

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Área de Concentração Meio
Ambiente

Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento
para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo
chumbo e cádmio

Eduardo Pavan Korf

Porto Alegre
2011

Eduardo Pavan Korf

**COMPORTAMENTO HIDRÁULICO E REATIVO DE UMA
MISTURA SOLO-CIMENTO PARA APLICAÇÃO EM
BARREIRAS DE CONTENÇÃO DE RESÍDUOS ÁCIDOS
CONTENDO CHUMBO E CÁDMIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Porto Alegre

2011

K84c Korf, Eduardo Pavan

Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio / Eduardo Pavan Korf. – 2011.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2011.

Orientador – Prof. Dr. Nilo Cesar Consoli

Coorientador – Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto

1. Aterro sanitário. 2. Cimento Portland. 3. Resíduos sólidos industriais. 4. Comportamento hidráulico. I. Consoli, Nilo Cesar, orient. II. Prietto, Pedro Domingos Marques, coorient. III. Título.

CDU-624.131(043)

EDUARDO PAVAN KORF

**COMPORTAMENTO HIDRÁULICO E REATIVO DE UMA
MISTURA SOLO-CIMENTO PARA APLICAÇÃO EM
BARREIRAS DE CONTENÇÃO DE RESÍDUOS ÁCIDOS
CONTENDO CHUMBO E CÁDMIO**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Área de concentração Meio Ambiente, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador, co-orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 02 de Março de 2011

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph. D. Concordia University – Canadá
orientador

Prof. Pedro Domingos Marques Prietto
DSc. UFRGS
co-orientador

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Coordenador do PPGE/UFGRS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Rejane Nascentes (UFV)
DSc. UFV

Prof. Karla Salvagni Heineck (UFRGS)
DSc. UFRGS

Prof. Antonio Thomé (UPF)
DSc. UFRGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a DEUS.

Agradeço à minha família pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Nilo Cesar Consoli pelo empenho e dedicação na orientação do trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Pedro Domingos Marques Prietto pelo incentivo e idéia inicial, pela imensa dedicação, confiança e empenho, mostrando-se sempre presente e pronto para auxiliar e contribuir para a melhoria do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Thomé pelo incentivo inicial e orientação, pelo apoio e pelas dicas sempre muito valiosas para a pesquisa.

Agradeço aos bolsistas da Universidade de Passo Fundo, Rafael Parizotto, Guilherme Kochenborger e Silvia Larisse Scopel pelo auxílio na condução de ensaios e análises e por estarem sempre prontos a auxiliar.

Agradeço a todos os colegas da UFRGS/UPF e amigos que de uma forma ou outra contribuíram, apoiaram e auxiliaram na realização do trabalho.

Agradeço ao apoio financeiro obtido do CNPq e da CAPES, financiadores de bolsa de pesquisa de mestrado e auxílio financeiro em projetos de pesquisa para compra de equipamentos e materiais.

Agradeço ao apoio fornecido pela Universidade de Passo Fundo e pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, quanto à disponibilização de infraestrutura e materiais para realização da pesquisa.

RESUMO

KORF, E. P. Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração Meio Ambiente) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

O presente trabalho avaliou o comportamento hidráulico e reativo de um solo argiloso compactado na energia proctor modificada, com adição de cimento Portland, para fins de aplicação em barreiras impermeáveis de fundo em aterros de resíduos sólidos industriais e de mineração, quando submetido à ação de carga estática de resíduos e em contato com lixiviado ácido enriquecido com os metais cádmio e chumbo. Um Latossolo argiloso residual da cidade de Passo Fundo - RS foi utilizado para moldagem de corpos de prova. A adição de cimento nas proporções de 0% a 2% teve como objetivo melhorar as condições reativas da barreira. Para verificação do comportamento hidráulico foram executados ensaios de condutividade hidráulica. O comportamento reativo foi avaliado por meio de ensaios de difusão, os quais foram realizados com aplicação de carga estática variável (0 kPa a 500 kPa). Soluções contaminantes contendo respectivamente 10 mg/L de cádmio e 10 mg/L de chumbo foram elaboradas com pH variando na faixa de 1 a 6. A partir de ensaio de difusão foram determinados o fator de retardamento (R_d), o coeficiente de distribuição (K_d) e o coeficiente de difusão efetiva (D^*), para cada combinação de pH, % cimento e carga estática aplicada. Os resultados obtidos para a mistura compactada investigada indicaram um baixo coeficiente de condutividade hidráulica ($<10^{-9}$ m/s) e valores que sofreram redução com o acréscimo de cimento. Em relação ao comportamento reativo, os valores de R_d e K_d sofreram incrementos, principalmente com o aumento do pH da solução contaminante, evidenciando o aumento da retenção dos metais. O D^* não sofreu influência para os ensaios com Cd e sofreu redução devido à intensa precipitação química em solução que ocorreu devido ao acréscimo de cimento nos ensaios com Pb. A ação conjunta do aumento do pH e da adição de cimento à barreira ocasionou a maior ocorrência de reações de precipitação na barreira, do que reações de adsorção, o que não foi favorável porque possibilita que o contaminante permaneça em solução e possa ser solubilizado em presença de meio ácido. Nesse sentido, a condição que se apresentou mais favorável para o projeto de uma barreira impermeável e reativa foi de 0% de cimento para Pb e 1% de cimento para Cd, as quais desencadearam maiores os valores de R_d e K_d , considerando o contaminante na sua condição mais ácida (pH 1). Em relação à magnitude dos parâmetros R_d e K_d , Pb apresentou maiores valores do que Cd, indicando menor mobilidade.

