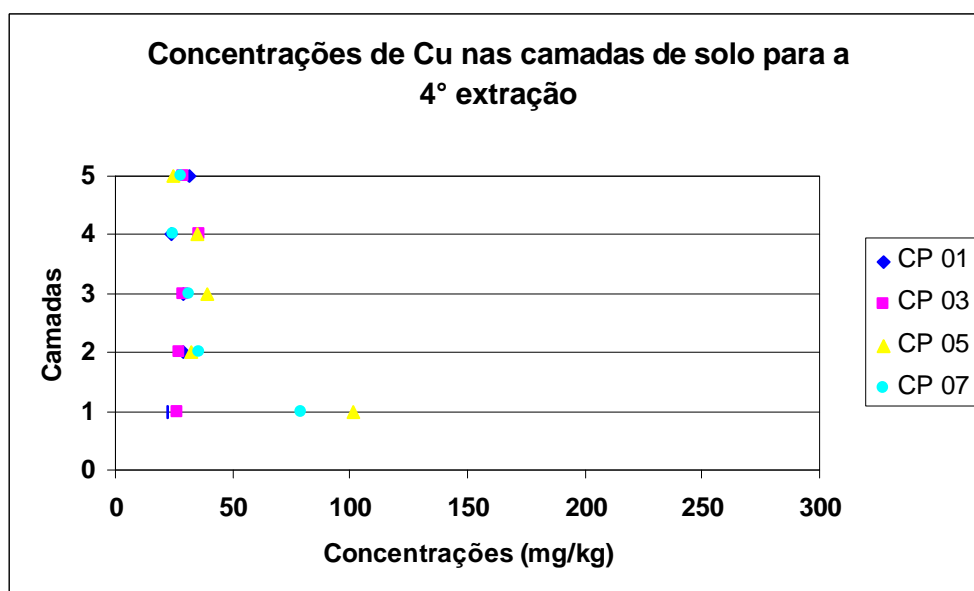
As concentrações de cobre obtidas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.21(a), 4.21(b) e 4.21(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21 - Extração seqüencial do Cu de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 2ª extração, (b) 3ª extração e (c) 4ª extração.

- 1ª extração

- Não foram detectadas concentrações de cobre na primeira extração, por ser este um metal fortemente adsorvido pelo solo.

- 2ª extração

- Maiores valores de concentração de Cu foram obtidos nesta extração, na primeira camada de cada coluna. Entre as colunas de solo, a seqüência de adsorção foi: CP05 > CP07 > CP03, o contrário ao que ocorreu com Zn e Cd. Desta forma, a adsorção nesta fase não foi influenciada pelo tempo de residência da solução no solo e sim pela maior quantidade de metal adicionada ao solo.

Os valores estão baixos, se comparados ao valor da concentração inicial adicionada ao solo durante meses, indicando, novamente, que este metal é fortemente adsorvido pelo solo.

- 3ª extração

- Os valores correspondentes a esta extração estão altos, indicando a preferência deste metal à adsorção específica/precipitação.

Assim como observado para o Zn e para o Cd, as concentrações de Cu encontradas na 3ª extração estão maiores na primeira camada de solo das colunas. Entretanto, este metal é considerado menos móvel (Azevedo, 2005) que o Zn e o Cd. Portanto, era esperada maior adsorção/precipitação na primeira camada de solo.

- 4ª extração

- A associação do Cu à fração residual foi maior na primeira camada de solo de todas as colunas e ocorreu na sequência: CP05>CP07>CP03, mesma ordem de adsorção verificadas na 2ª e 3ª extrações.

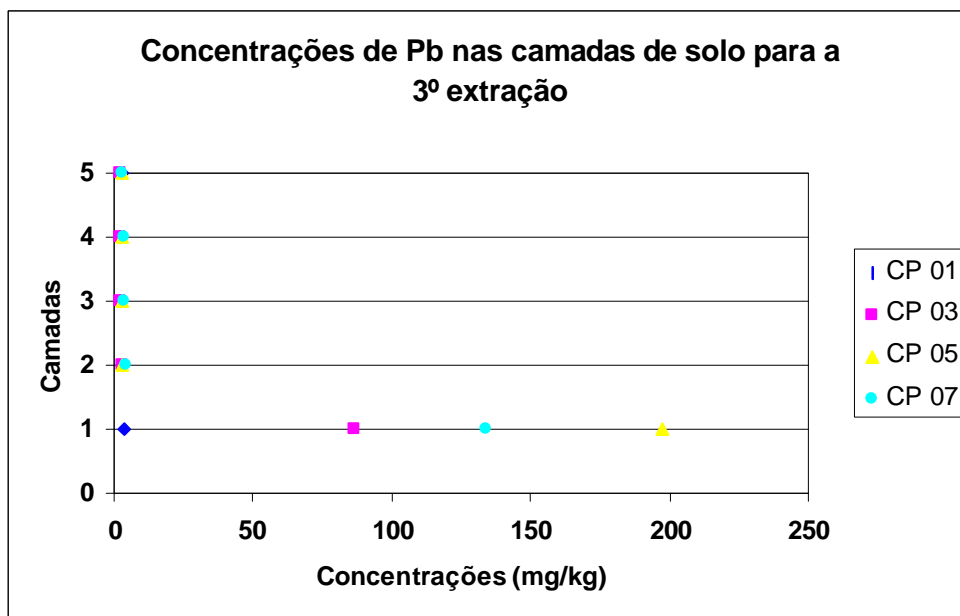
A adsorção do Cu em todas as amostras foi diferente da adsorção do Mn, Zn e Cd no solo. A maior adsorção ocorreu no CP05, seguido do CP07 e CP03, indicando que o tempo de residência da solução no solo não influenciou na adsorção deste metal. O que determinou sua maior adsorção foi a quantidade adicionada ao solo.

Foi observada baixa mobilidade do cobre, em relação aos demais metais citados, pois este metal ficou retido em maiores quantidades na primeira camada, em todas extrações.

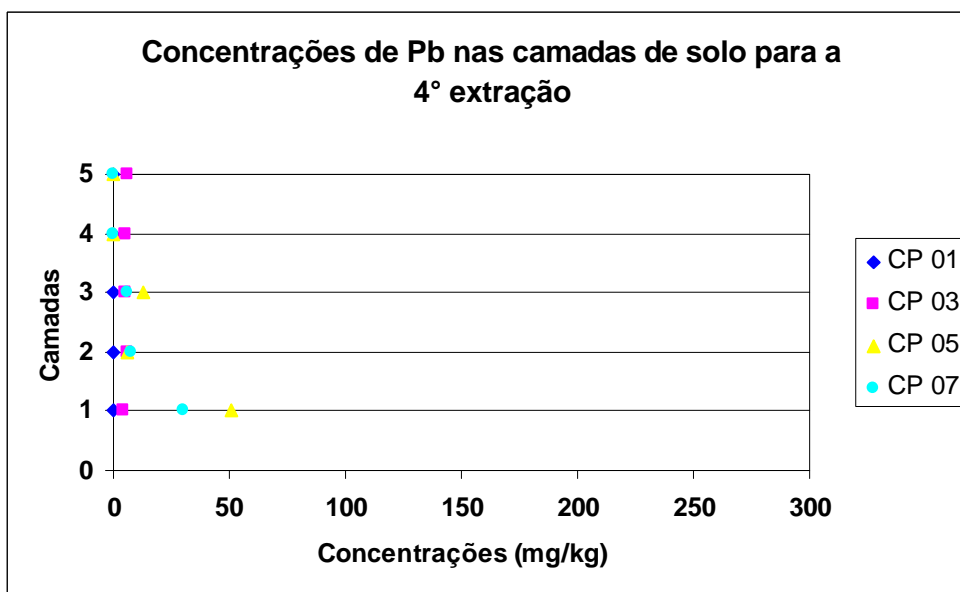
A faixa de concentrações médias de Cu total encontrada em solos temperados é 2 a 250 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e a média encontrada neste trabalho foi de 32 mg kg<sup>-1</sup>.

v) - *Chumbo*

As concentrações de Pb obtidas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.22 (a) e 4.22(b).



(a)



(b)

Figura 4.22 – Extração seqüencial do Pb de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 3ª extração e (b) 4ª extração

### *1ª e 2ª extrações*

- Não foram detectadas concentrações de chumbo no solo das colunas, nas duas primeiras extrações.

#### • *3ª extração*

- O Pb ficou retido apenas na primeira camada de solo das colunas, indicando, com já era de se esperar, baixíssima mobilidade, sendo encontrado em maior quantidade nesta extração.

A baixíssima mobilidade desse metal dá-se em função da sua grande afinidade por matéria orgânica, óxidos de ferro, de manganês e de alumínio. Como o solo estudado não apresentou teor detectável de matéria orgânica, de óxidos manganês e de alumínio, esse metal ligou-se aos óxidos de ferro, que estão presentes no solo, tal como foi apresentado na análise mineralógica (Capítulo 3).

#### • *4ª extração*

- Este metal foi retido na fração residual em maiores quantidades na primeira camada de solo de todas as colunas, devido a sua baixa mobilidade.

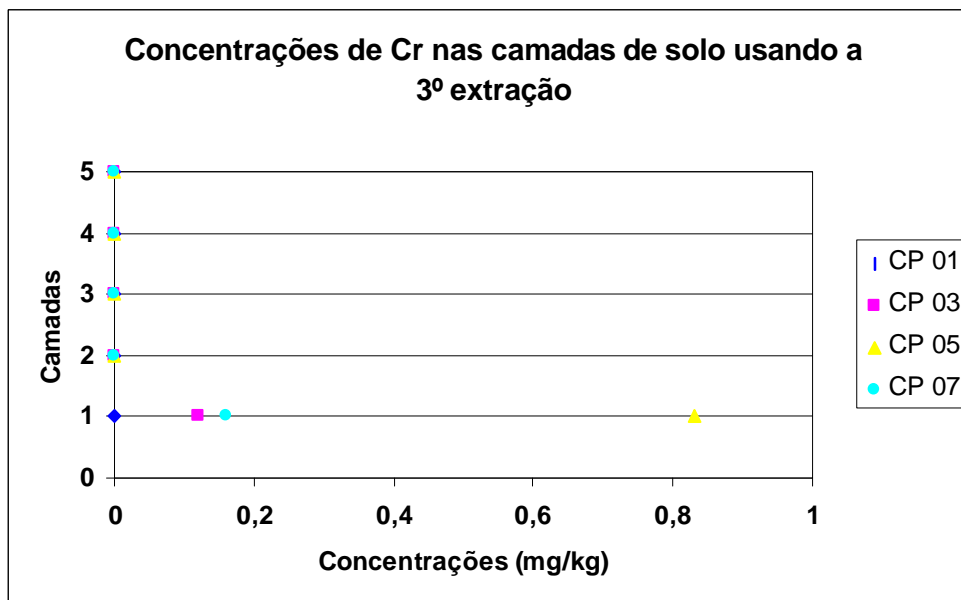
A seqüência de adsorção do Pb nas amostras (3ª e 4ª extrações) foi semelhante à observada para o Cu, (CP05 > CP07 > CP03), indicando que o tempo de residência da solução no solo não influenciou na adsorção desse metal. O que determinou a maior adsorção Pb foi a quantidade adicionada ao solo.

Segundo Matos et al. (1996), a retenção preferencial do cobre e do chumbo, nas frações não trocáveis, indica que, em condições de competição iônica com o Zn e o Cd, esses metais são adsorvidos primeiramente, ocupando sítios de maior energia, restando ao Cd e Zn a ocupação de sítios de menor energia.

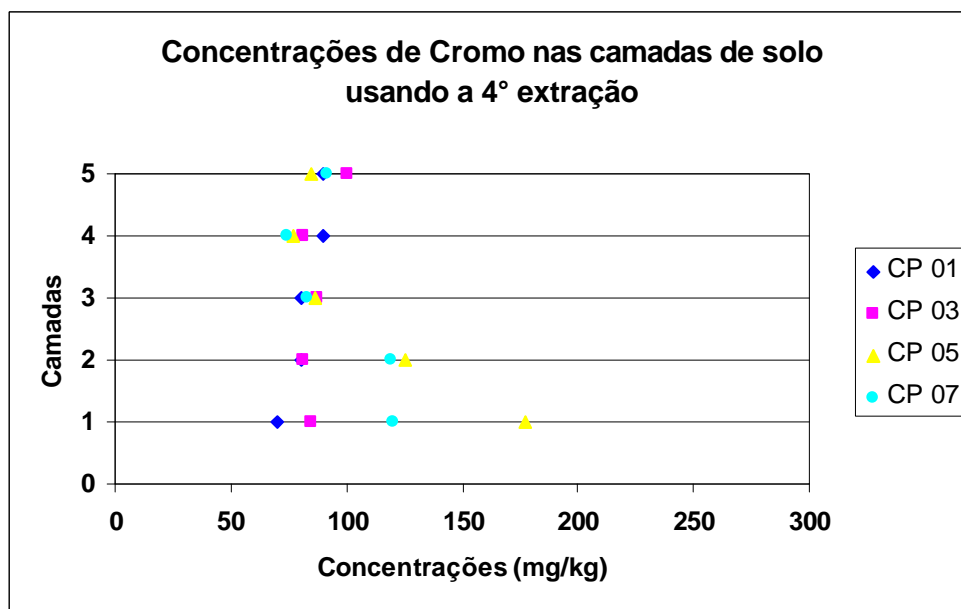
A faixa de concentrações médias de Pb total, encontrada em solos temperados, é de 2 a 300 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e a média encontrada neste trabalho foi de 6,0 mg kg<sup>-1</sup>.

vi) - Crômio

As concentrações de Cr obtidas em cada extração estão apresentadas nas Figuras 4.23(a) e 4.23(b).



(a)



(b)

Figura 4.23 – Extração seqüencial do Cr de amostras de solo após término do ensaio em coluna: (a) 3ª extração e (b) 4ª extração

- *1ª e 2ª extrações*

- Não foram detectadas concentrações de crômio nas duas primeiras extrações.

- *3ª extração*

- Assim como o Pb, o Cr também ficou retido apenas na primeira camada indicando, com já era de se esperar, sua baixíssima mobilidade.

- *4ª extração*

- Ficou ocluso na fração residual apenas nas duas primeiras camadas (CP05 e CP07) tendo em vista que este é um metal de baixa mobilidade. Foram encontradas concentrações de Cr maiores nesta extração do que na 3ª extração.

O Cr foi o segundo metal menos móvel (o Pb foi o mais lento já que foi encontrado apenas na primeira camada das amostras). Embora este metal tenha maior valência que o chumbo, foram detectadas concentrações deste metal na segunda camada nesta extração para os CP05 e CP07.

A seqüência de adsorção do Cr nas amostras (3ª e 4ª extrações) foi semelhante às do Cu e Pb, (CP05>CP07>CP03), indicando que o tempo de residência da solução no solo não influenciou na adsorção deste metal. Do mesmo modo que para o Pb e o Cu, o que determinou a maior adsorção do Cr foi a quantidade adicionada ao solo. Deste modo pode ter ocorrido precipitação deste metal na primeira camada de solo nas colunas, assim como para o Zn, Cd, Cu e Pb.

A faixa de concentrações médias de Cr total encontrada em solos temperados é 5 a 1500 mg kg<sup>-1</sup> (Alloway, 1995) e a média encontrada neste trabalho foi de 80,0 mg kg<sup>-1</sup>.

De modo geral, pode-se concluir também que, dentre os metais estudados, o Mn, Zn e Cd foram encontrados na 1ª extração sendo o Mn o metal encontrado em maiores proporções, em relação ao que foi adicionado constantemente durante o ensaio em coluna. Desta forma o Mn foi o metal mais disponível para lixiviação.

Os cátions adsorvidos eletrostaticamente (trocáveis) encontrados nas amostras de solo foram Mn, Zn, Cd e Cu sendo os três primeiros encontrados em maiores quantidades, em relação as concentrações adicionadas de cada metal no ensaio em coluna.

Todos os metais foram encontrados na 3<sup>a</sup> extração, sendo encontrados em maiores quantidades, proporcionais ao que foi adicionado as amostras, os metais cobre e chumbo. Estes são, portanto, os metais que foram preferencialmente adsorvidos especificamente e, ou, precipitados nas amostras.

Apenas o Cd não foi encontrado na fração residual do solo (4<sup>a</sup> extração) e o Cr<sup>3+</sup> foi o metal encontrado em maiores quantidades nesta extração, em relação ao que foi adicionado

#### 4.1.1.4.2 pH

Os valores de pH nas amostras de solo retirados das colunas, ao final dos ensaios, estão apresentados na Tabela 4.2.

Observa-se que o solo do corpo de prova CP04 foi o que apresentou o menor valor de pH. Este corpo de prova também apresentou os menores valores de pH no efluente, indicando ter havido menor precipitação de metais nesse meio, quando comparado aos outros e, conseqüentemente maior valor de condutividade hidráulica final (Tabela 4.3).