Palavras-chave: *Liners; Metais; Barreiras reativas; Resíduos sólidos industriais e de mineração.*

ABSTRACT

KORF, E. P. Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração Meio Ambiente) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

This study evaluated the hydraulic and reactive behavior of a clayey soil compacted at modified energy proctor, with and without the addition of Portland cement, aiming at its use as containment barriers for industrial and mining solid waste disposal facilities, when subjected to the action of a static load simulating the solid waste mass and to an acid leachate enriched with metals cadmium and lead. A clayey residual Oxisol from Passo Fundo - RS was used for molding specimens. The cement addition in the proportions of 0% to 2% aimed to improve the reactive potential of barrier. Tests of hydraulic conductivity were performed to investigate the hydraulic behavior. The reactive behavior was evaluated through diffusion tests which were conducted with variable static load (0 kPa to 500 kPa). Contaminant solutions were prepared with pH varying from 1 to 6 and 10 mg/L, for both cadmium and lead. The retardation factor (R_d), the distribution coefficient (K_d) and the effective diffusion coefficient (D^*) were determined for each combination of pH, % cement and static load. The results obtained showed a low hydraulic conductivity coefficient ($<10^{-9}$ m/s) and values that decreased with the increasing cement content. Regarding the reactive behavior, the values of K_d and R_d increased mainly with the pH solution increment, causing the increase of metals retention. D^* was not affected in the tests with Cd, but was reduced in the tests with Pb, probably by the intense chemical precipitation that occurred due to the cement addition. The combined action of increasing both the pH and the cement addition caused a higher level of precipitation reactions, which allows the contaminant to remain in solution and be solubilized in acid environment. In this sense, the condition which was most favorable for the design of an reactive and impermeable barrier was 0% cement for Pb and 1% cement for Cd, which provided the highest R_d and K_d values, considering the contaminant at its most acidic condition. Regarding the parameters R_d and K_d magnitudes, Pb showed higher values than Cd, indicating less mobility.

Key-words: *Liner; Metals; Reactive Barriers; Industrial and Mining Waste.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismos de transporte de contaminantes.....	24
Figura 2: Representação do mecanismo de difusão molecular em solução aquosa	26
Figura 3: Fatores que causam a dispersão mecânica em solos	28
Figura 4: Distinção entre o transporte advectivo (a) e advectivo-dispersivo (b).....	28
Figura 5: Ligação de complexos de esfera externa (adsorção não-específica) e complexos de esfera interna (adsorção específica).....	33
Figura 6: Comportamento da adsorção de metais em óxidos de ferro em solos em função do incremento do pH	34
Figura 7: Típica distribuição dos metais Cd, Ni, Cu e Zn em solos.....	35
Figura 8: Exemplo da influência do parâmetro K_d na migração de um contaminante	38
Figura 9: Esquema de ensaio de difusão pelo método transiente de decréscimo da concentração na fonte	42
Figura 10: Exemplo de ajuste da curva de decréscimo da concentração na fonte à um modelo teórico	44
Figura 11: Modelo de isoterma para determinação de K_d	46
Figura 12: Fluxograma da pesquisa.....	59
Figura 13: Mapa da localização da área de estudo	60
Figura 14: Campo experimental de geotecnia e perfil de amostragem de solo.....	61
Figura 15: Curvas de compactação com energia proctor normal e modificada	64
Figura 16: Solução padrão utilizada e diluição da mesma para a elaboração da solução contaminante.....	65
Figura 17: Célula de difusão.....	66
Figura 18: Equipamento de coluna acoplado à prensa de adensamento.....	67
Figura 19: Etapa de saturação dos corpos de prova e medição da condutividade hidráulica...	68
Figura 20: (a) Extração por digestão ácida das amostras de solo e (b) Análise de metais em espectrofotômetro de absorção atômica	71
Figura 21: Realização de ensaio de batelada	72
Figura 22: Construção de isoterma linear para cálculo de K_d	73

Figura 23: Comportamento da condutividade hidráulica com o teor de cimento na barreira compactada	75
Figura 24: Comportamento hidráulico da barreira diante da percolação de solução contaminante com Cd e Pb	76
Figura 25: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (0% de cimento)..	79
Figura 26: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (1% de cimento)..	79
Figura 27: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (2% de cimento)..	80
Figura 28: Variação do pH na solução contaminante ao longo dos ensaios com cádmio.....	80
Figura 29: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (0% de cimento)	81
Figura 30: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (1% de cimento)	82
Figura 31: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (2% de cimento)	82
Figura 32: Variação do pH na solução contaminante ao longo dos ensaios com chumbo.....	83
Figura 33: Isotermas obtidas para o cádmio em função do pH	85
Figura 34: Isotermas obtidas para o cádmio em função da % de cimento	86
Figura 35: Isoterma do cádmio para 0% de cimento	87
Figura 36: Isoterma do cádmio para 1% de cimento	88
Figura 37: Isoterma do cádmio para 2% de cimento	89
Figura 38: Gráfico de efeitos principais para K_d (cádmio – ensaios de batelada).....	90
Figura 39: Matriz de interação para K_d (cádmio – ensaios de batelada)	90
Figura 40: Isotermas obtidas para o chumbo em função da % de cimento (pH 1).....	92
Figura 41: Isotermas do chumbo para pH 1	93
Figura 42: Ajustes por solução analítica e numérica para determinação de D^* do metal cádmio	96
Figura 43: Exemplo de retroanálise para cálculo de parâmetro no Geoslope [®] , ensaio 19, Cd	100
Figura 44: Gráficos de efeitos principais para R_d (cádmio).....	101
Figura 45: Gráficos de efeitos principais para K_d (cádmio)	101
Figura 46: Gráfico de efeitos principais para D^* (cádmio).....	102
Figura 47: Matriz de interação para R_d (cádmio)	102

Figura 48: Matriz de interação para K_d (cm ³ /g) (cádmio)	103
Figura 49: Matriz de interação para D^* (m ² /s) (cádmio)	103
Figura 50: Linhas de contorno para o modelo de regressão linear de K_d e R_d (cádmio)	106
Figura 51: Ajustes por solução analítica e numérica para determinação de D^* do metal cádmio	109
Figura 52: Exemplo de retroanálise para cálculo de parâmetro no Geoslope [®] (ensaio 19 – chumbo).....	113
Figura 53: Gráficos de efeitos principais para R_d (chumbo)	114
Figura 54: Gráficos de efeitos principais para K_d (chumbo)	114
Figura 55: Gráfico de efeitos principais para D^* (chumbo).....	114
Figura 56: Matriz de interação para R_d (chumbo)	115
Figura 57: Matriz de interação para K_d (cm ³ /g) (chumbo)	115
Figura 58: Matriz de interação para D^* (m ² /s) (chumbo)	116
Figura 59: Linhas de contorno para o modelo de regressão linear com interações para K_d e R_d (chumbo).....	119
Figura 60: Modelo de regressão linear para D^* (chumbo).....	119
Figura 61: Especiação do cádmio para o argilomineral Ilita de acordo com o pH.....	122
Figura 62: Especiação do chumbo para o argilomineral Ilita de acordo com o pH	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de difusão molecular em solução livre (D_0) para diferentes metais	29
Tabela 2: Capacidade de troca catiônica, superfície específica dos principais argilominerais e das frações silte, argila e matéria orgânica	32
Tabela 3: Argilominerais e suas devidas séries de preferência na adsorção sob pH (3,5 – 6) .	36
Tabela 4: Análise química básica do solo	62
Tabela 5: Metais presentes no solo.....	62
Tabela 6: Caracterização geotécnica do solo de estudo	63
Tabela 7: Composição do Cimento Portland CP-V.....	64
Tabela 8: Valores médios de condutividade hidráulica para cada mistura ensaiada.....	75
Tabela 9: Análise de variância da condutividade hidráulica	76
Tabela 10: Valores de K_d obtidos para o cádmio a partir dos ensaios de batelada.....	89
Tabela 11: Análise estatística para K_d (cádmio – ensaios de batelada)	91
Tabela 12: Valores de K_d obtidos para o chumbo a partir dos ensaios de batelada.....	91
Tabela 13: Parâmetros para o cádmio a partir da solução analítica do ensaio de difusão.....	95
Tabela 14: Resultado da análise de variância para os ensaios de difusão com cádmio	104
Tabela 15: Significância dos modelos de regressão (cádmio).....	105
Tabela 16: Coeficientes obtidos para o modelo de regressão (cádmio)	106
Tabela 17: Valores médios dos parâmetros R_d e K_d para o cádmio.....	107
Tabela 18: Parâmetros para o chumbo a partir da solução analítica do ensaio de difusão.....	108
Tabela 19: Resultado da análise de variância para os ensaios de difusão com chumbo	116
Tabela 20: Significância dos modelos de regressão ajustados (chumbo).....	118
Tabela 21: Coeficientes obtidos para o modelo de regressão (chumbo)	118
Tabela 22: Valores médios dos parâmetros R_d , K_d e D^* para o chumbo	120
Tabela 23: Valores de D_A^* e τ para o chumbo	129
Tabela 24: Valores de D_A^* e τ para o cádmio	129

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Variáveis de resposta, controle e ruído	55
Quadro 2: Níveis das variáveis de controle	56
Quadro 3: Programa experimental para cada metal estudado	58
Quadro 4: Programa dos ensaios de batelada	71

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 POLUIÇÃO DE SOLOS POR METAIS	19
2.1.1 Disposição de resíduos sólidos no solo	20
2.1.2 Conseqüências Ambientais e à Saúde Humana.....	22
2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLOS.....	23
2.2.1 Processos Físicos	25
2.2.1.1 Advecção	25
2.2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica	25
2.2.2 Processos Bio-Físico-Químicos.....	29
2.2.2.1 Sorção/Dessorção	30
2.2.2.1.1 Adsorção não-específica ou troca iônica	30
2.2.2.1.2 Adsorção específica	32
2.2.2.1.3 Características do processo de adsorção	33
2.2.2.2 Precipitação/Dissolução.....	38
2.2.2.3 Complexação	39
2.2.2.4 Ionização.....	39
2.2.2.5 Filtração	39
2.2.2.6 Reações de Óxido-Redução.....	39
2.2.2.7 Reações de Hidrólise	40
2.2.2.8 Reações ácido-base.....	40
2.2.2.9 Diluição	41
2.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	41
2.3.1 Determinação a partir de ensaios de difusão	41
2.3.1.1 Curvas de decréscimo da concentração na fonte	43
2.3.1.2 Perfil do poluente nos corpos de prova ensaiados.....	44
2.3.2 Determinação a partir de ensaios de batelada ou equilíbrio em lote	45
2.4 BARREIRAS IMPERMEÁVEIS.....	46
2.5 MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS.....	50
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA.....	55
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	55
3.1.1 Planejamento experimental.....	55

3.1.2	Etapas da pesquisa	58
3.2	LOCAL DE ESTUDO	59
3.3	MATERIAIS	60
3.3.1	Solo	60
3.3.1.1	Amostragem	60
3.3.1.2	Caracterização	61
3.3.2	Cimento	64
3.3.3	Solução Contaminante	64
3.4	MÉTODOS	66
3.4.1	Ensaio de difusão e de condutividade hidráulica	66
3.4.1.1	Descrição do equipamento	66
3.4.1.2	Moldagem dos corpos de prova	67
3.4.1.3	Saturação dos corpos de prova e determinação da condutividade hidráulica	68
3.4.1.4	Difusão da solução contaminante	69
3.4.2	Ensaio de batelada ou equilíbrio em lote	71
3.4.3	Determinação dos parâmetros de transporte	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES		75
4.1	COMPORTAMENTO HIDRÁULICO	75
4.2	COMPORTAMENTO REATIVO	78
4.2.1	Monitoramento da solução contaminante	78
4.2.1.1	Cádmio	78
4.2.1.2	Chumbo	81
4.2.1.3	Comparação entre metais	83
4.2.2	Parâmetros de transporte	84
4.2.2.1	Ensaio de batelada	84
4.2.2.1.1	Cádmio	85
4.2.2.1.2	Chumbo	91
4.2.2.2	Ensaio de difusão	94
4.2.2.2.1	Cádmio	94
4.2.2.2.2	Chumbo	107
4.2.2.3	Comparação entre metais	120
CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS		131
5.1	CONCLUSÕES	131

5.1.1	Comportamento hidráulico	131
5.1.2	Comportamento reativo	131
5.1.2.1	Monitoramento da solução contaminante.....	131
5.1.2.2	Parâmetros de transporte	132
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		135

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Águas residuárias provenientes da lixiviação de resíduos industriais e de mineração são uma importante fonte de impacto ambiental, em decorrência da presença de metais tóxicos e de sua constituição ácida. O maior agravante é que essas águas residuárias têm o seu principal destino sobre o solo, o qual não representa o ponto final das substâncias tóxicas presentes. Em muitos casos, essa disposição é realizada de forma inadequada, sem a utilização de técnicas de engenharia que proporcionem a adequada contenção e tratamento dos poluentes.