Tabela 4.2 Valores de pH em amostras de solo retiradas das colunas após término dos ensaios

	CP01 (branco)	CP02	CP03	CP04	CP05	CP06 (branco)	CP07	CP08
pH	6,8	5,7	5,8	5,4	5,7	6,1	5,7	5,7

Tabela 4.3 Valores finais de condutividade hidráulica no solo com a percolação da solução contaminante nas colunas

Amostras	CP02	CP03	CP04	CP05	CP07	CP08
K <sub>final</sub> (m s <sup>-1</sup> )	6.5E-09	6.4E-09	1.8E-08	7.1E-09	1.1E-08	2.1E-09

#### 4.1.1.5 Análise física do solo

Os resultados de argila dispersa em água nas amostras de solo retirados das colunas, utilizando-se as agitações rápida e lenta foram bastante semelhantes. Os valores médios de argila dispersa em água, estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Argila dispersa em água quantificadas em amostras de solo retiradas das colunas

Amostras	CP02	CP04	CP06	CP08
Argila dispersa (kg kg <sup>-1</sup> )	0,002	0,002	0,005	0,003
IF*	0,99	0,99	0,988	0,99

\*Índice de Flocculação

Os valores de argila dispersa indicam pouca dispersão de material fino nas amostras de solo analisadas. Esperava-se obter resultados de argila dispersa maiores, já que os resultados de condutividade hidráulica indicaram ter havido dispersão da argila com a percolação de água destilada, porém como as amostras ficaram armazenadas por 2 meses e 23 dias (as amostras ficaram armazenadas por este tempo por indefinição de quais as melhores análises a serem realizadas nas amostras), acredita-se que tenha ocorrido o fenômeno de tixotropia. O que pode ter acontecido é que as argilas compactadas podem exibir efeitos tixotrópicos (ganho de resistência e rigidez com o tempo) consideráveis, apresentando tendência natural em floccular, com o tempo de armazenamento. Segundo Boscov (1997), podem ocorrer mudanças na estrutura da água adsorvida em amostras compactadas armazenadas, evidenciadas por medições que mostram decréscimo da pressão neutra com o tempo após a compactação.

#### 4.1.1.6 Análises Micromorfológicas

Foram realizadas microfotografias no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e no microscópio ótico.

Para melhor visualização dos poros, foram montados mosaicos de 50% das lâminas preparadas com fotos tiradas no microscópio ótico. As fotos tiradas no MEV permitiram a visualização de maior quantidade de fissuras na amostra

sem percolação de contaminante (CP06) que nas outras amostras (CP02, CP04 e CP08). A seguir, estão apresentados os mosaicos das amostras CP02, CP04 e CP06.(Figuras 4.24, 4.25 e 4.26).

Não foi realizado o mosaico ótico de CP08 porque a amostra separada para fazer a lâmina não se encontrava em quantidade suficiente para a avaliação.

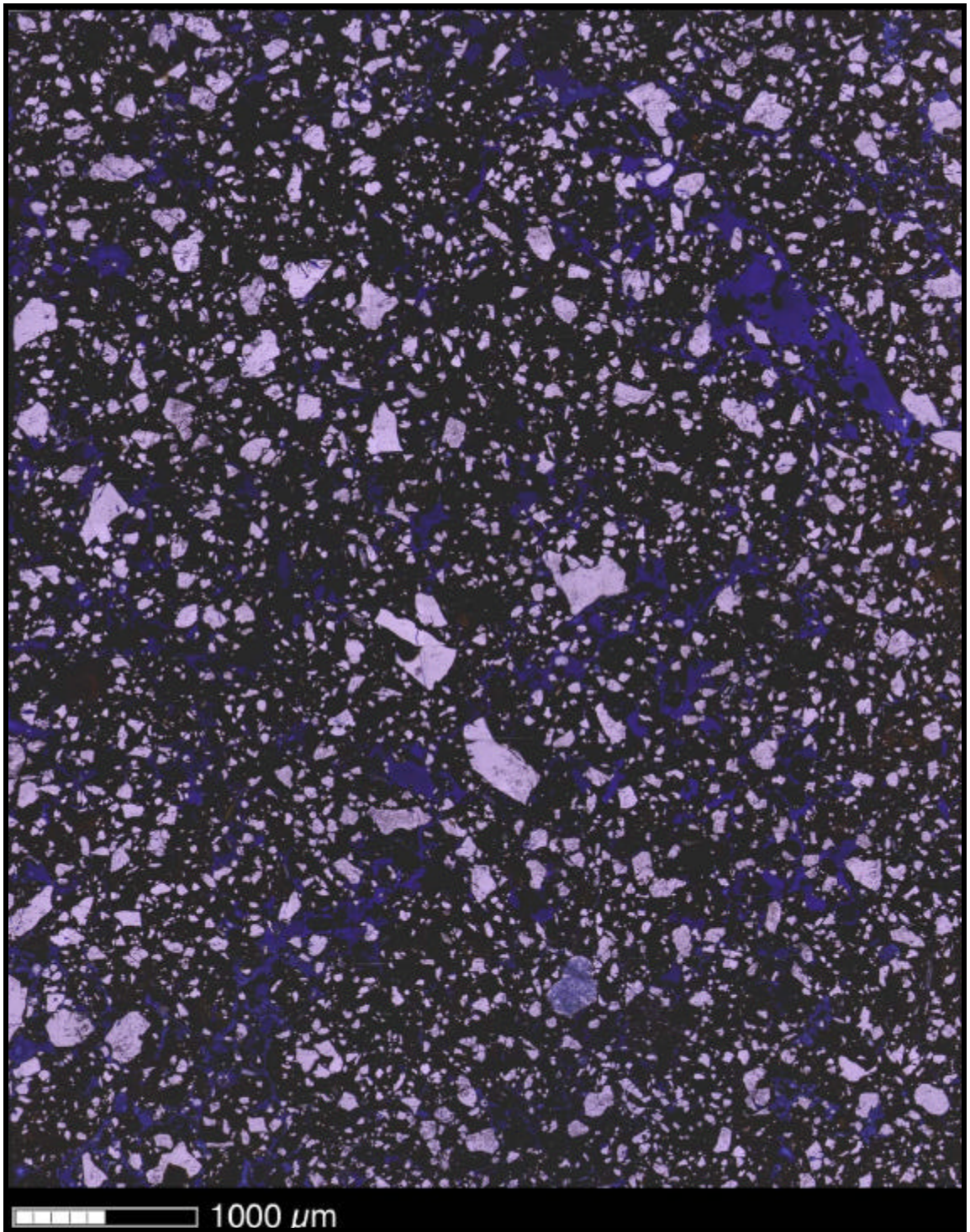


Figura 4.24 – CP02 - Mosaico com microscópio ótico

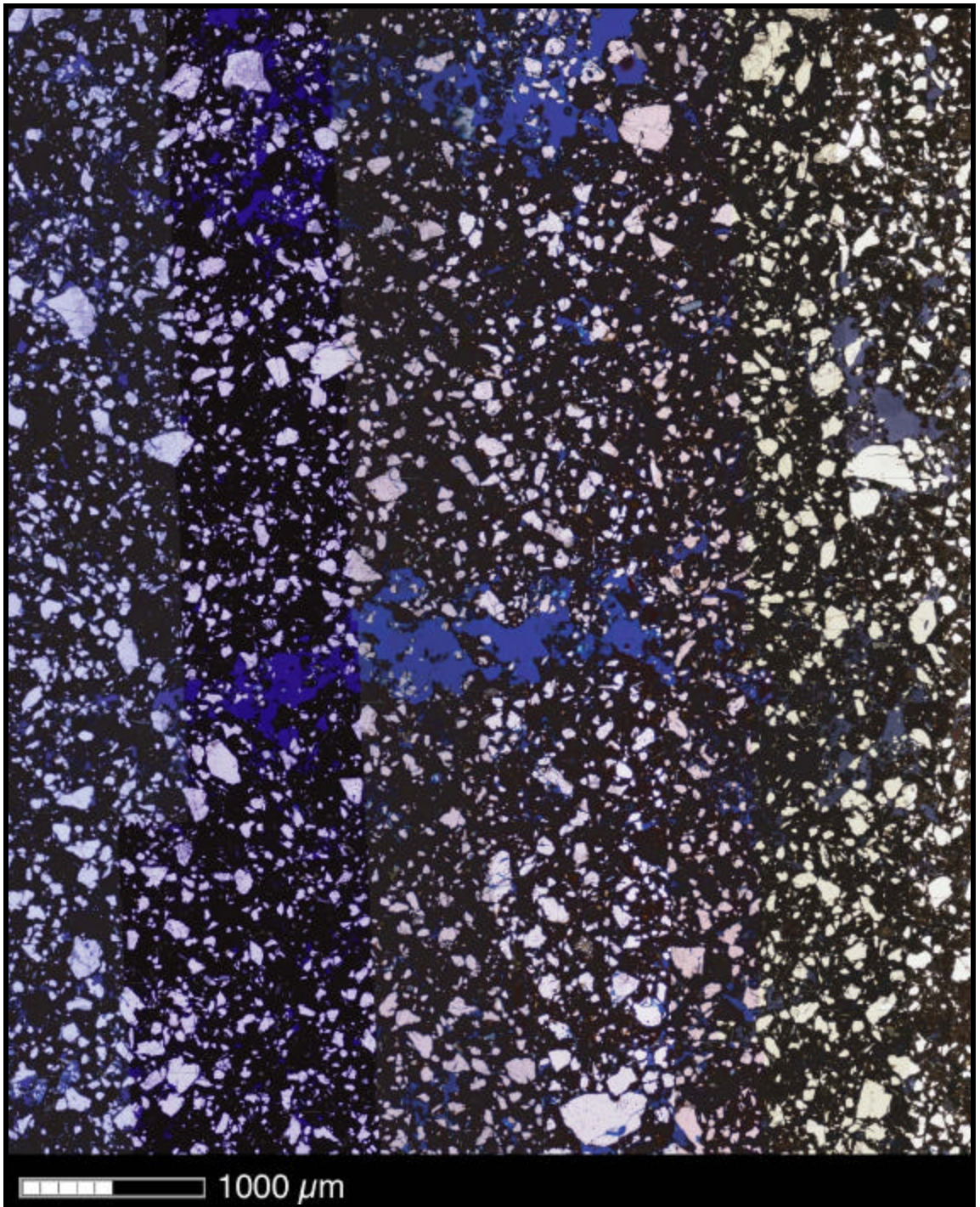


Figura 4.25 – CP04 - Mosaico com microscópio ótico

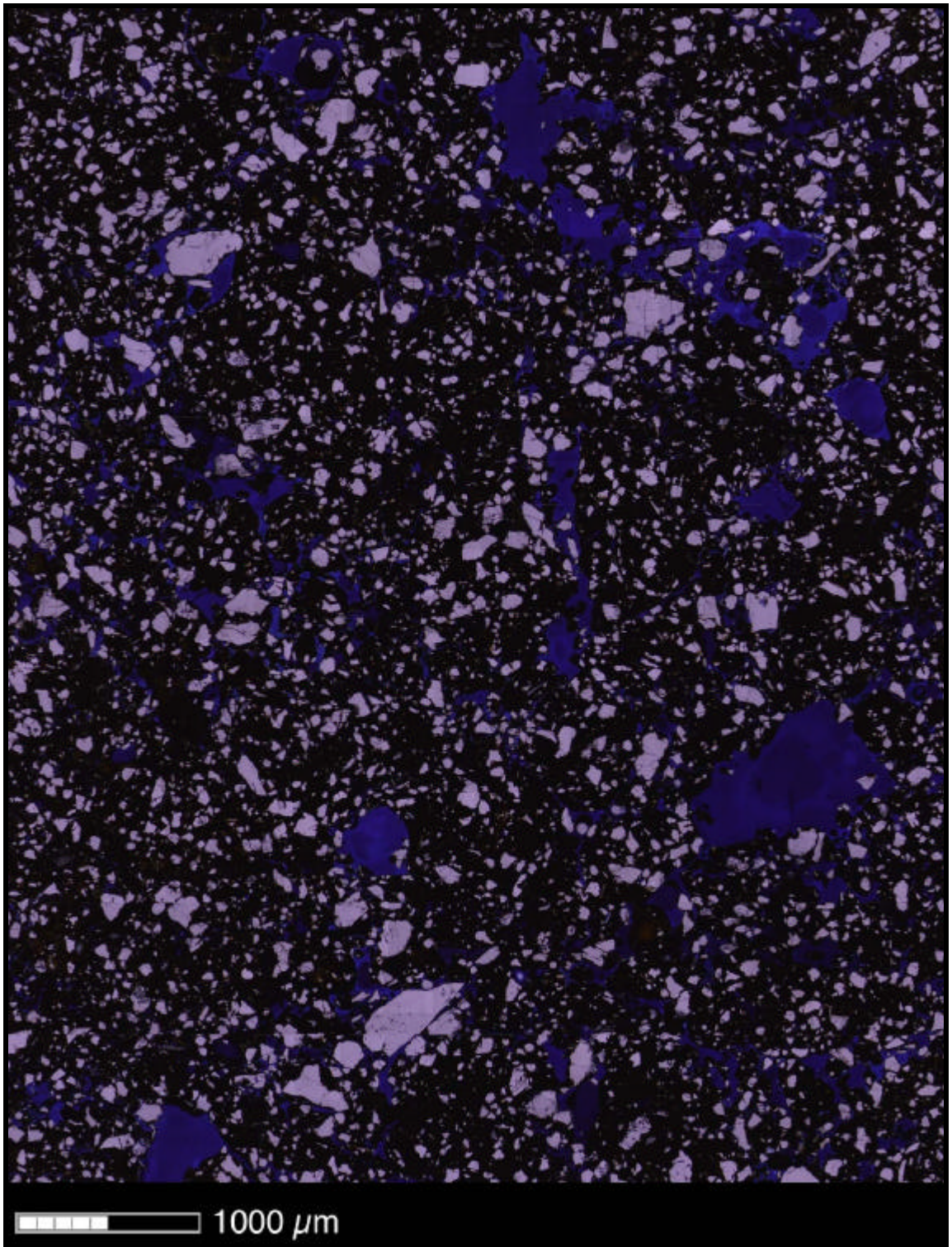


Figura 4.26 – CP06 (*branco*) - Mosaico com microscópio ótico

Uma maior quantidade de macroporos, tingidos em azul, é observada no CP06, amostra percolada com água destilada e, tal como mostrado anteriormente, a que apresentou a maior condutividade hidráulica. A amostra CP04 apresentou poros maiores do que os do CP02, já que no primeiro a condutividade hidráulica final foi maior do que no segundo, indicando menor *entupimento* dos macroporos.

Nas Figuras 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30, mostra-se a presença de fissuras, indicadas por setas vermelhas, nas amostras CP06 (branco), CP02, CP04 e CP08, respectivamente, obtidas no MEV.