Segundo Wowk e Melo (2005), dentre os principais efeitos da contaminação de metais em solos, estão o ingresso dos mesmos na cadeia alimentar, a redução da produtividade agrícola devido aos efeitos fitotóxicos, as alterações nas atividades microbianas e a contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos, em decorrência do escoamento superficial e da infiltração das águas das chuvas, respectivamente.

Uma vez presente no ambiente, os metais também podem desencadear problemas de toxicidade aos organismos que estiverem expostos, como plantas, animais e seres humanos, devido à sua mobilidade nos diferentes compartimentos ambientais (REPETTO, 1995; OGA, 1996).

Dentre os metais que podem estar presentes nas águas residuárias, depois do mercúrio, o cádmio e o chumbo, nesta ordem, são os que apresentam maior risco de contaminação ambiental e toxicidade. Em comparação ao chumbo, o cádmio é o mais problemático, pois é mais tóxico aos organismos e possui maior mobilidade nos compartimentos ambientais (YOUNG et al. 1992; CARDOSO e CHASIN, 2001; COSTA, 2002; BRASIL, 2004; RANA, 2006).

De forma geral, o extremo ácido de pH caracteriza a maior mobilidade de metais. Segundo Daniel (1993), valores baixos de pH podem favorecer o fluxo de contaminantes, de forma a promover a dissolução de materiais do solo. Além disso, LaGrega (1994 apud JESUS, 2004), Elzahabi e Yong (2001) e Costa (2002) afirmam que ocorre aumento da mobilidade dos metais para baixos pH, devido ao aumento da solubilidade e redução da precipitação.

Considerando os potenciais problemas causados pela contaminação de solos por resíduos ácidos contendo esses compostos metálicos, se faz necessário o estudo de alternativas viáveis do ponto de vista tecnológico, ambiental e econômico, capazes de garantir a mitigação do fluxo desses poluentes no subsolo.

Em locais de disposição de resíduos com constituintes metálicos ou em áreas contaminadas, para contenção da evolução de plumas de contaminantes, são requeridos sistemas de impermeabilização que funcionam como barreiras impermeáveis de contenção da carga de poluentes (*liners*), limitando o escape físico e prevenindo a propagação em subsuperfície (ROWE, 2001; SHARMA e REDDY, 2004). Alguns exemplos apontados por Rowe (2001) incluem o uso de *liners* em lagoas, para contenção de resíduos sólidos e para proteção em caso de derramamentos em volta de tanques de armazenamento de produtos perigosos. O objetivo dessas barreiras é limitar o escape de contaminantes líquidos para às águas subterrâneas e a migração química por processos difusivos, pelos quais há o transporte de zonas de alta concentração para zonas de baixa concentração (águas subterrâneas).

Em aterros de resíduos sólidos, a aplicação de barreiras impermeáveis apresentam vantagens, pois, de acordo com Oliveira e Jucá (2004), são “uma alternativa barata e eficiente para impermeabilização superior, lateral e de fundo”. Segundo Knop (2007), as barreiras de argila compactada para contenção de resíduos são as mais tradicionalmente empregadas, pois possuem um baixo custo de execução e o material argiloso é abundante e fácil de ser encontrado, muitas vezes no próprio local de aplicação.

No contexto atual, técnicas complementares têm sido estudadas em conjunto com as barreiras impermeáveis convencionais, de modo a realizar a atenuação dos contaminantes que as permeiam. Uma barreira impermeável ideal seria aquela que proporcionasse baixa permeabilidade e um retardamento dos contaminantes. Diversos materiais reativos vêm sendo estudados nos últimos anos a fim de propiciar uma melhor remediação/degradação para diferentes tipos de compostos inorgânicos, dentre eles os metais, e orgânicos, derivados de solventes de origem industrial e derivados de petróleo. Dentre os principais estudos encontrados na literatura citam-se o uso de calcáreo, cimento portland e bentonita em misturas ou em aplicação individual em solos compactados (WU e LI, 1998; WANG e TAO; 2004; JESUS et al., 2007; NOBRE et al., 2007; VISUDMEDANUKUL, et al., 2007; KNOP et al., 2008).

Segundo Sharma e Reddy (2004), as misturas solo-bentonita-cimento ou solo-cimento são uma forma de constituição das barreiras impermeáveis. A adição de cimento portland em altos teores nestas barreiras pode promover o aumento da permeabilidade devido à hidratação e solubilização, mas acrescenta um poder reativo no caso da imobilização de contaminantes, funcionando com um material de remediação e não apenas de contenção. O cimento apresenta-se como agente reativo com potencial de uso em barreiras impermeáveis, pois é um material de fácil acesso e já comumente utilizado em diversas obras de engenharia. Em função de seu potencial reativo, considera-se necessário o seu estudo em barreiras impermeáveis, de modo a verificar se o mesmo pode ser empregado com um material para construção dessas barreiras agregando caráter reativo e não modificando significativamente a permeabilidade da barreira.

Mais recentemente, alguns estudos (por exemplo, LEMOS, 2006; KNOP, 2007) têm revelado que a adição de cimento portland em barreiras de solo contribui na atenuação dos contaminantes ácidos, aumentando o pH e diminuindo a sua mobilidade, além de reduzir a condutividade hidráulica das barreiras quando adicionado em baixos teores, melhorando, desta forma a capacidade da barreira em controlar, ao mesmo tempo, as componentes física e físico-químicas do transporte de contaminantes.

No caso da disposição de resíduos sólidos sobre as barreiras impermeáveis, também há a preocupação em relação à influência da carga vertical da massa de resíduos aplicada sobre a barreira. Neste caso, o fluxo dos contaminantes poderá ser modificado em virtude da adição de uma sobrecarga sobre a barreira, a qual poderá favorecer ou dificultar a migração dos contaminantes em função de possíveis mudanças estruturais. Segundo Knop (2007), no caso da disposição de resíduos sobre camadas compactadas, as mesmas podem sofrer variação em sua compressibilidade, apresentando recalques mediante ao contato de resíduos agressivos quimicamente, como os de pH ácido. Segundo estudos (por exemplo, LO et al., 2003), tensões aplicadas sobre solo compactado promovem mudanças no transporte físico dos contaminantes, quando ocorre a percolação em decorrência de processos de consolidação, mas isto não influencia no comportamento reativo dos contaminantes com o solo.

Nesse contexto, esse trabalho avaliou o comportamento hidráulico e reativo de um solo argiloso compactado com adição de cimento Portland, para fins de aplicação em barreiras impermeáveis de fundo em aterros de resíduos sólidos industriais e de mineração, quando

submetido à ação de carga estática de resíduos e em contato com lixiviado ácido enriquecido com os metais cádmio e chumbo. Relacionado a isso, os objetivos específicos da pesquisa foram:

- a) Avaliar o comportamento hidráulico das misturas compactadas solo-cimento frente aos diferentes teores de cimento estudados;
- b) Avaliar o transporte de cádmio e chumbo através do monitoramento da solução contaminante nos ensaios de difusão;
- c) Determinar os parâmetros de transporte de cádmio e chumbo a partir dos ensaios de difusão e de batelada das misturas solo-cimento;
- d) Avaliar a influência isolada e combinada dos fatores estudados (teor de cimento, pH e sobrecarga) sobre o comportamento reativo das misturas compactadas solo-cimento, quando em contato com soluções ácidas enriquecidas com os metais cádmio e chumbo.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos. Inicialmente, neste capítulo, é apresentado o problema da pesquisa, a justificativa e os objetivos. Em seguida, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre tópicos essenciais ao aprofundamento e entendimento do problema desta pesquisa, tais como poluição por metais, transporte de contaminantes em solos, determinação de parâmetros de transporte, barreiras impermeáveis e reativas, bem como mobilidade de metais.

Na sequência, apresenta-se a metodologia da pesquisa (Capítulo 3), em que está descrito o planejamento da pesquisa, os materiais e métodos utilizados para investigação do problema da pesquisa. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, bem como as análises e discussões conduzidas a fim de interpretar e elucidar todas as respostas e evidências produzidas. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO DE SOLOS POR METAIS

A poluição dos solos por metais tornou-se uma grande preocupação ambiental em muitas partes do mundo. Os fatores que contribuíram para isso foram a rápida industrialização, a urbanização crescente, a modernização das práticas agrícolas e os métodos inadequados de disposição dos rejeitos (LESTAN et al. 2008). Dentre as atividades antrópicas que contribuem para a geração de resíduos com constituintes metálicos podem-se citar (YONG et al., 1992; WHITTAKER, SPRENGER e DUBOIS, 2001; YONG, 2001; BERMEA et al. 2002; GUILHERME et al., 2002; NICHOLSON et al., 2003; SOARES, 2004; RENELLA et al., 2004; WALKER et al. 2006; LESTAN et al., 2008):

- a) Disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais no solo;
- b) Vazamentos e derramamentos acidentais de substâncias químicas em atividades industriais e de transporte;
- c) Atividades industriais de galvanoplastia, mineração e fundição;
- d) Aplicação de fertilizantes, agroquímicos e pesticidas agrícolas;
- e) Emissões atmosféricas de poluentes provenientes da volatilização de pesticidas, motores veiculares, atividades de mineração, incineração e transporte de resíduos, processos industriais e produção de energia;
- f) Disposição no solo de dejetos agropecuários;
- g) Disposição no solo de lodos de estações de tratamento de efluentes e esgotos sanitários.

Nicholson et al. (2003), em seus estudos sobre solos agrícolas na Inglaterra, identificou que as maiores contribuições são, em sua maioria, provenientes da emissão atmosférica de poluentes oriundos de atividades antrópicas, seguidas de disposição de dejetos agropecuários e lodos de estação de tratamento de efluentes e esgotos sanitários, aplicação de fertilizantes inorgânicos e disposição de resíduos sólidos sobre o solo. Guilherme et al. (2002) identificaram as atividades de queima de carvão para geração de energia e descarte de

produtos comerciais como principais fontes de metais em solos. Yong (2001) destaca entre os metais mais comumente associados às atividades antrópicas: cádmio, cromo, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, níquel, ouro, estanho e zinco.

Entre os eventos de maior relevância envolvendo a poluição ambiental por metais, Mirsal (2008) descreve o desastre de Minamata ao sul do Japão (1950-1956), a poluição do rio Reno entre Alemanha e França (1986) e o derramamento doñana ao sul da Espanha. Os dois primeiros eventos ocasionaram a poluição e a contaminação por mercúrio no meio aquático, devido à práticas industriais e agrícolas e culminaram em mortes e sequelas graves nos seres humanos e na biota. O terceiro caracterizou-se pelo rompimento de um dique de contenção de lodo de resíduos ácidos de mineração, o qual continha metais como zinco, chumbo, cobre, tálio e cádmio, resultando no vazamento para um parque nacional e santuário de passáros conhecido por “coto doñana” com a conseqüente contaminação da bióta aquática e terrestre.

2.1.1 Disposição de resíduos sólidos no solo

Perante as atividades antrópicas citadas, verifica-se que em todos os casos ocorre a disposição de resíduos no solo. Nesta prática, os maiores impactos relacionados à poluição por metais em solos são causados pelo aterramento de resíduos sólidos industriais e de rejeitos de mineração, em virtude de serem consideradas formas de disposição de ocorrência contínua.