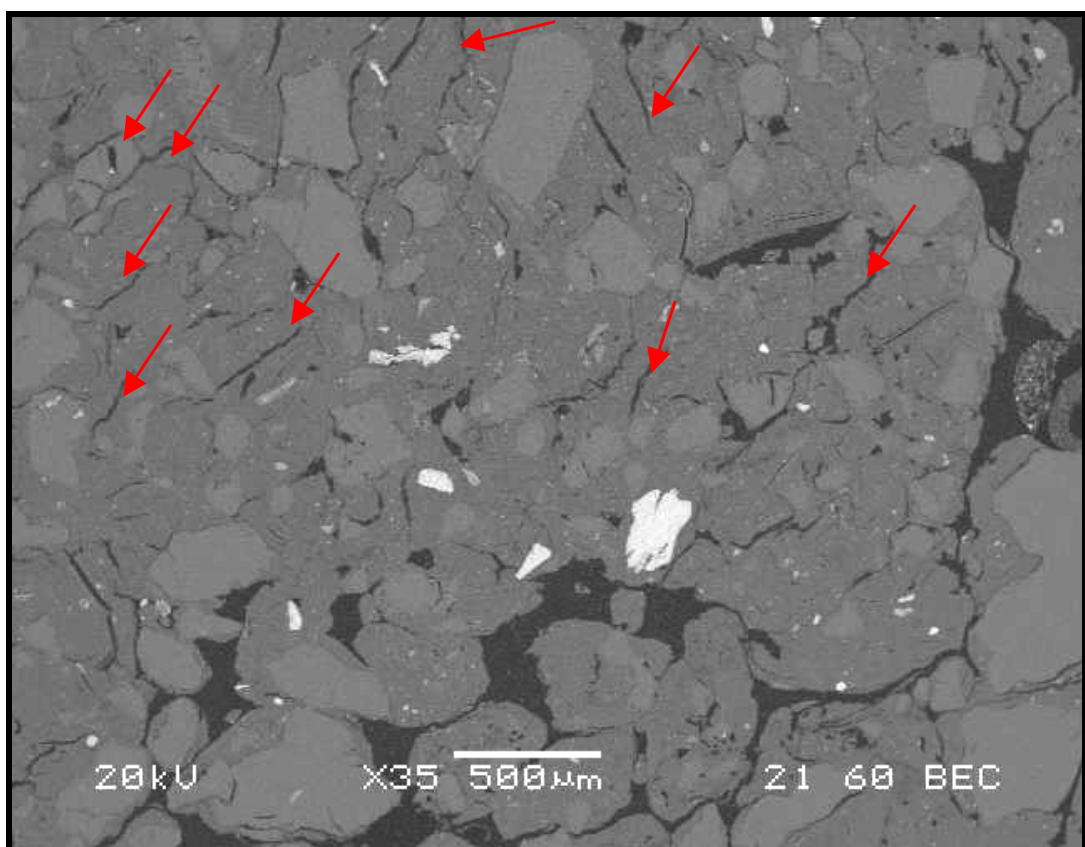


Figura 4.27 - CP06 (*branco*) - Presença de *várias* fissuras no material (MEV)

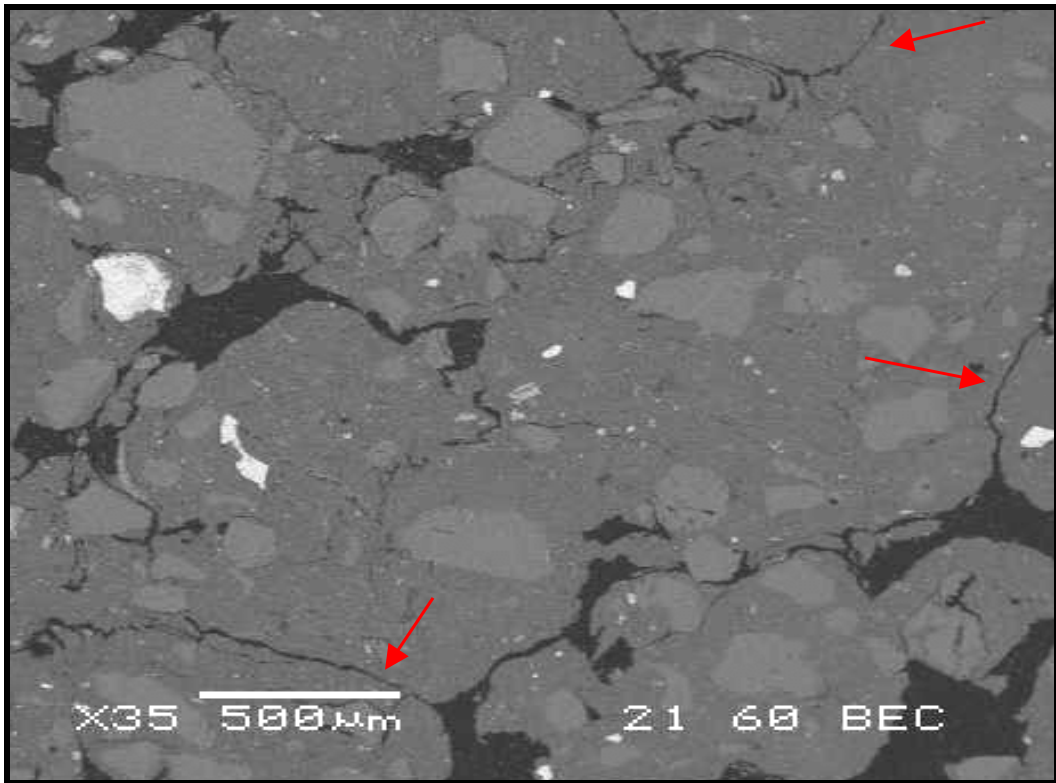


Figura 4.28 - CP02 - Presença de *poucas* fissuras no material (MEV)

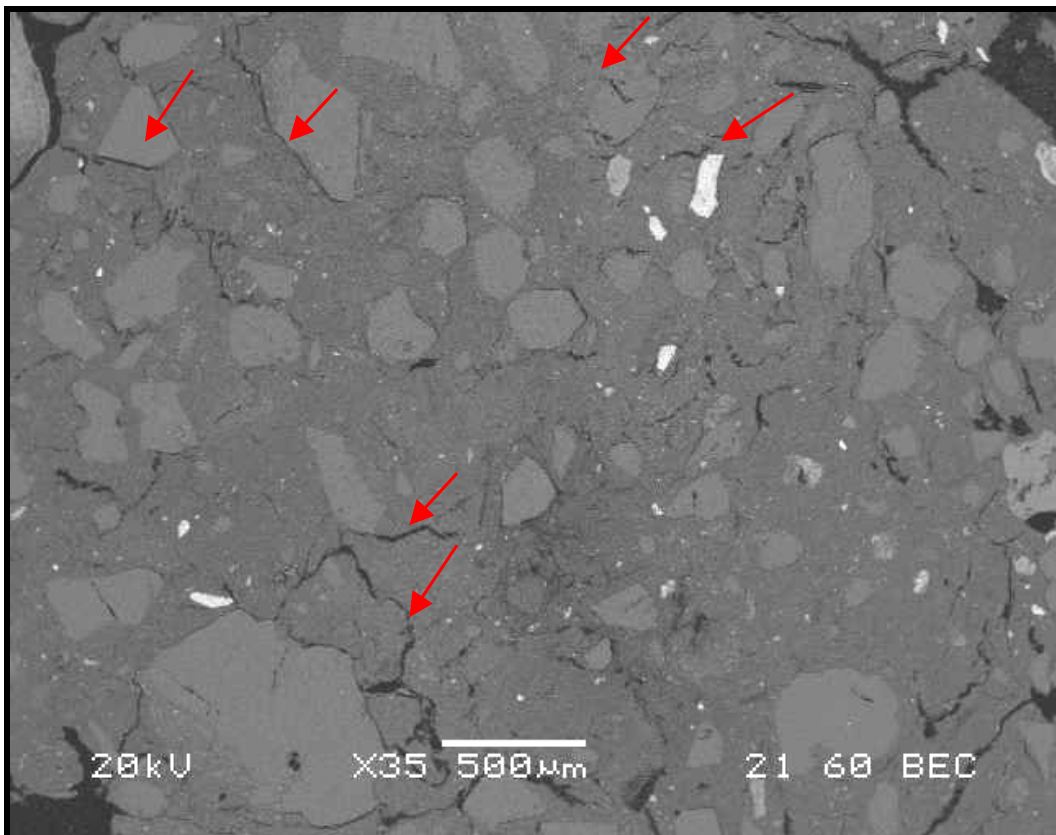


Figura 4.29 - CP04 - Presença de *poucas* fissuras no material (MEV)

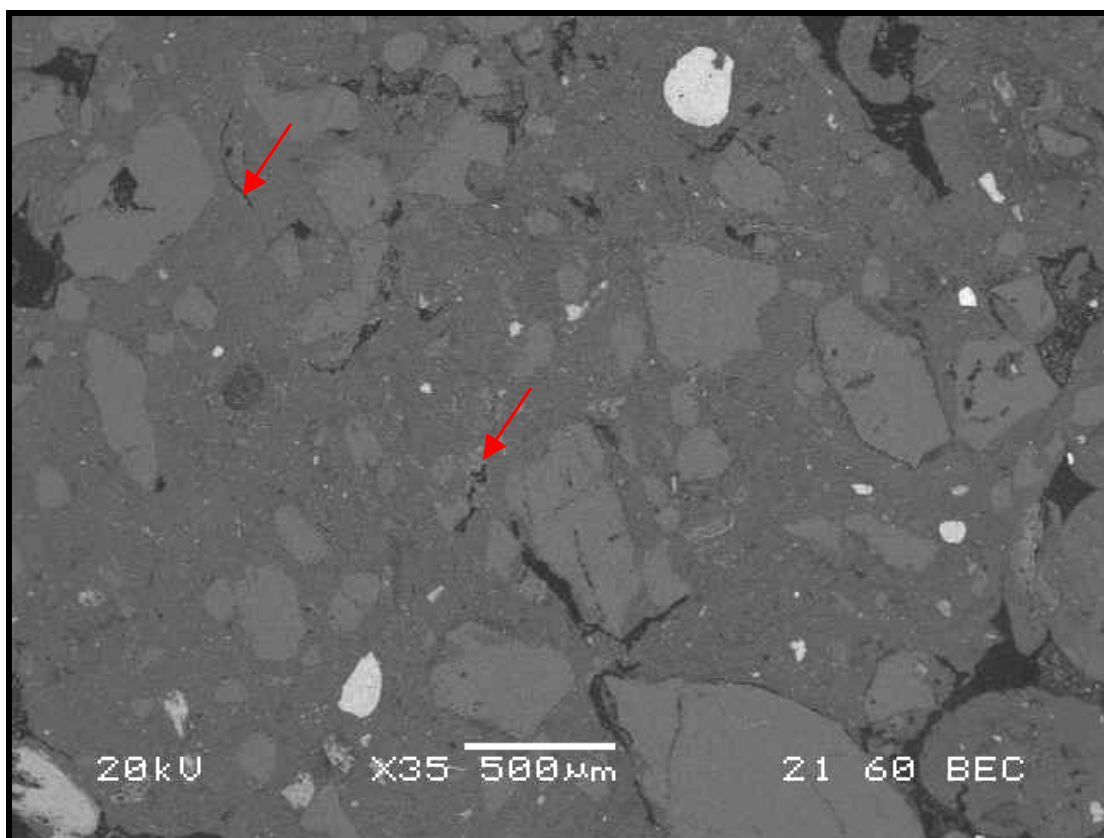
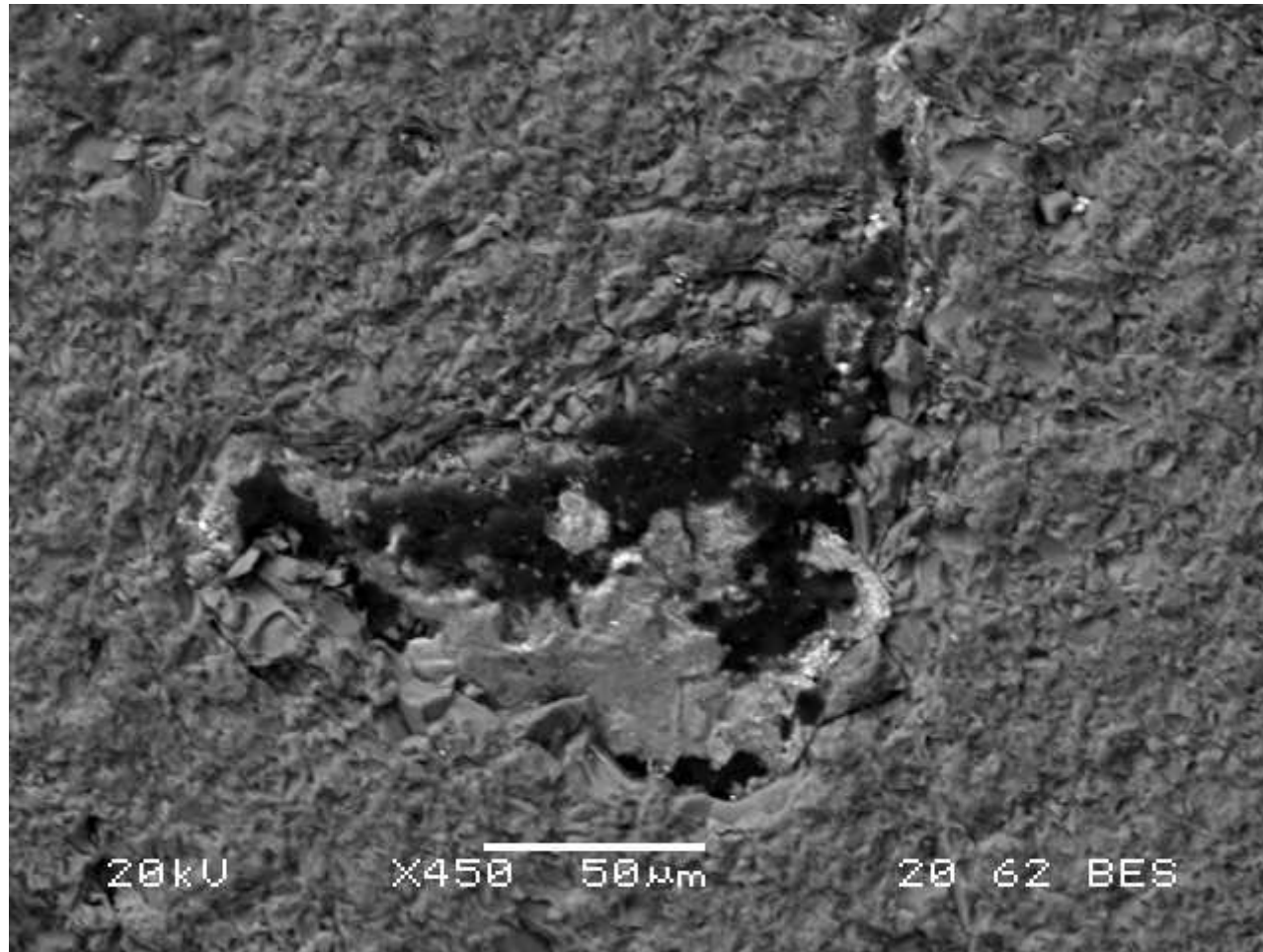


Figura 4.30 - CP08 - Presença de *poucas* fissuras no material (MEV)

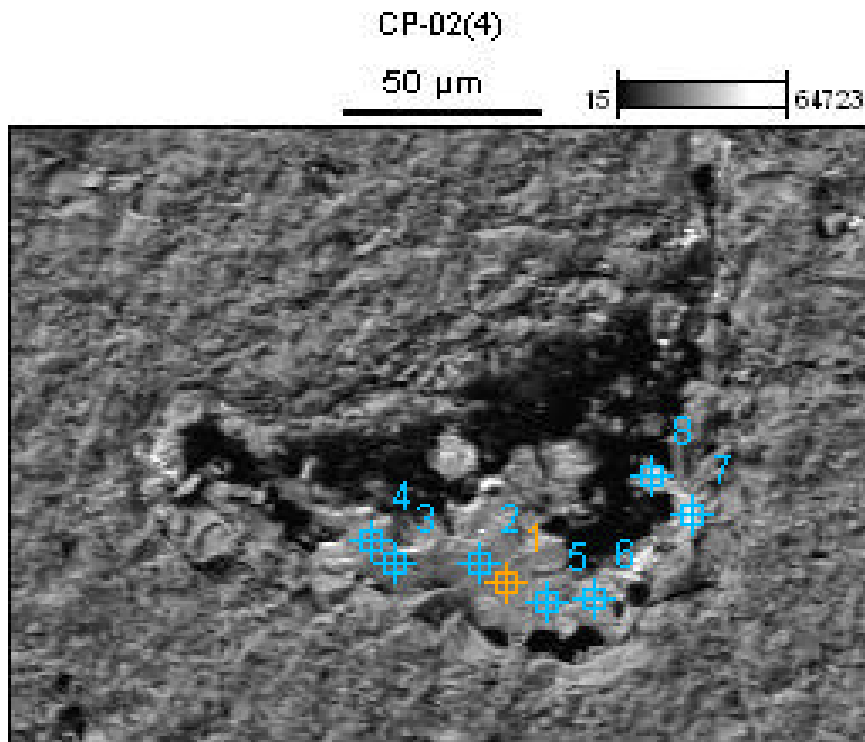
Possivelmente, essas fissuras, presentes em maior quantidade em CP06 (Figura 4.27), tenham sido bloqueadas pelos precipitados formados durante a percolação da solução contaminante nas colunas de solo e também por possível carreamento de partículas durante o ensaio (Figuras 4.28, 4.29 e 4.30).

Foram realizadas, também, análises EDS na amostra CP02. O EDS possibilitou análise quantitativa de elementos químicos presentes no solo, por meio da diferenciação na cor. Desta forma, foi possível identificar a composição qualitativa, incluindo-se a presença de metais adsorvidos e/ou precipitados na amostra.

Na figura abaixo, mostra-se uma estrutura diferente da encontrada na amostra CP02.