Segundo Pessin et al. (2003), o aterramento de resíduos constitui a técnica mais antiga para disposição e, em muitos casos, é a técnica mais viável. Os aterros industriais são os que comportam maior perigo, pois recebem resíduos sólidos e semi-sólidos tanto perigosos como não perigosos. Eles representam a forma de disposição de resíduos sólidos de inúmeros tipos de indústrias, destacando-se as de galvanoplastia, fundição, químicas e de siderurgia. Para os resíduos de mineração, em função das grandes quantidades e de sua característica semi-sólida, a sua disposição ocorre próximo ao local de geração, em barragens de rejeitos. Segundo Duarte (2008), a disposição de rejeitos de mineração em barragens é realizada na forma de granel (caminhões) ou na forma de polpa ou lama, transportada até o local por bombeamento ou gravidade através de tubulações.

Segundo Yong et al. (2001), os resíduos de mineração resultam de atividades de beneficiamento, com intervenção em materiais como solos e rochas, e de processos de produção de metais como alumínio, ouro, cobre, ferro, chumbo, molibdênio, prata, tungstênio,

urânio e zinco. Os autores citam que, sem contar os processos de fundição industrial, a mineração no Canadá produz 500 milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano. Ainda, rejeitos líquidos associados com essas operações são gerados em quantidades semelhantes, os quais acabam sendo descartados diretamente em mananciais hídricos superficiais ou infiltrados no solo.

Os resíduos sólidos gerados em processos de mineração incluem os rejeitos de rocha e solos e os resíduos de processos de beneficiamento. Esses resíduos possuem uma elevada carga de compostos tóxicos liberados durante os processos de extração dos minerais. As características principais desses resíduos são o pH ácido e a presença de metais como cádmio, chumbo, mercúrio, ferro, cromo, entre outros. Os rejeitos líquidos gerados nas operações de mineração são geralmente fruto da drenagem das águas da chuva que lixiviam as substâncias tóxicas presentes nos resíduos sólidos. Esse lixiviado é um grande problema, pois a sua característica ácida (baixo pH) favorece a solubilidade e a mobilidade dos metais presentes nos resíduos. Esse líquido, denominado drenagem ácida de minas (DAM), põe em risco o ambiente e gera impactos com conseqüências catastróficas, uma vez que a sua produção persiste por centenas de anos após o fechamento das minas (YONG et al., 2001).

Segundo Lin (1997), os resíduos de mineração contém uma variedade de compostos de enxofre residuais como pirita (FeS_2) e galena (PbS). Quando esses rejeitos são expostos ao ar ocorrem a oxidação desses minerais de enxofre e a acidificação de líquidos que os permeiam formando a drenagem ácida de minas (DAM), a qual degrada as águas superficiais e subterrâneas em função da acidificação e inserção de substâncias tóxicas como íons metálicos, solúveis em tais condições.

Em aterros industriais a mesma situação pode ocorrer, pois também podem gerar um lixiviado com característica ácida e presença de metais tóxicos. Lee et al. (2006) destacam o grupo dos metais entre os principais contaminantes inorgânicos presentes nos lixiviados de aterros de resíduos industriais e, dentre eles, citam o cádmio, o cobre, o arsênio, o chumbo e o cromo. Além destes, Pessin et al. (2003) incluem na composição físico-química de lixiviados de aterros industriais o alumínio, o níquel, o zinco, o manganês e o ferro.

2.1.2 Conseqüências Ambientais e à Saúde Humana

O maior agravante da disposição de resíduos sobre o solo é que estes não representam o ponto final de muitas substâncias tóxicas presentes, pois em muitos casos a disposição é realizada de forma inadequada ou acidental e não são utilizadas técnicas de engenharia que proporcionem a adequada contenção e tratamento dos poluentes (SISINNO e MOREIRA, 1996).

Na disposição de qualquer forma de resíduos sobre o solo, quando a água das chuvas permeia através dos resíduos, várias substâncias orgânicas e inorgânicas são carregadas caracterizando a formação do lixiviado. Este líquido pode tanto escorrer e alcançar os mananciais hídricos superficiais, como infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo a sua qualidade e, por conseguinte, o seu uso (SISINNO e MOREIRA, 1996; JESUS, 2004; VADILLO et al, 2004).

Uma vez presentes no ambiente, os metais podem desencadear problemas de toxicidade aos organismos expostos, como plantas, animais e seres humanos, devido à sua mobilidade nos diferentes compartimentos ambientais (REPETTO, 1995; OGA, 1996). Krishna e Govil (2008) argumentam que a contaminação por metais pode apresentar alta persistência ambiental e alta mobilidade no ambiente, desencadeando bioacumulação e bioconcentração nos organismos devido à sua lipossolubilidade.

Dentre os metais que podem estar presentes nos lixiviados de resíduos de disposição, depois do mercúrio, o cádmio e o chumbo, nessa ordem, são os que apresentam maior restrição, considerando as concentrações máximas permitidas para águas de consumo humano, referidas na portaria nº 518 do ministério da saúde (BRASIL, 2004). Essa portaria impõe um valor máximo permitido para águas de consumo humano para chumbo de 0,01 mg/L e para cádmio de 0,005 mg/L.

Segundo Guilherme et al. (2002) não é conhecida nenhuma função biológica para os metais cádmio e chumbo e a classificação de risco à saúde humana merece a posição número 2 para o chumbo e número 7 para o cádmio, na lista de poluentes prioritários definidos pela U.S.E.P.A.

Segundo Rana (2006), a exposição industrial é a principal forma de toxidade crônica de cádmio no organismo humano. Os danos em casos desse tipo de exposição são a

deficiência de oxigênio nos tecidos (anoxia), ocasionando danos aos nervos olfativos, disfunção renal e enfisema pulmonar. Além disso, há indícios de câncer de pulmão, arteriosclerose, hipertensão e doenças cardiovasculares causados pela exposição ao cádmio. Cardoso e Chasin (2001) ainda referem como efeitos crônicos problemas respiratórios, hematológicos e hepáticos. A toxicidade aguda no organismo humano se manifesta em pneumonia severa a fatal, vômitos, diarreia e exaustão. Entre outras patologias provocadas pelo cádmio aos animais estão a anemia, as disfunções gástricas e intestinais (DIAS et al., 2003).