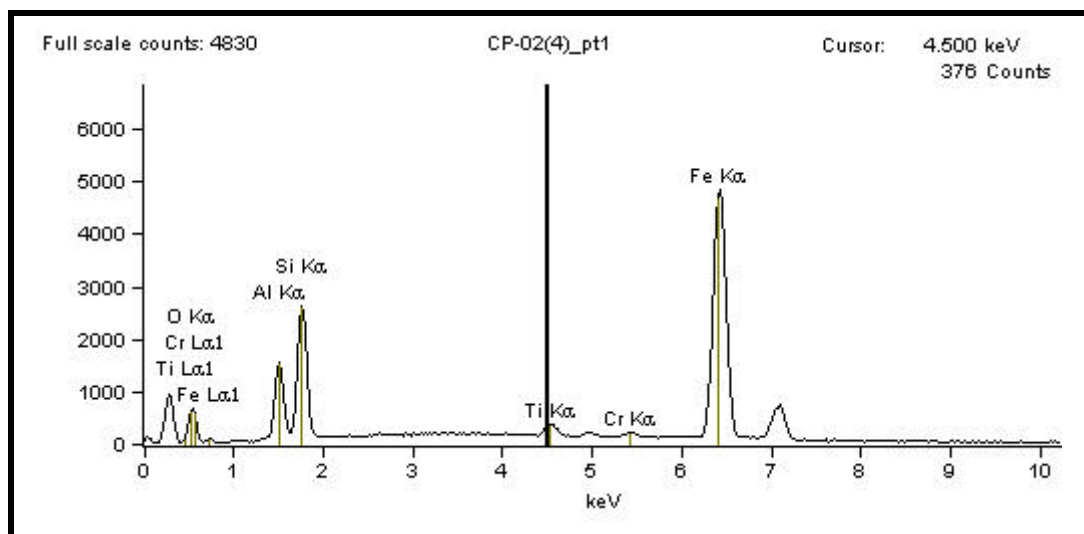
(a)



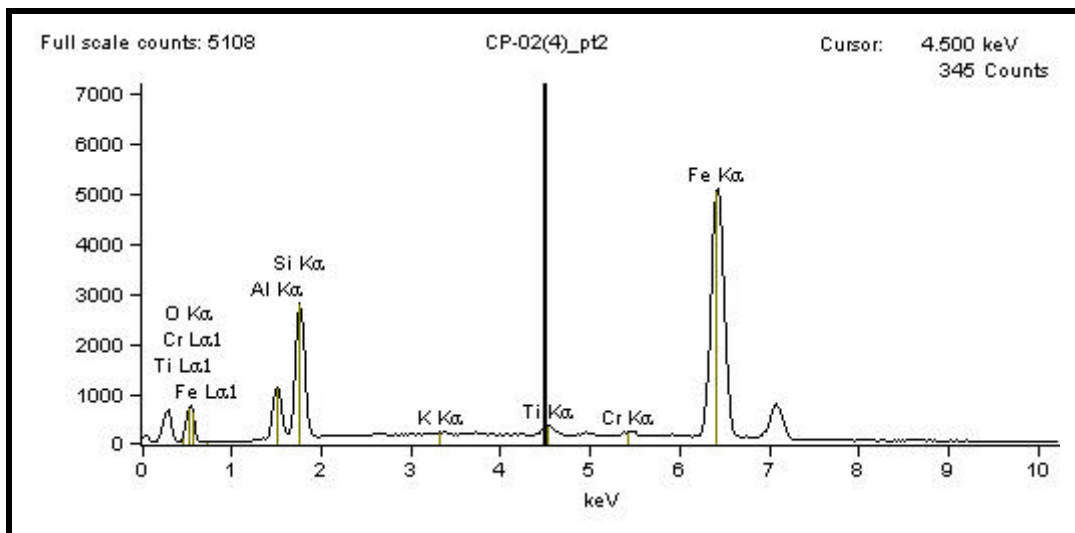
(b)

Figura 4.31 – Microfotografia da amostra CP02 (a) Visão geral da estrutura presente na microfotografia, (b) localização dos pontos.

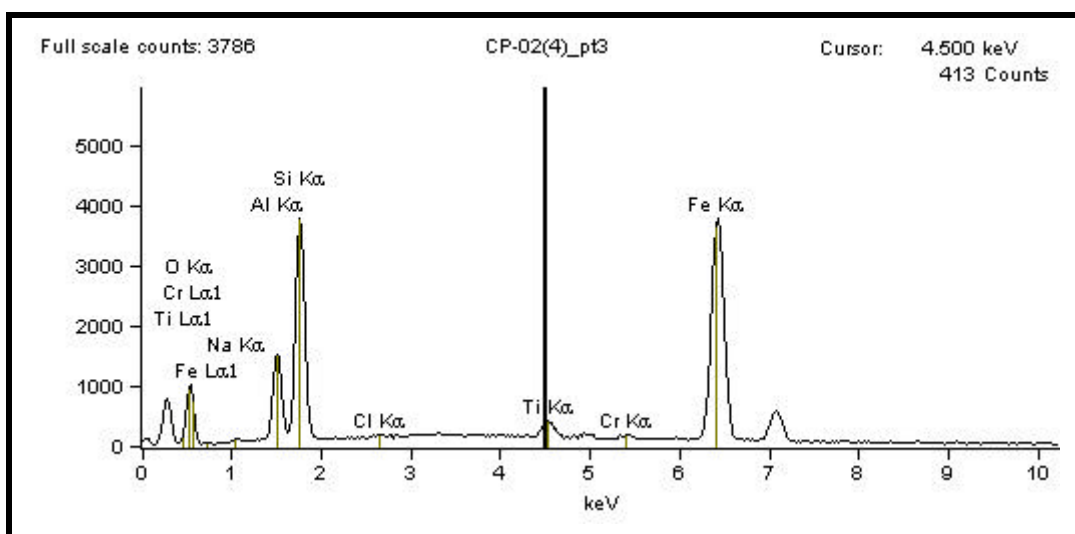
Em seguida, apresentam-se os diagramas de composição de cada ponto marcado na Figura 4.31 (Figuras 4.32a, 4.32c, 4.32d,b4.32e, 4.32f, 4.32g, 4.32h).



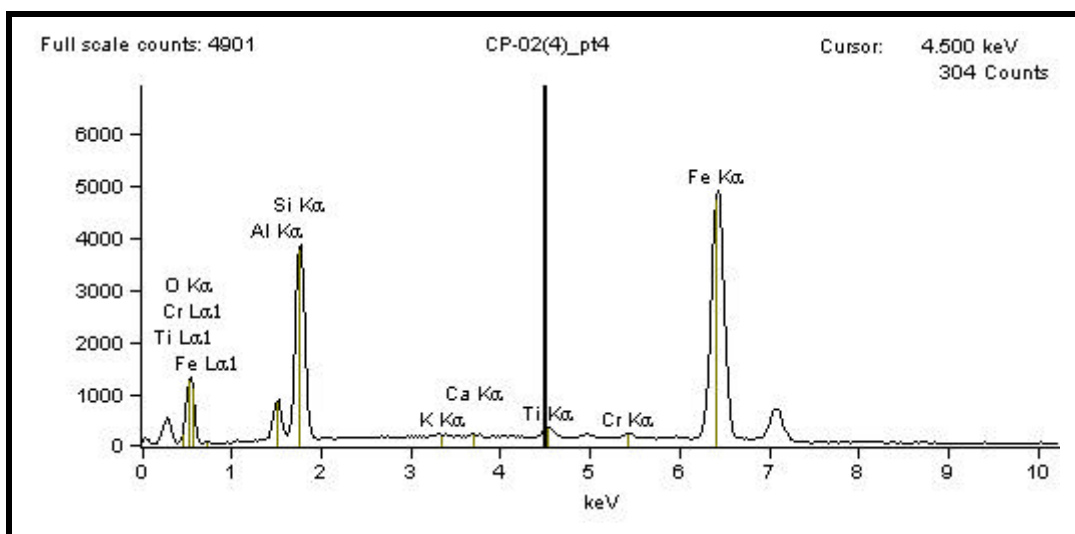
(a)



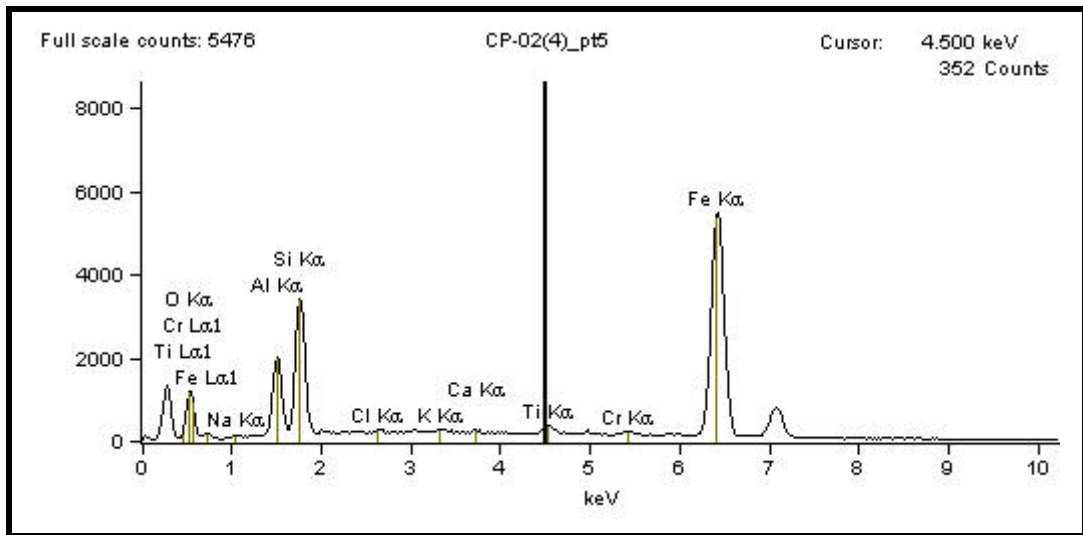
(b)



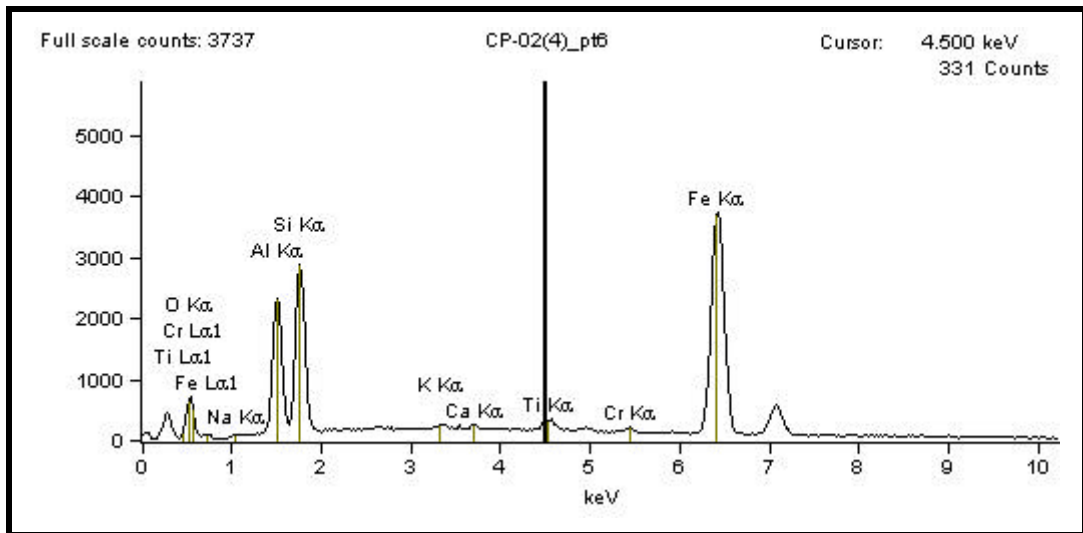
(c)



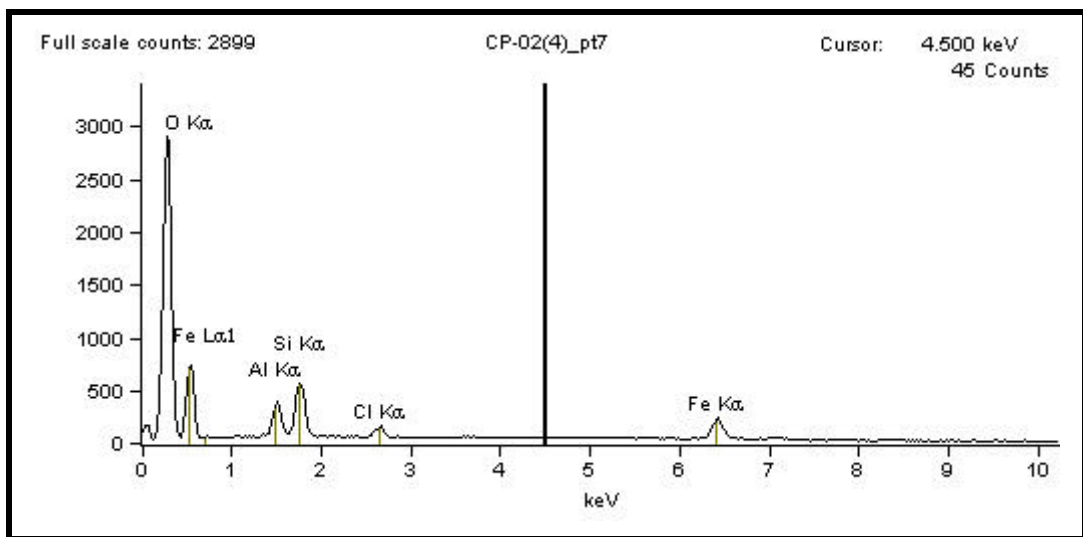
(d)



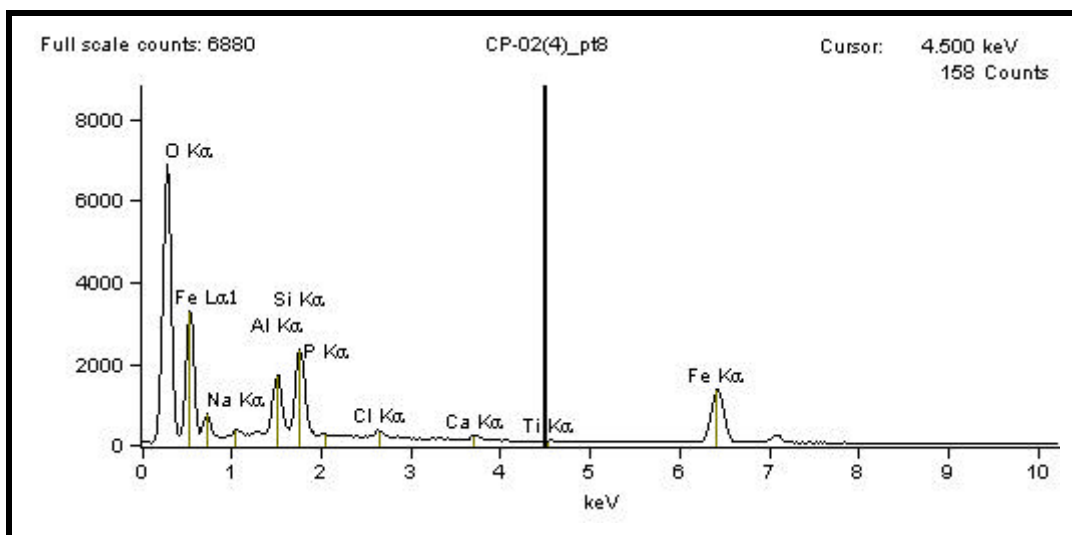
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 4.32 – Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia tirada da amostra CP02, (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3, (d) ponto 4, (e) ponto 5, (f) ponto 6, (g) ponto 7, e (h) ponto 8.

Tabela 4.5 – Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 4.31

	O	Na	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe
CP-02(4)_pt1	36.33		5.73	8.51					1.15	0.58	47.71
CP-02(4)_pt2	35.84		4.12	8.69			0.08		0.88	0.71	49.68
CP-02(4)_pt3	38.46	0.53	5.73	12.80		0.14			1.64	0.40	40.31
CP-02(4)_pt4	37.02		2.77	11.93			0.08	0.12	0.94	0.52	46.61
CP-02(4)_pt5	36.76	0.50	6.18	9.38		0.12	0.14	0.12	0.80	0.63	45.39
CP-02(4)_pt6	38.13	0.55	9.17	10.03			0.18	0.20	1.16	0.47	40.13
CP-02(4)_pt7	42.20		11.54	19.76		4.55					21.95
CP-02(4)_pt8	39.98	3.94	10.22	14.37	0.24	1.56		0.72	0.47		28.50

Observa-se que, dos 6 metais adicionados à amostra, apenas o crômio foi encontrado (nos 5 primeiros pontos) no solo. As porcentagens são baixas, pois a análise é qualitativa, e como esta estrutura é um óxido de ferro, as maiores porcentagens são de ferro e oxigênio (Tabela 4.5). Embora se suspeite de ter

ocorrido precipitação nesta estrutura, por ser distinta das observadas nas outras lâminas, isso não pode ser afirmado com certeza.

Outra análise EDS foi realizada para verificar a presença de outros metais nas amostras de solo (Figuras 4.33 e 4.34).

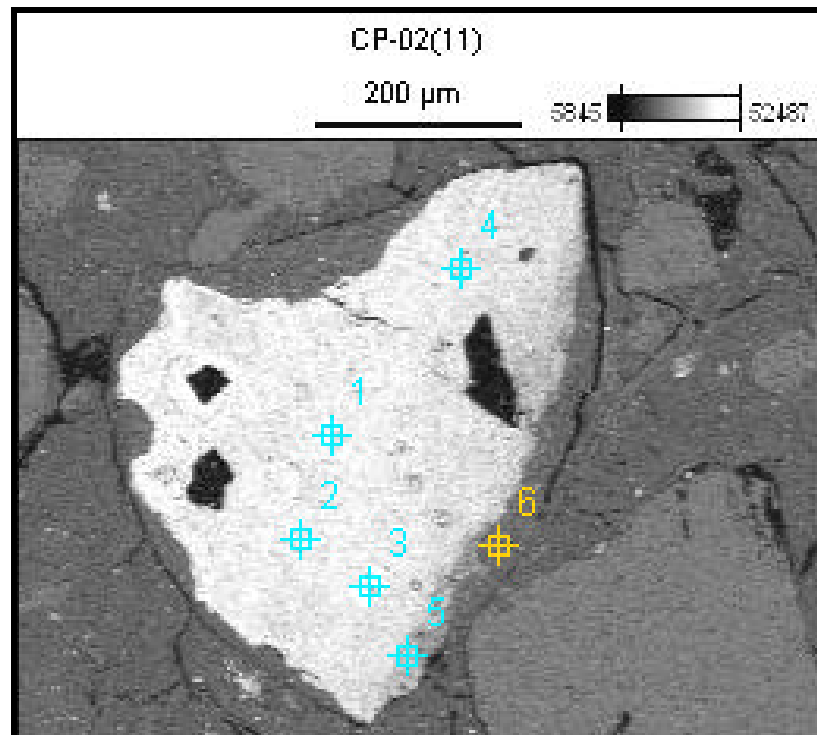
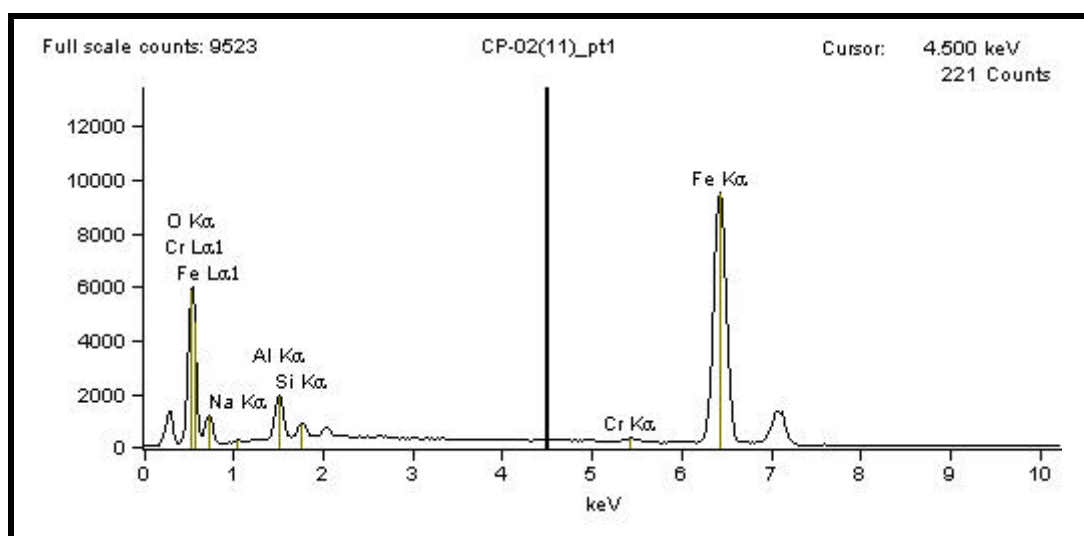
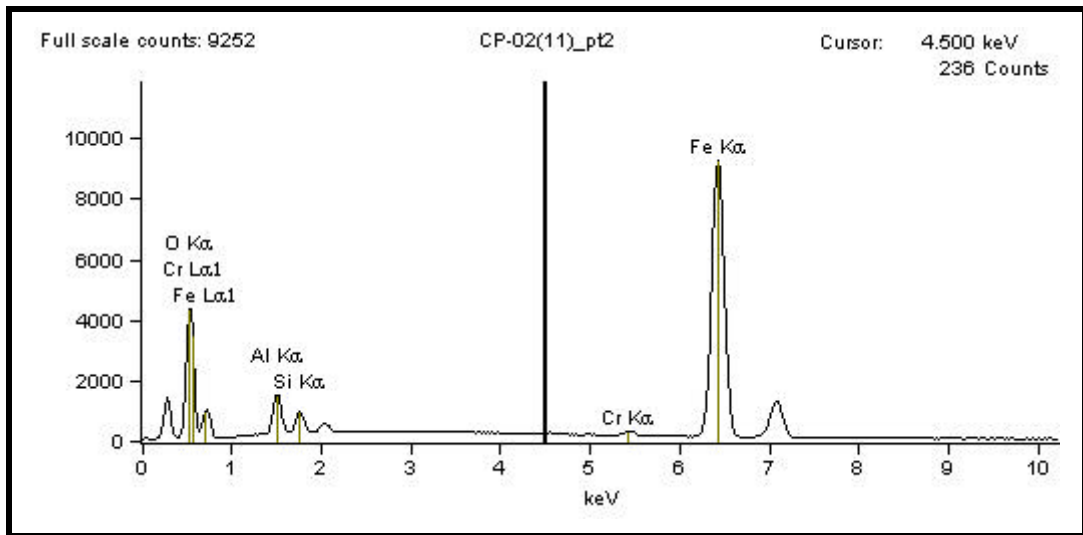


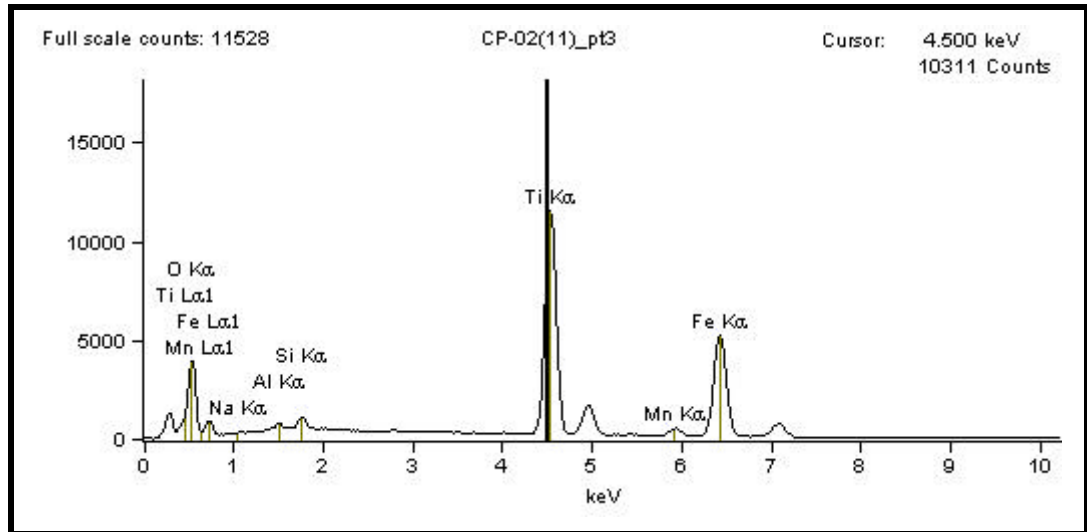
Figura 4.33 - Análise EDS nos pontos 1 a 8 (microfotografia do CP02)



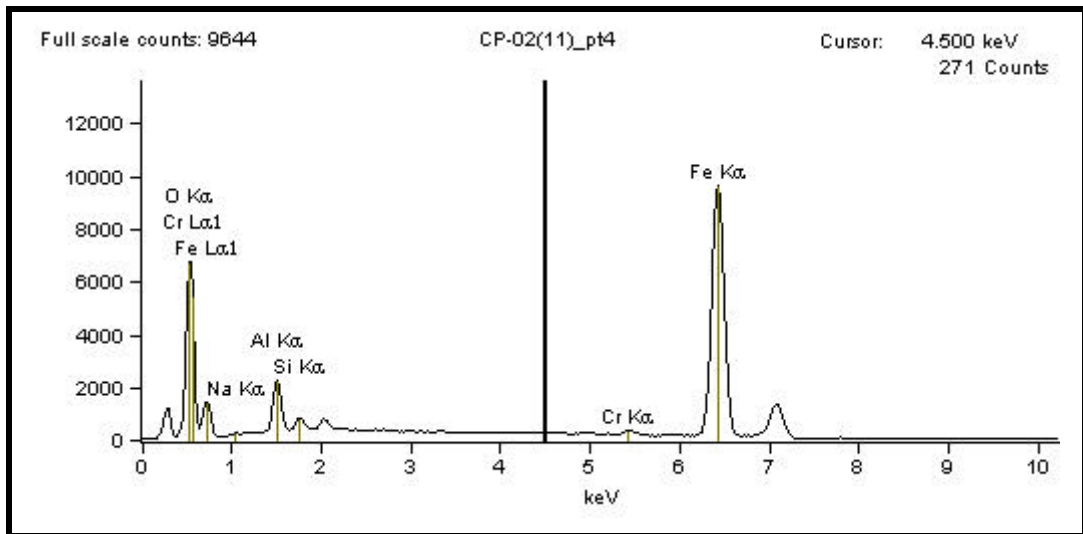
(a)



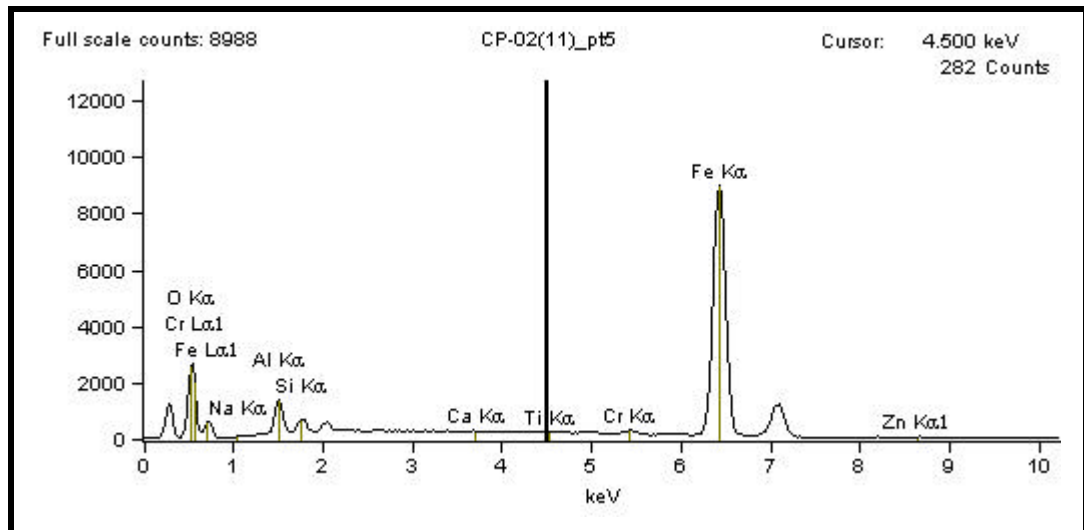
(b)



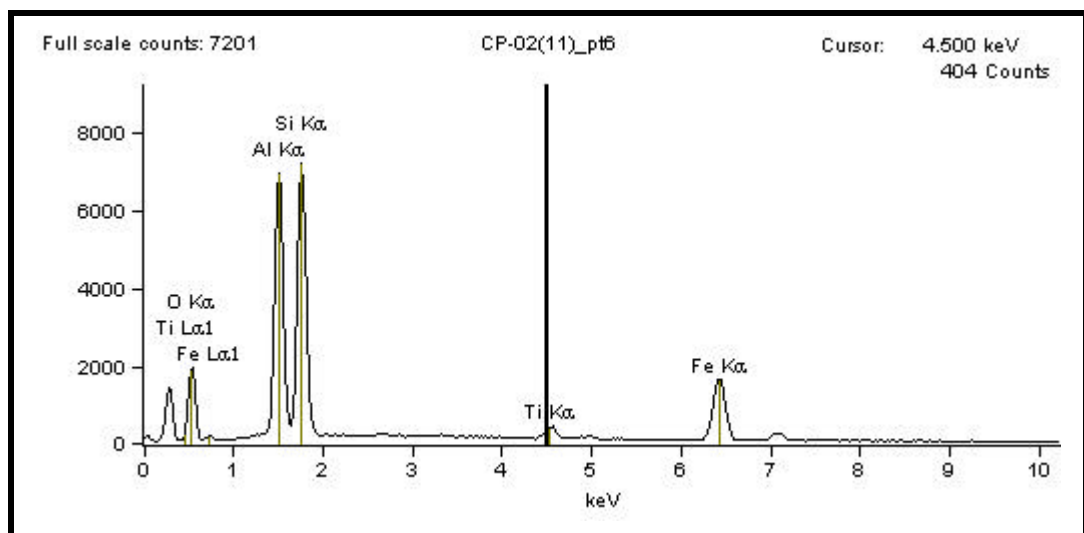
(c)



(d)



(e)



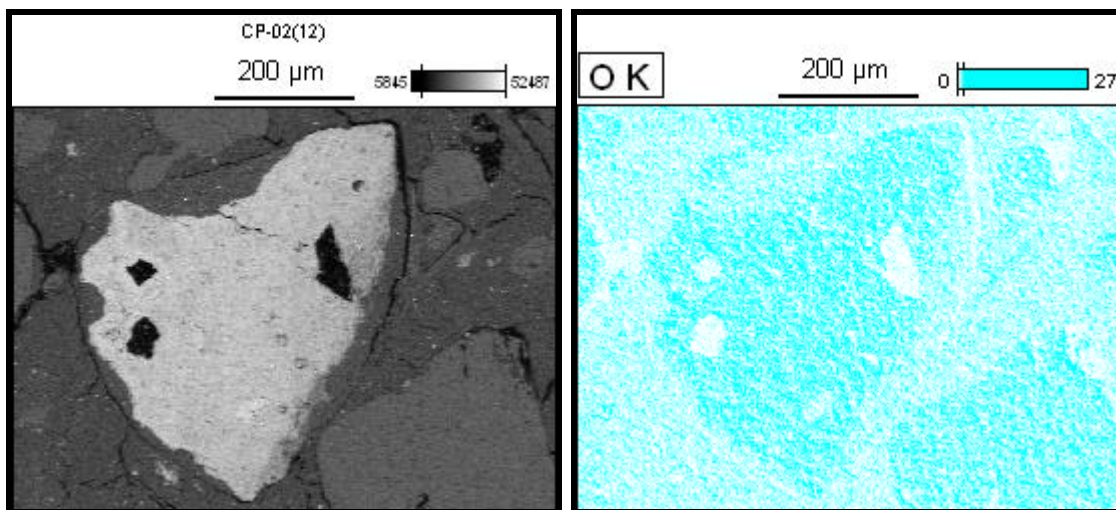
(f)

Figura 4.34 – Diagramas indicando os elementos químicos encontrados na microfotografia tirada da amostra CP02, (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3, (d) ponto 4, (e) ponto 5, (f) ponto 6.

Tabela 4.6 – Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos pontos marcados na Figura 4.33

	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>
CP-02(11)_pt1	32,18	0,42	4,48	1,39			0,61		60,92	
CP-02(11)_pt2	32,15		3,86	1,70			0,59		61,70	
CP-02(11)_pt3	35,77	0,36	0,49	0,99		31,66		2,01	28,72	
CP-02(11)_pt4	32,33	0,37	5,38	1,10			0,68		60,14	
CP-02(11)_pt5	31,85	0,50	3,71	1,32	0,10	0,18	0,71		61,09	0,55
CP-02(11)_pt6	45,77		17,70	19,73		1,40			15,40	

Nesta análise, dos seis metais adicionados à amostra, foram encontrados somente o Mn e o Cr (Tabela 4.6). Para definir a distribuição destes elementos, foram realizados mapas composicionais e também de O, Al, Si, e Fe (encontrados nos pontos analisados), apresentados nas Figuras 4.35(a), 4.35(b), 4.35(c), 4.35(d), 4.35(e), 4.35(f) e 4.35(g).