O chumbo pode ser ingerido em altas doses em um pequeno período de exposição. Na forma crônica, ele passa a ser um tóxico cumulativo quando ocorre a ingestão de pequenas quantidades de forma constante (COELHO, 1973). O chumbo, segundo Wachelke (2008), pode ingressar no organismo por ingestão oral ou aspiração, causando anemia, problemas no sistema nervoso central, órgãos sensitivos e rins, pode causar fraqueza pela inibição da ação do cálcio e hipertensão. Paoliello e Chasin (2001) apontam efeitos sistêmicos, neurológicos e imunológicos. Rana (2006) identifica sintomas como dores abdominais, anemia, lesões no sistema nervoso central e periférico e deficiência na síntese da hemoglobina.

2.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM SOLOS

A migração de contaminantes em subsuperfície é influenciada por diversos fatores, os quais podem determinar uma maior, menor ou nenhuma movimentação. Segundo Costa (2002), o movimento depende também de mecanismos que são regidos por fenômenos de transporte de massa de natureza física, química ou biológica, aos quais estas substâncias estão submetidas. Na figura 1 resumem-se os mecanismos de transporte de contaminantes em solos.

Os processos físicos, em geral, envolvem os fenômenos de advecção e dispersão hidrodinâmica. Nos processos físicos, o meio poroso, como o solo, apresenta-se como uma barreira física que oferece resistência ao escoamento de uma pluma de contaminante. Os processos bio-físico-químicos estão relacionados às interações físicas, químicas e biológicas que podem ocorrer entre o solo e o poluente. Nesses processos, a interação entre as condições ambientais, o contaminante e o meio poroso ocasionam o retardamento, a aceleração ou a degradação do contaminante (YONG et al., 1992; SHACKELFORD, 1993; AZAMBUJA, et al., 2000; DELGADO, 2002; MONCADA, 2004, SHARMA e REDDY, 2004; KNOP, 2007).

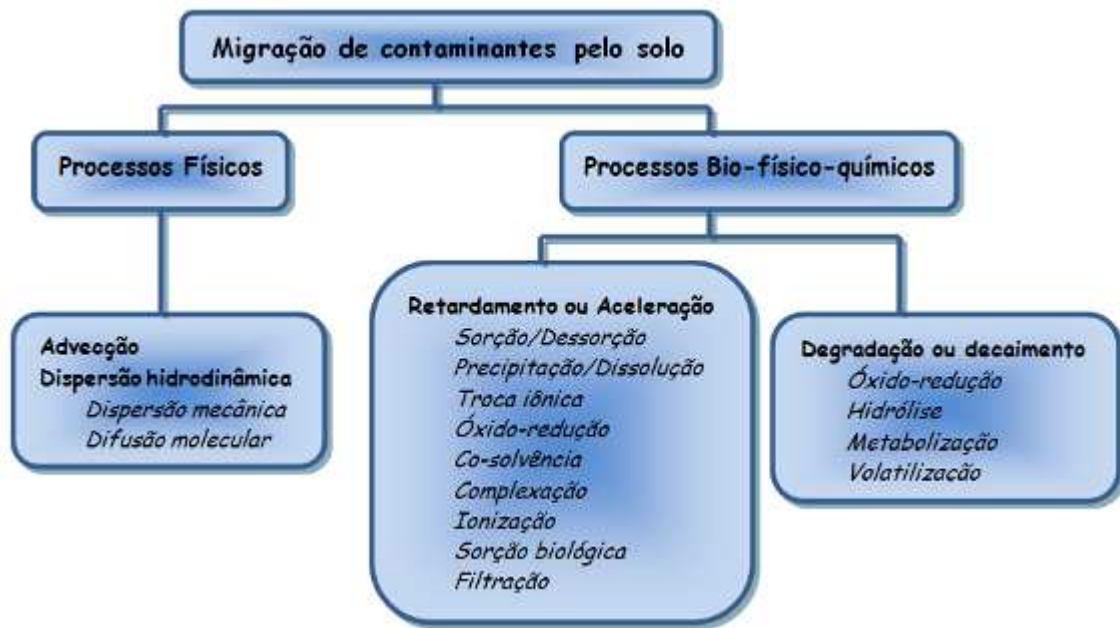


Figura 1: Mecanismos de transporte de contaminantes (Adaptado de Campos, 2001 apud Moncada, 2004)

No transporte de contaminantes em meios porosos, o contaminante é considerado como uma massa de uma substância tóxica dissolvida, movimentando-se com a solução do solo presente nos vazios do meio poroso sendo o mesmo saturado ou não (NOBRE, 1987 apud COELHO et al., 2003). Segundo Moncada (2004), o transporte de massa é influenciado por três condicionantes principais. A primeira delas é em relação às características do meio poroso tais como: teor de matéria orgânica, mineralogia, capacidade de troca iônica, distribuição granulométrica, etc. A segunda relaciona-se às características básicas do contaminante envolvendo o pH, potencial iônico, DBO₅, DQO, polaridade, toxidez, solubilidade, etc. Por fim, as condicionantes ambientais como as condições climáticas, hidrogeológicas, microorganismos nativos, fator tempo, entre outros.

Sharma e Reddy (2004) abordam que o transporte de contaminantes em solos pode ser dividido em três categorias: (1) processos físicos (advecção, dispersão hidrodinâmica); (2) processos de transferência química de massa (sorção, precipitação, complexação, etc); (3) processos biológicos.