(a)

(b)

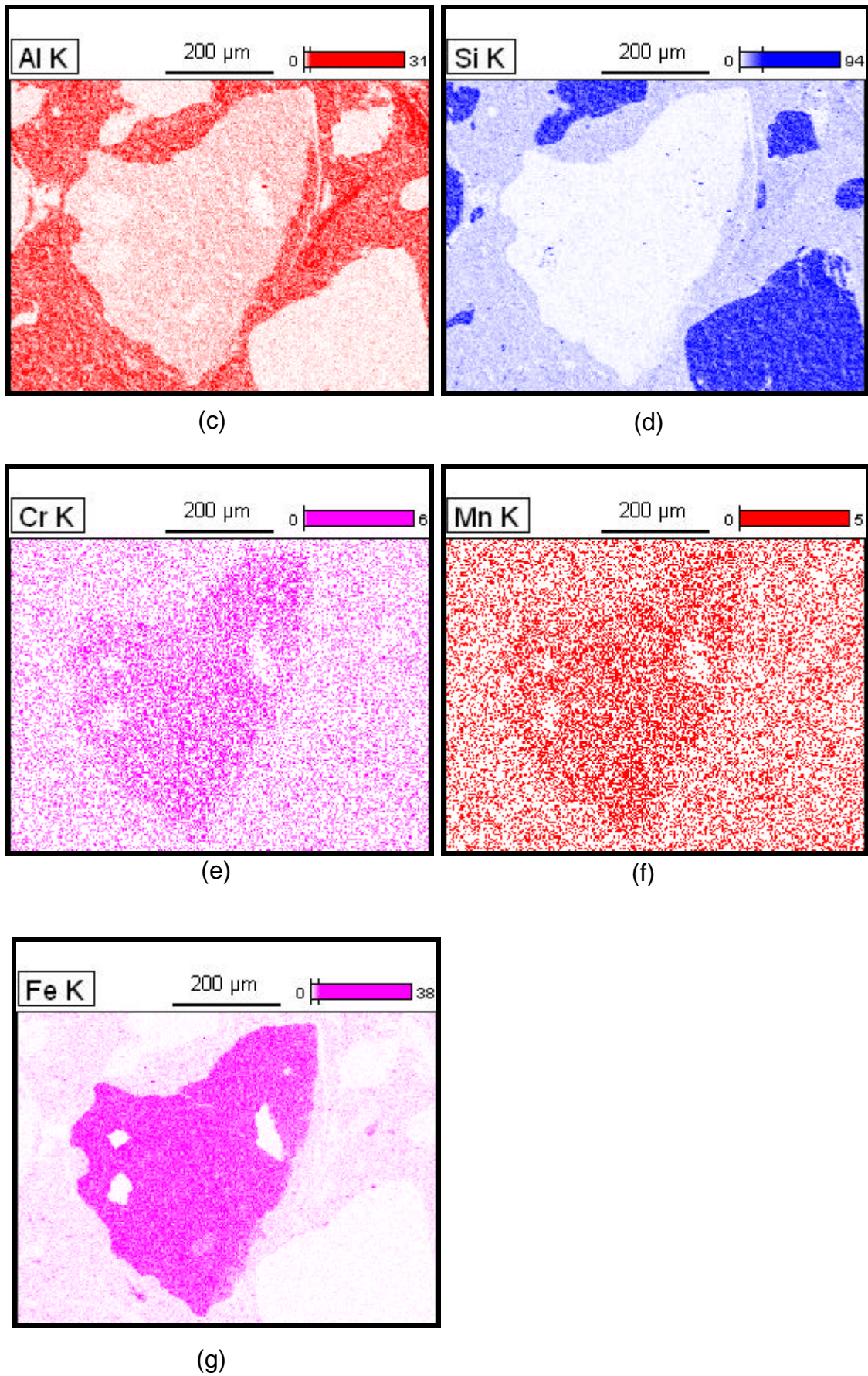


Figura 4.35 - Mapas de concentrações dos elementos: (a) microfotografia do MEV, (b) O, (c) Al, (d) Si, (e) Cr, (f) Mn e (g) Fe

Nas figuras, mostra-se que, nos locais onde existem maiores concentrações de óxidos de ferro, ocorrem também as maiores concentrações de cromo e manganês, podendo estes metais estarem adsorvidos e/ou precipitados ou mesmo estarem naturalmente presentes nas amostras de solo analisadas.

#### 4.1.2 Amostras do Grupo II

Os valores de condutividade hidráulica com água destilada versus T estão apresentados na Figura 4.36. Como este ensaio foi repetição do conduzido por Azevedo et al. (2005), os resultados de condutividade hidráulica com água destilada versus T deste trabalho são apresentados na Figura 4.37.

As curvas de condutividade hidráulica com contaminante vs. T, obtidas neste trabalho e as obtidas por Azevedo et al. (2005) estão apresentadas na Figura 4.38. e 4.39, respectivamente.

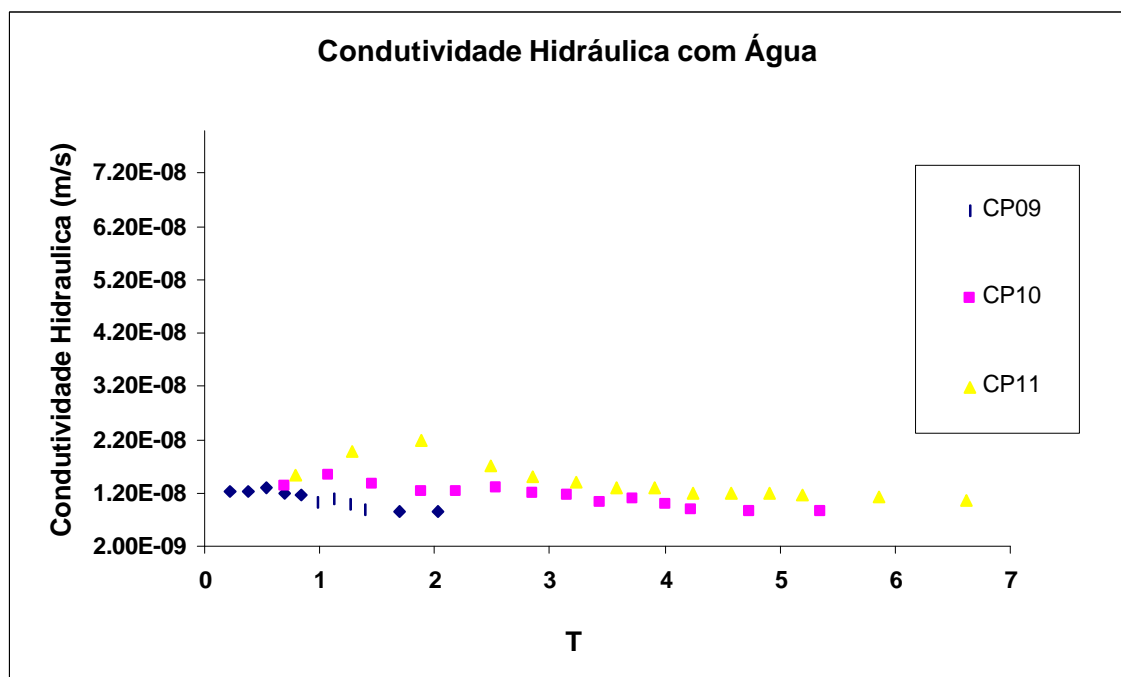
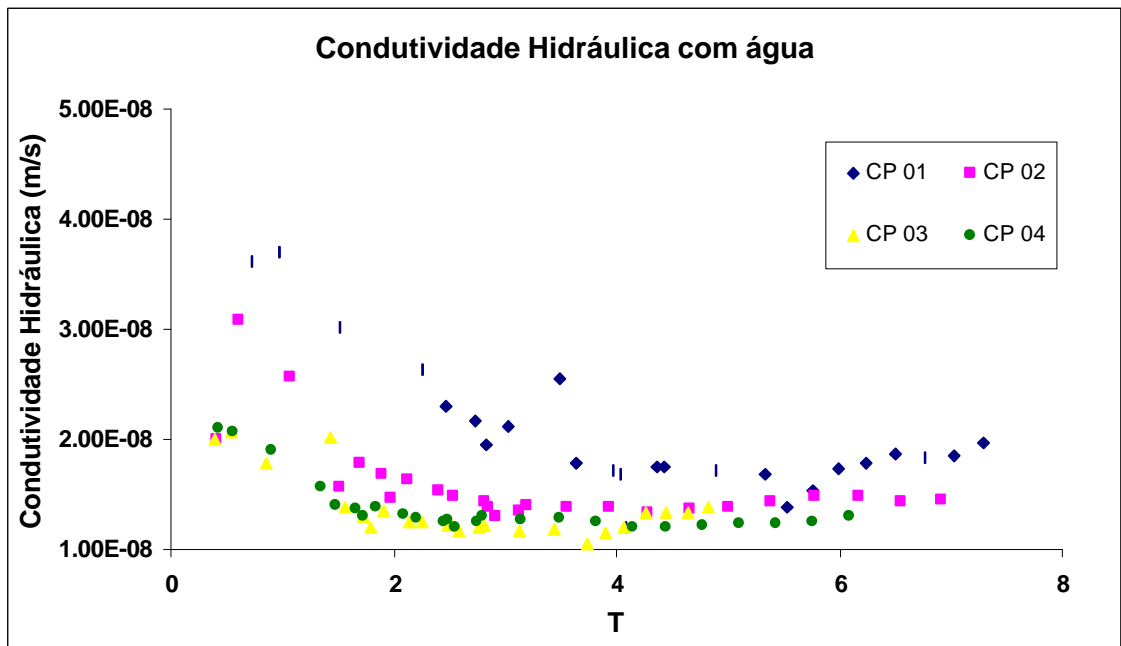


Figura 4.36 - Condutividade hidráulica de água destilada em solo compactado



Fonte: Nascentes (2003); Azevedo et al. (2003)

Figura 4.37 - Condutividade hidráulica com água destilada em solo compactado

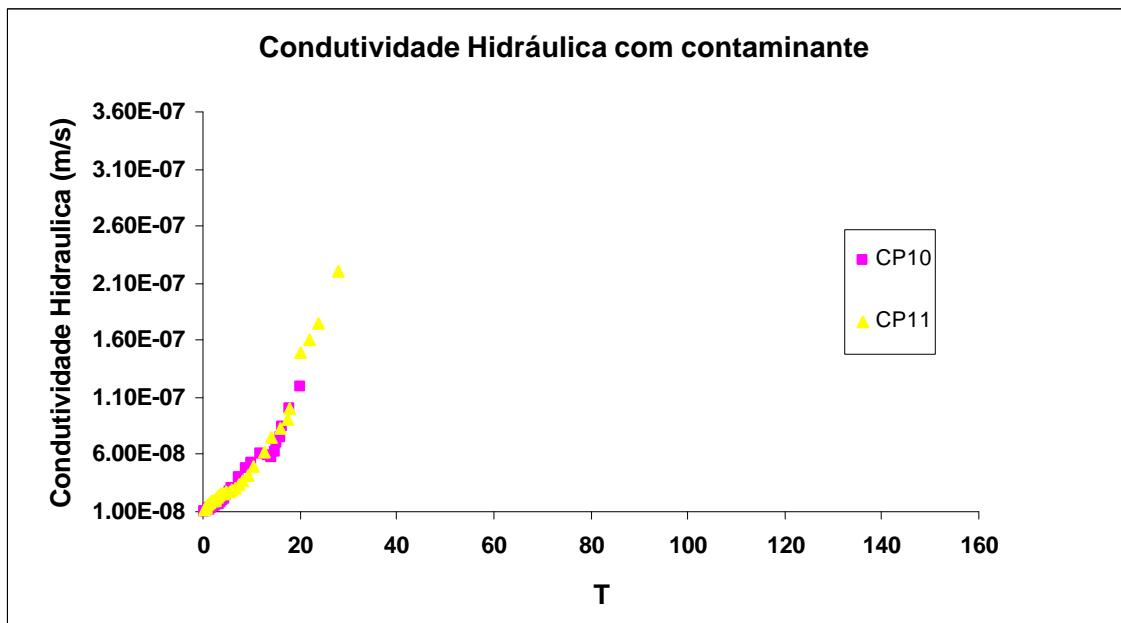
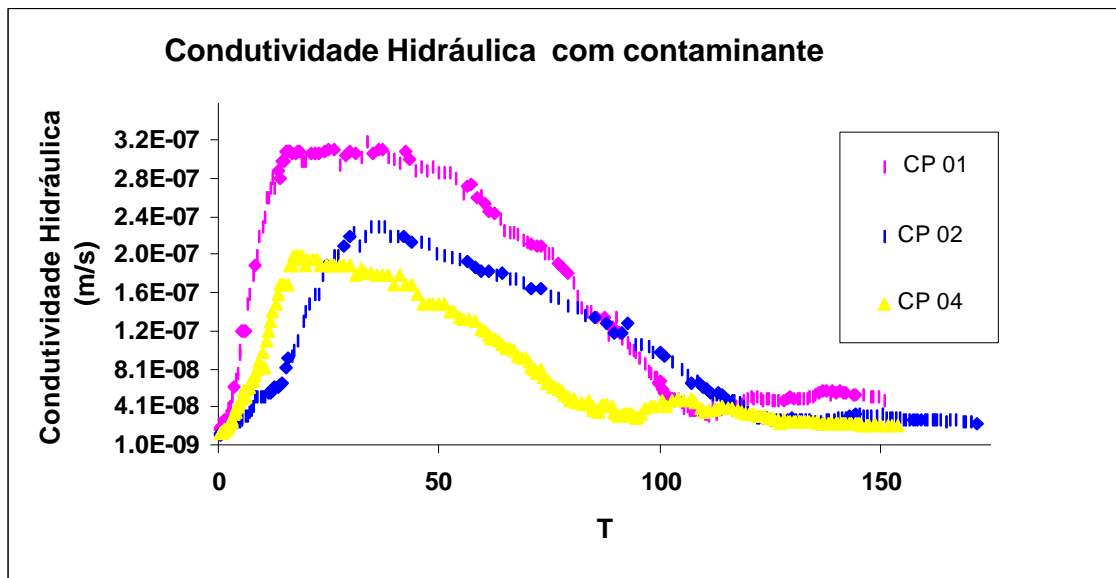


Figura 4.38 - Condutividade hidráulica com contaminante em solo compactado



Fonte: Nascentes (2003), Azevedo et al. (2003)

Figura 4.39- Condutividade hidráulica com contaminante em solo compactado

Uma comparação entre as Figuras 4.36 e 4.37 e, também, entre as Figuras 4.38 e 4.39, mostra claramente que, as curvas de condutividades hidráulicas obtidas nos dois trabalhos são semelhantes. Desta forma, pode-se afirmar que não ocorreram erros experimentais nos ensaios em coluna apresentados por Nascentes (2003) e Azevedo (2003)

Estas curvas são completamente distintas das obtidas no grupo I, que, para se atingir a constância da vazão, foi necessário percolar um número muito maior de volume de poros que neste grupo. Na percolação com solução contaminante, as curvas de condutividade hidráulica diminuíram monotonicamente no decorrer do ensaio. Pode-se concluir que as amostras deste grupo atingiram a constância da vazão com água destilada mais rapidamente neste grupo devido à estrutura das amostras que, após a compactação, apresentaram-se mais floculadas ( $w = 21,9\%$ ) que as do grupo I ( $w = 22,5\%$ ). Estando as amostras um pouco mais floculadas, permitiu-se a saída das bolhas de ar mais facilmente, obtendo-se, dessa forma, a constância da vazão com menor número de poros percolados por água destilada.

A percolação com água destilada proporcionou a diminuição na concentração iônica ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  etc.) na solução do solo, associada à dispersão coloidal, e por conseqüência, expansão da dupla camada difusa. Ou seja,

quanto maior foi a percolação de água destilada nas amostras, maior foi a lixiviação destes sais e, conseqüentemente, maior a espessura da dupla camada difusa. Desta forma, a espessura da dupla camada difusa nos dois grupos foram distintas, afetando diferenciadamente a condutividade hidráulica nas amostras dos dois grupos, ao ser introduzida solução contaminante. Portanto, concluiu-se que a condutividade hidráulica com solução contaminante dependeu, principalmente, da estrutura compactada do solo e da percolação com água destilada.

As análises químicas, físicas e micromorfológicas realizadas no grupo I não foram realizadas neste grupo por se tratar apenas de uma repetição do trabalho de Azevedo et al. (2005), já que neste trabalho, visou-se apenas verificar o comportamento das curvas de condutividade hidráulica.

#### 4.1.3 Amostras do Grupo III

Os resultados de condutividade hidráulica versus T e lixiviação de sais básicos versus T, nas duas amostras percoladas com água de chuva e na amostra percolada com água destilada, estão mostrados nas Figuras 4.40, 4.41a, 4.41b, e 4.41c.

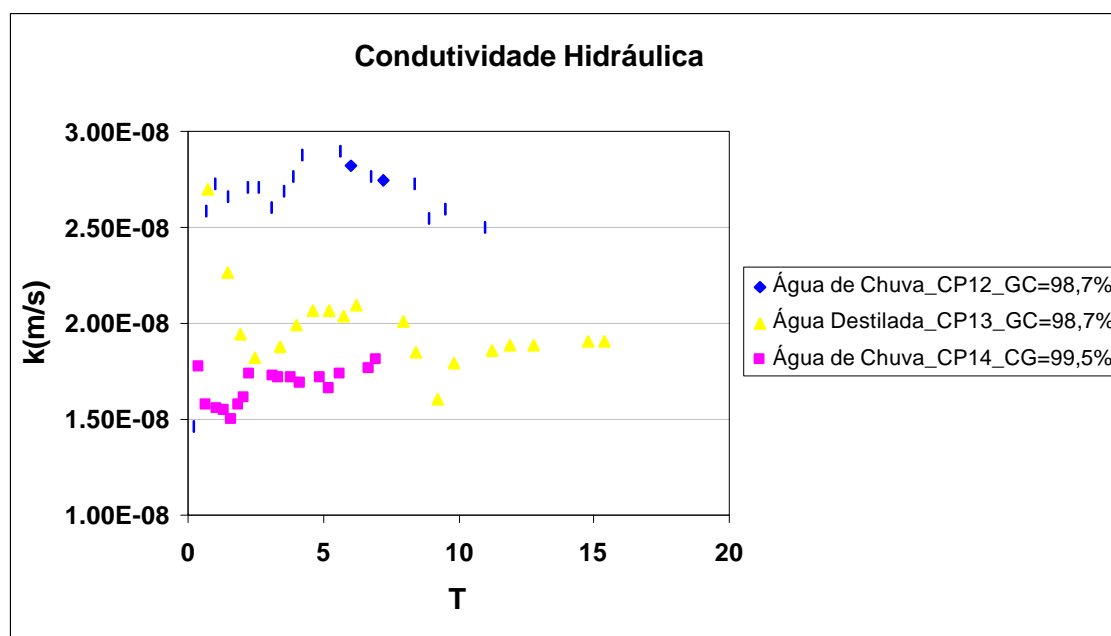
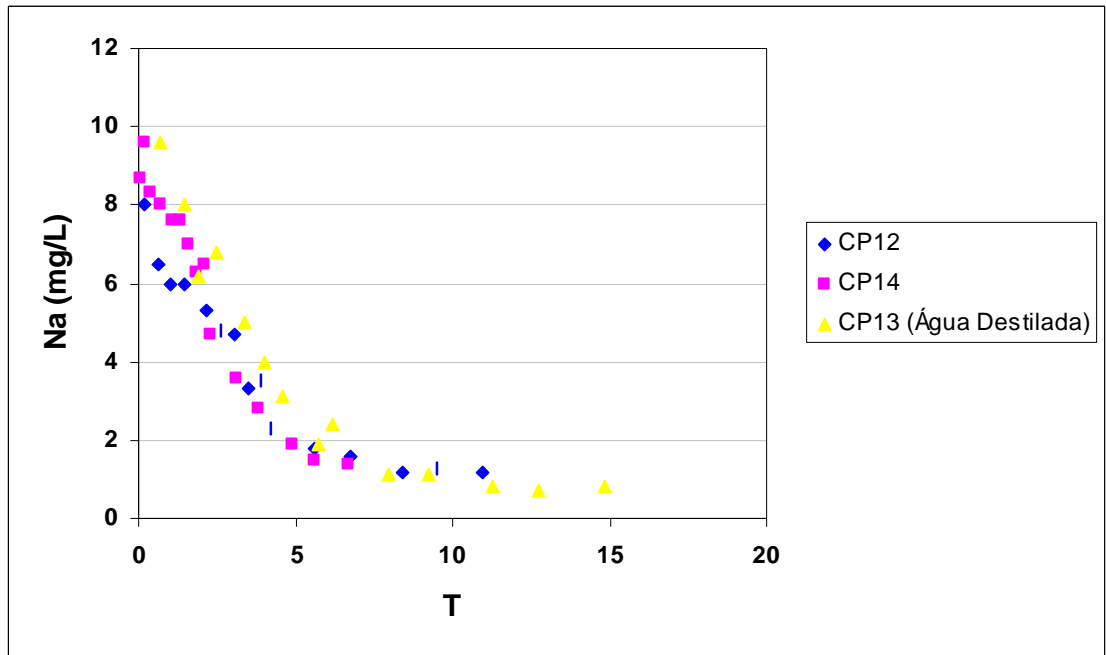
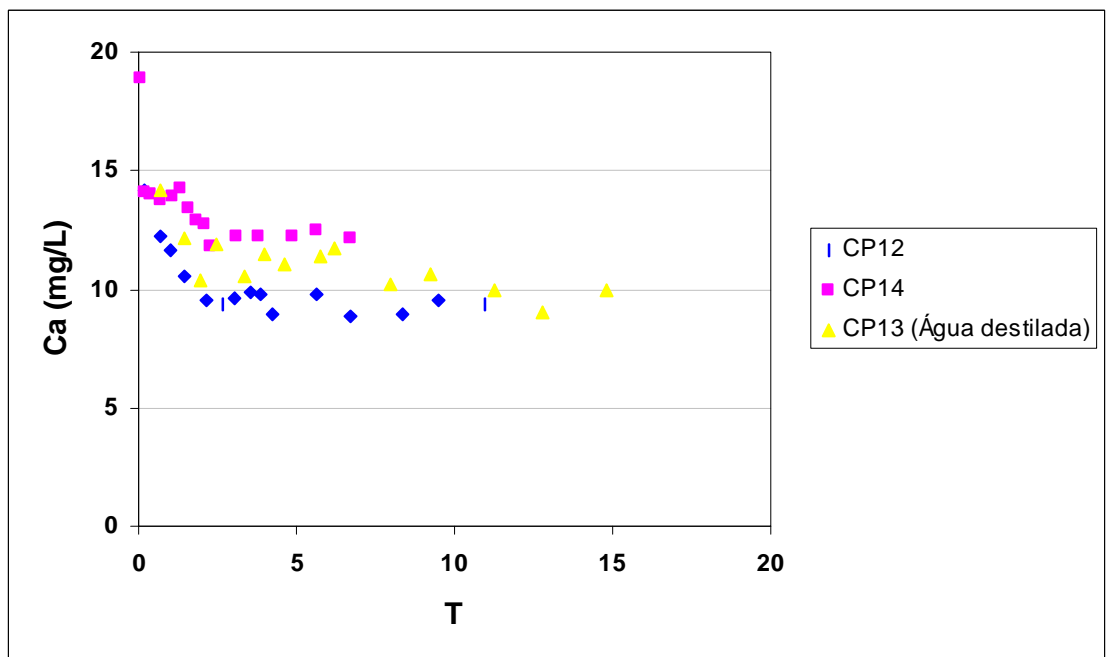


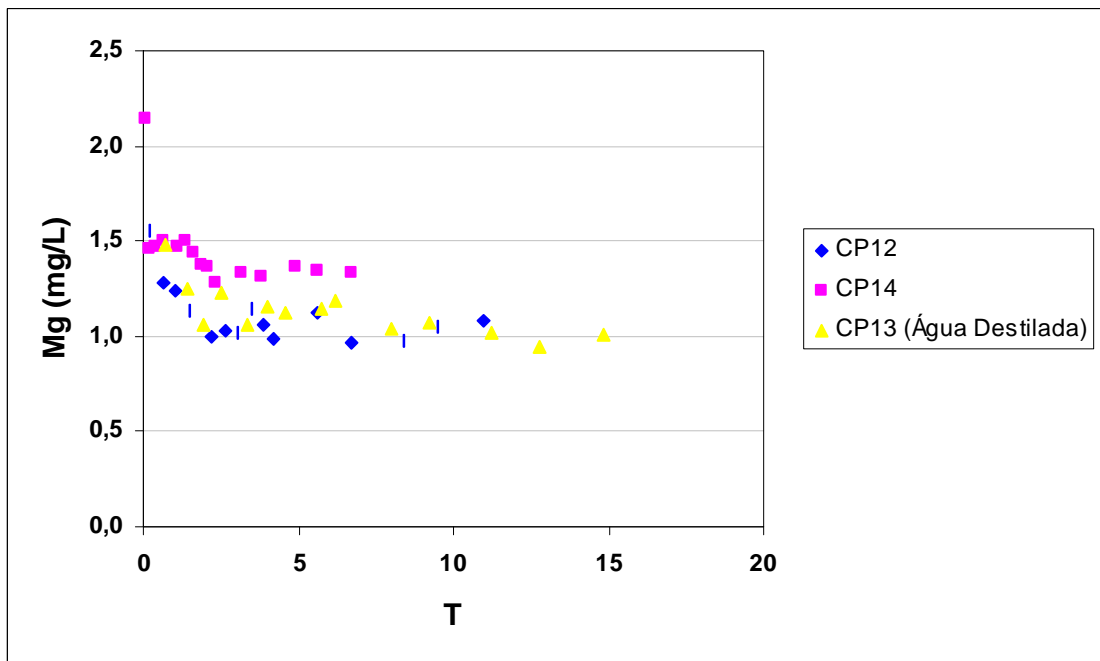
Figura 4.40 – Variação na condutividade hidráulica nas amostras percoladas com água de chuva e com água destilada.



(a)



(b)



(c)

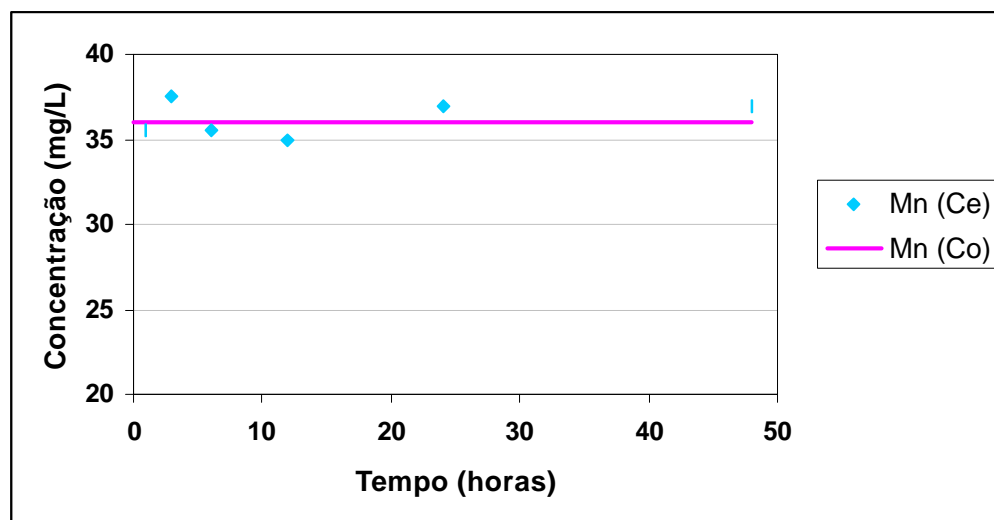
Figura 4.41 - Cátions lixiviados com a percolação de água de chuva (CP12 e CP14) e água destilada (CP13) nas colunas de solo: a) sódio, b) cálcio e c) magnésio

Comparando-se os valores obtidos de condutividade hidráulica no CP12 e CP13 (amostras com mesmo grau de compactação, Tabela 3.5) observou-se que o CP13 apresentou valores de condutividade hidráulica menores que o CP12, durante todo ensaio, indicando que a água destilada dispersou a argila (já que aumentou a espessura da dupla camada difusa). As curvas de cálcio e magnésio mostram que, quanto maior lixiviação destes cátions, mais espessa a dupla camada e menor a condutividade hidráulica no meio. As concentrações de sódio lixivadas foram semelhantes nas três amostras, não interferindo nos resultados de condutividade hidráulica.

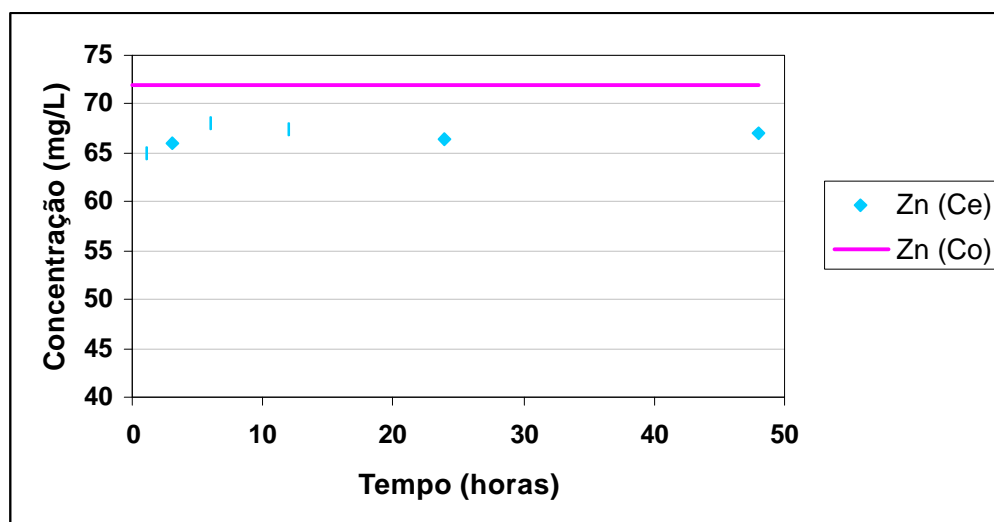
Para a amostra CP14, as condutividades hidráulicas foram pouco menores que as obtidas na amostra percolada com água destilada, devido ao maior grau de compactação do solo no CP14. (Tabela 3.5).

## 4.2 Ensaio de equilíbrio em lote

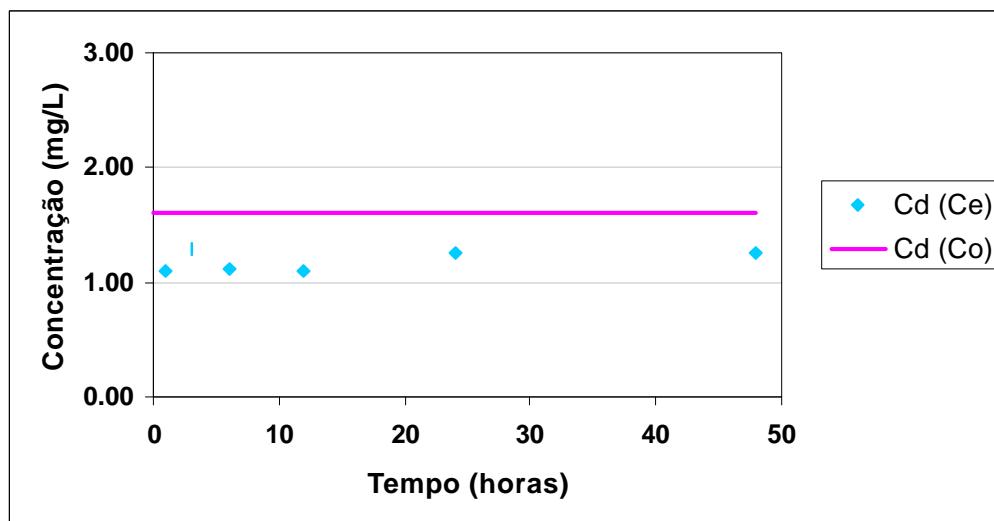
Os resultados deste ensaio estão apresentados nas Figuras 4.42a, 4.42b, 4.42c e 4.42d. Nestas figuras,  $C_0$  é a concentração inicial do metal na solução utilizada no ensaio e  $C_e$  é a concentração no sobrenadante, após agitação.



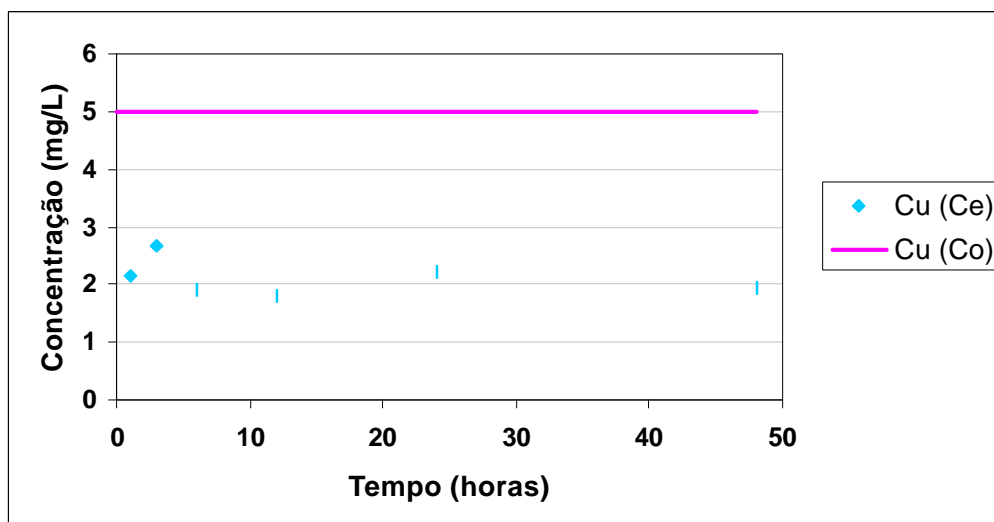
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.42 – Curvas de adsorção de metais pesados variando-se o tempo de adsorção dos metais Mn (a), Zn (b), Cd (c) e Cu (d) nas amostras de solo

De acordo com o que está apresentado nas figuras 4.40, pode-se concluir que:

- como ocorreu competição entre os metais, o Mn praticamente não foi adsorvido nos intervalos de tempo estudados, sendo inclusive dessorvido; o Zn e Cd foram pouco adsorvidos em todos os intervalos de tempo estudados;
- o Cu, Pb e Cr foram fortemente adsorvidos pelo solo, sendo estes dois últimos totalmente adsorvidos em todos os intervalos de tempo estudados.



## CONCLUSÕES

A conclusão geral deste trabalho é que o comportamento da condutividade hidráulica em uma camada argilosa, compactada, “saturada” com água destilada e, posteriormente, percolada por solução contendo metais pesados, é sensível ao número de volume de poros percolados na “saturação” e à energia de compactação, que podem promover alterações significativas na estrutura do material, e conseqüentemente aumentar ou diminuir a condutividade hidráulica com o tempo.

Com relação aos seis metais estudados, Mn, Zn, Cd, Cu, Pb e Cr, ressalta-se a importância em se avaliar a mobilidade do Mn em barreiras selantes de solos compactados. Mesmo que as barreiras tenham baixos valores de condutividade hidráulica, a grande mobilidade do Mn pode fazer com que esse cátion atinja camadas de solo posicionadas abaixo da cota de compactação, podendo causar contaminação do próprio solo e das águas subterrâneas.

Seguem-se algumas conclusões extraídas acerca dos resultados dos ensaios e das análises realizados.

A diferença no número de volume de poros escoados (T) e na quantidade de cátions lixiviados com a percolação de água destilada nas colunas de solo influenciou, diretamente, o comportamento da condutividade hidráulica na percolação com a solução contaminante, devido à possível alteração na estrutura do material provocada pela percolação inicial com água destilada;

Reações de precipitação, dissolução, floculação e dispersão podem ocorrer no solo ao percolar contaminantes químicos, interferindo na condutividade hidráulica. Neste trabalho concluiu-se que precipitação dos metais pesados

obstruiu os poros justificando-se, em parte, a diminuição na condutividade hidráulica. Atribui-se, também, a uma possível dispersão coloidal no material, parte da responsabilidade pela redução na condutividade hidráulica nas amostras de solo;

O longo tempo de ensaio, oito meses e vinte dias, foi essencial para observar o a variação da condutividade hidráulica e a adsorção dos metais pesados. A presença de Cu, Pb e Cr não foi detectada nos efluentes coletados. Estes elementos químicos, que são pouco móveis, ficaram totalmente retidos no solo, já que apresentam grande afinidade com óxidos de ferro, presentes em grande quantidade no material estudado. Houve dessorção de Mn e uma proporcional maior adsorção de Zn (exceto para o CP04) e de Cd, devido ao decréscimo nas condutividades hidráulicas (em especial, no CP08), ao final do ensaio em coluna, o que indicou que o Zn e o Cd ocuparam os sítios de adsorção do Mn, proporcionando sua dessorção.

A partir da comparação entre os valores dos parâmetros de transporte do Mn determinados neste trabalho com o obtido em trabalho anterior, concluiu-se que a mobilidade do Mn, praticamente, não dependeu da condutividade hidráulica do solo. Para os outros cinco metais estudados, a condutividade hidráulica influenciou na mobilidade dos metais.

Dos resultados da extração sequencial dos metais pesados observou-se também que a adsorção do Mn não teve relação e a condutividade hidráulica do solo estudado, indicando que a mobilidade deste metal independeu da velocidade do fluxo. Este mesmo comportamento pode ser observado nas curvas de eluição obtidas em todas as colunas de solo avaliadas.

De modo geral, pode-se concluir também que, dentre os metais estudados, o Mn, Zn e Cd foram encontrados na 1ª extração sendo o Mn o metal encontrado em maiores concentrações, em relação as concentrações adicionadas constantemente durante o ensaio em coluna. Desta forma o Mn foi o metal mais disponível para lixiviação.

As adsorções eletrostática e específica e ou precipitação (2ª e 3ª extrações) do Zn e Cd foram influenciadas pelo tempo de residência da solução com o solo, nas primeiras camadas. Já as adsorções do Cu, Pb e Cr, nas primeiras

camdas, não dependeram do tempo de residência e sim da quantidade de metal adicionada ao solo.

Todos os metais foram adsorvidos especificamente e/ou precipitados, sendo encontrados em maiores quantidades proporcionais ao que foi adicionado as amostras os metais cobre e chumbo.

O Cd foi o único metal, dentre os estudados, que não apresentou associação com a fração residual. O  $\text{Cr}^{3+}$  foi o metal encontrado em maiores quantidades, em relação ao que foi adicionado e foi o segundo metal menos móvel. Embora este metal tenha maior valência que o Pb, a baixíssima mobilidade deste metal se deu em função de sua grande afinidade por óxidos de ferro presentes no solo;

Com base nos resultados da extração sequencial, e nas curvas de eluição, conclui-se que a sequência de mobilidade dos metais foi:  $\text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$ .

Com relação aos baixos valores obtidos nos ensaios de dispersão de argila conclui-se que tempo de armazenamento das amostras influenciou nestes resultados devido ao fenômeno de tixotropia no material.

A condutividade hidráulica com água destilada, devido a dispersão a argila do solo, foi menor que com água de chuva.

- ALLOWAY, B.J. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). 1995. Heavy metals in soils. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. p. 3-10.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B., COSTA, L.M., OLIVEIRA, C., VELLOSO, A.C.X. 1992. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. R. Bras. Ci. Solo. V16, n.2, p.271-276.
- AZEVEDO, I.C.D.; NASCENTES, C.R.; Matos, A.T.; Azevedo, R.F. 2005. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em solo residual compactado. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.9, n.4, p.623-630. Campina Grande, PB.
- AZEVEDO, I.C.D.A.D., NASCENTES, R., AZEVEDO, R.F., MATOS, A.T., GUIMARÃES, L.M. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Solos e Rochas – Revista Brasileira de Geotecnia. São Paulo: v.26, n.3, p229-249,
- BAGHI, A. 1994. *Design, Construction and Monitoring of landfills*. John Wiley & Sons, INC. New York. 361p.
- BARBOSA, M.C. 1994. Investigação geoambiental do depósito de argila sob o aterro de resíduos urbanos de Gramacho, RJ. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- BARBOSA, R.M.; OTERO, O.M.F. 1999. Caracterização da pluma de poluição originada por depósito de lixo urbano. Geochimica Brasiliensis, Rio de Janeiro, v.13, n.1, p. 51-65.
- 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.
- BENSON, C. H., TRAST, J. M. 1995. Hydraulic conductivity of thirteen compacted clays. Clays and Clay Minerals 43 (6): 669-681 DEC.
- BOHN, H.C.; MCNEAL, B.C.; O'CONNOR, G.A. 1979. *Soil Chemistry*. New York. John Wiley. 329 p.
- um sistema de permeômetros para ensaios de transporte de contaminantes em laboratório. Revista Solos e Rochas. São Paulo. 20 (3). p. 191-207.
- BOSCOV, M.E.G. 1997. Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos. São Paulo: Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p.
- BRADY, N.C. 1989, Natureza e propriedades dos solos. 5ª ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 647p.

CASSERT, A., DOULL'S, E., Toxicology (the basic science of poisons). 3<sup>a</sup> ed. New York, McMillan, 1986, 820p.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRGUREVIC, E. 1984. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. Journal Environ. Qual. 13(1). p. 33-38.

COSTA, P. 2002. Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe/Ba. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 190 p.

COOKER, E.G., MATTHEWS, P.J. 1983. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. Water Sci. Technol., v.15, p.209-225.

EGREJA FILHO, F.B. 2000. Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes - modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado - Departamento de Solos. 287p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de solos. Rio de Janeiro: SPI, 1999. 412p.

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.

FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R.M. 1991. Interactions by Application of Effective Stresses. Canadian Geotechnical Journal 28 (3): 388-398.

FETTER, C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p.

FOLKES, D.J. 1982. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the use of liners. Canadian Geotechnical Journal. V.19. p. 320-344.

FONTES, M.P.F; CARVALHO JR., I. Color attributes and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. Soil Science Society of America Journal, 69: 1162-1172.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. 1979. *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. U.S. 604 p.

FULLER, W.H. 1978. Investigation of landfill leachate pollutant attenuation by soils. EPA – 600/2-78-158.

- GALVÃO, L.A.C., COREY, G. 1987. Manganeso. México, Metepec,. 64p. (Série Vigilancia, 6)
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. 1990. 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.
- GERSHON, N.D. & NIR, A. 1969. Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous medium. *Water Resour. Res.* 5(4). p. 830-839. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- GILLHAM, R.W. 1981. *Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments*, Colorado State University.
- GUILHERME, L.R.G, MARQUES, J.J., PIERANGELI, M.A.P, ZULIANI, D.Q., CAMPOS, M.L., MARCHI, G. Elementos Traço em Solos e Sistemas Aquáticos; 2005. *Tópicos em Ciência do Solo. Soc. Bras. de Ciência do Solo.* v. 5. p 345-390.
- HASSET, J.J & BANWART, W.L. 1989. 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 n<sup>o</sup> 22. American Society of Agronomy, Inc. Cap.2. p. 31-44.
- KACZMAREK, M., HUECKEL, T., CHAWLA, V., IMPERIALI, P. 1997. Transport Through a Clay Barrier with the Contaminant Concentration Dependent Permeability. *Transport in Porous Media* 29: 159-178.
- KREFT, A. & ZUBER, A. 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. *Chem. Engrg. Sci.* 33(11). p. 1471-1480. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L. & EVANS, J.C. 1994. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Inc., Singapore. 1146 p.
- LAKE, D.J. Sludge disposal to land. 1987. Heavy metals in wastewater an sludge tretment process. Florida. CRC. V.2: treatment and disposal. p.92-124.
- LAMBE, T.W. 1979. *Soil Mechanics*. John Wiley & Sons Inc. New York. 553 p.
- LEITE, A. 2001 Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. São Carlos: Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo. 254p. Tese de Doutorado.
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. 1979. John Wiley & Sons. New York. 449p. (citado por SHACKELFORD, 1995).
- LINDSTROM, F.T.; HAQUE, R.; FREED, V.H. & BOERSMA, L. 1967. Theory of the movement of some herbicides in soils: Linear diffusion and convection of

- chemical in soils. *Envir. Sci. And Tech.* 1(7). p. 561-565. (citados por SHACKELFORD, 1995).
- McBRIDE, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. 406p.
- 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., FONTES, M.P.F., JORDÃO, C.P., COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, v.20, n.3, p.379-386, 1996.
- MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, M.A., 1999, Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu and Pb in soils from Viçosa – MG, Brazil, *Transaction of the ASAE, American Society of Agricultural Engineers*, V.42 (4), p. 903-910.
- MELFI, A.J. 1997. Lateritas e processos de lateritização. Aula Inaugural de 1994, Departamento de Geotecnia, EESC, 29p.
- MELLO, L.G. & BOSCOV, M.E.G. 1998. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. *Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG. V. 4. Brasília. p. 195-214.*
- MESTRINHO, S.S.P. 1997. Investigações na zona não saturada, Impactos Ambientais e Águas Subterrâneas no Brasil - Rio de Janeiro - 1 a 3 de outubro 1997.
- MESRI, G. & OLSON, R.E. 1971. Mechanisms controlling the permeability of clays. *Clay and Clay Minerals*. V. 19. p. 151-158. (citados por NOBRE, 1987).
- MITCHELL, J.K. 1976. *Fundamentals of Soil Behavior*, John Willey & Sons, New York. 856 p.
- MITCHELL, J.K. 1991. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. 31<sup>st</sup> Rankine Lecture. *Geotechnique*. 41(3). p. 299-340.
- MONTEIRO, J.H.P.; FIGUEIREDO, A.E.; MAGALHÃES, A.F.; MELO, M.A.; BRITO, J.C.; ALMEIDA, T.P.; MANSUR, G.L.. 2002. *Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos*. IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal. Rio de Janeiro. 197p.
- NAIDU, R., SUMNER, M.E., HARTER, R.D. 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ. Geochem. Health*. v.20. n.1. p.5-9.

- NASCENTES, C.R. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 117p. Dissertação Mestrado.
- NOBRE, M.M.M. 1987. Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 214 p.
- OLIVEIRA, F.J.S.; JUCÁ, J.F.T. 1999. Estudo da contaminação do subsolo da região do aterro de resíduos sólidos de Muribeca, PE. In: Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, REGEO IV, 1999, Salvador. Anais...Salvador: REGEO, p. 455-460.
- OSINUBI, K.J. & NWAIWU, C.M.O. 2005. Hydraulic conductivity of compacted lateritic soil. J. Of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 131 (8): 1034-1041.
- PINTO, C. S. 2000. Curso Básico de Mecânica dos Solos. Oficina de Textos, 247p.
- PIVATO A. & RAGA, R. 2005. Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. Environmental Geology
- REDDI, L.N.; INYANG, H.I. 2000. Geoenvironmental Engineering – Principles and Applications. Marcel Dekker. 494p.
- RIZZO, R. P. 2004. Avaliação da eficácia de barreiras de proteção ambiental produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo.
- ROWE, R.K., QUIGLEY, R.M. & BOOKER, J.R. 1995. *Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*, E&FN Spon, London. 390 p.
- SANTOS, G.C. 2001. Sorção e labilidade de metais pesados em latossolos de Minas Gerais. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas. 2001. 183 p..
- SCARPEDAS. 1994. Dispersion test handout. Aula prática do curso de Engenharia. Newham College. Cambridge. Inglaterra (citado por BOSCOV, 1997)
- SCHUARTSMAN, S. 1985. Intoxicações Agudas. 3ª ed. São Paulo, Sanvier. 500p.
- SHACKELFORD, C.D. 1993. Contaminant transport. Geotechnical Practice For Waste Disposal. D.E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres.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. 1995. Cumulative Mass Approach for Column Testing. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. p. 696-703.
- SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. 1991. Diffusion in saturated soil.I, Background. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. 117(3). p. 467-484.
- SHACKELFORD, C.D.; ROWE, R.K. 1998. Contaminant transport modeling. In: *Congress on Environmental Geotechnics*. Proceedings. Lisboa. p. 939-956.
- SHAW, D.J. 1992. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4<sup>a</sup> ed. Butterworth-Heinemann Ltd. Great Britain.
- SPARKS, D.L. 1996. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- SPOSITO, G. 1984. *The surface chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. 234p.
- SRIVASTAVA, P.C., GUPTA, U.C. 1996. Trace elements in crop production. Lebanon: Science Publishers. 356p. (citado por SANTOS, 2001).
- STIGLIANI, W.M. 1988. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time -delayed environmental effects. *Environ. Monit. Assess.*, v.10. n.3. p.245-307.
- TAHA, M.R. & KABIR, M.H. 2005. Tropical residual soil as compacted soil liners. *Environmental Geology*. v. 47, n. 3, p. 375–381.
- TAMURA, T. 1972. Sorption phenomena significant in radio-active waste disposal. Oak Ridge National Laboratory.
- TAVARES, T.M., CARVALHO, F.M. 1992. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.15, n.2, p.147-153. (citados por SANTOS, 2001).
- TRIEGEL, E.K. 1980. Attenuation by Soil of selected Potential Contaminants from Coal Conversion Facilities: A Literature Review. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM 7249.
- VAN GENUCHTEN, M.T. 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production, and first-order decay. *J. Hydrol.* Elsevier Publishers. Amsterdam. 49, (3/4). p. 213-233. (citado por SHACKELFORD, 1995).

VAN GENUCHTEN, M.T. & PARKER, J.C. 1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. of Am. J.* 48(4). p. 703-708. (citado por SHACKELFORD, 1995).

VOYUTSKY, S. 1978. *Colloid Chemistry*. Mir Publishers, Russia. 560 p.

WEAST, R.C. & ASTLE, M.J. 1978. *Handbook of Chemistry and physics*. Ed. Florida. CRC. 59p. (citados por MATOS, 1995).

YONG, R. N., MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 327 p. (citados por BORGES, 1996).

YUAN, G., LAVKULICH, L.M. 1997. 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. p.571-587. (citados por SANTOS, 2001).