2.2.1 Processos Físicos

2.2.1.1 Advecção

A advecção, segundo Shackelford (1993), é o processo pelo qual solutos presentes em um poluente são transportados com o fluxo do fluido ou solvente submetido a gradientes de pressão. Segundo Alvarez e Illman (2006), Schincariol e Rowe (2001) e Sharma e Reddy (2004), na advecção os contaminantes se movem com a mesma velocidade com a qual é conduzido um fluido na solução do solo, devido ao gradiente hidráulico existente. Considerando apenas a existência desse mecanismo de transporte, o soluto é considerado não-reativo, ou seja, não sujeito a reações químicas ou biológicas e não-dispersivo, ou seja, sem resistência física ao escoamento. Segundo Delgado et al. (2002), levando-se em consideração unicamente este processo, a velocidade de transporte será equivalente à velocidade média de percolação da solução através dos vazios, em um meio poroso como o solo. Quando injetada uma determinada quantidade de contaminante em um meio, este é transportado em forma de pulso, mantendo a sua concentração inicial constante ao longo do tempo, de forma análoga à passagem em um conduto livre de obstruções (DELGADO et al. 2002, SCHINCARIOL e ROWE, 2001).

A equação (1), segundo Shackelford (1993) e Sharma e Reddy (2004), rege o transporte advectivo em meios porosos. Nesta equação, “ J_A ” representa a taxa mássica advectiva de transporte do poluente por unidade de área, “ v_s ” é a velocidade de percolação, “ n ” a porosidade do meio, “ C ” a concentração de soluto, “ k ” a condutividade hidráulica e “ i ” o gradiente hidráulico. “ M ”, “ L ” e “ T ”, representam massa, comprimento e tempo, respectivamente, se referindo à análise dimensional.

$$J_A \left(\frac{M}{L^2 \times T} \right) = v_s \times \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow v_s = \frac{k \times i}{n} \Rightarrow J_A = n \times v_s \times C \quad (1)$$

2.2.1.2 Dispersão Hidrodinâmica

O processo de advecção é responsável por favorecer o transporte do contaminante na forma de um pulso, porém, na prática, o contaminante toma direções diferentes, espalhando-se e misturando-se. O pico de concentração diminui, enquanto a frente de contaminação se desloca, caracterizando o processo de dispersão hidrodinâmica. Os principais efeitos da dispersão hidrodinâmica sobre uma pluma de contaminação são a diluição e o incremento de

solvente (água) contaminado. A diluição ocorre devido ao espalhamento tridimensional, o que ocasiona a redução da concentração ao longo do fluxo principal do fluido. O volume de solvente (água) contaminado aumenta devido ao espalhamento e mistura para direções não contaminadas. A dispersão hidrodinâmica compreende as parcelas de difusão molecular e dispersão mecânica (ALVAREZ e ILLMAN, 2006).

Na parcela de difusão molecular, os constituintes deslocam-se sob influência de gradientes de concentração, independentemente do gradiente hidráulico ou da velocidade de fluxo (SHACKELFORD, 1993; SHARMA e REDDY, 2004). O transporte difusivo é regido pela Primeira Lei de Fick. Considerando o transporte unidimensional e em regime permanente, não existe velocidade de fluxo e a migração ocorre devido à movimentação microscópica em escala de íons ou moléculas (ALVAREZ e ILLMAN, 2006).

Na figura 2 apresenta-se um esquema da difusão, em que ocorre a migração do soluto em uma solução aquosa por gradientes de concentração. Na parte superior da figura existe uma solução aquosa com diferentes concentrações de soluto separadas por uma barreira, de forma análoga a um meio poroso. Quando a barreira é suprimida (parte inferior da figura) há a migração do soluto do meio de maior concentração para o meio de menor concentração, atingindo o equilíbrio, com uma concentração menor em decorrência da diluição (ALVARES E ILLMAN, 2006).

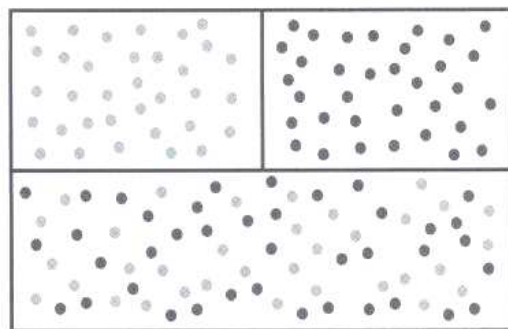


Figura 2: Representação do mecanismo de difusão molecular em solução aquosa (Alvarez e Illman, 2006)

Shackelford e Daniel (1991a) explicam que a difusão molecular de solutos em solos é mais lenta do que em solução livre, pois há o efeito de tortuosidade ao longo dos caminhos de migração, em decorrência da presença das partículas sólidas do solo que ocupam parte da área

da seção transversal. Nesse sentido, o comprimento efetivo da trajetória de espécies químicas é maior do que o deslocamento físico real, o qual é um fator para o retardo do fluxo de poluentes.

Segundo Rowe et al. (1995), diversos fatores seriam responsáveis pela difusão mais lenta no solo. Dentre eles cita: reduções na seção transversal de fluxo; migração tortuosa; fluxo com pequeno volume de fluido devido à baixa porosidade; aumento na viscosidade; retardamento de certas espécies devido às reações bio-físico-químicas; fluxo osmótico contrário; e presença de desequilíbrio elétrico.

Segundo Schincariol e Rowe (2001), a dispersão mecânica é a mistura causada durante a trajetória que a água e os contaminantes seguem através dos poros. Essencialmente, a dispersão mecânica é destacada pela variação na velocidade de transporte de contaminantes em relação à velocidade média de migração da água ou solvente. Dessa maneira, a dispersão mecânica é puramente um processo advectivo, afetado pela variabilidade na distribuição dos tamanhos dos grãos e pela irregularidade dos caminhos de fluxo.

Na fase de dispersão mecânica, ao longo da percolação pelos poros ocorre uma mudança nos vetores da velocidade de fluxo, favorecendo o desenvolvimento de velocidades médias diferentes devido à variação nas dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais. Em função dessa diferença nas velocidades de percolação ocorre uma mistura ao longo do fluxo, causando a dispersão dos contaminantes e a diluição da concentração. Essa mistura ocorre ao longo do fluxo (dispersão longitudinal) e transversal à direção do fluxo (dispersão transversal) (DELGADO et al., 2002; SHARMA E REDDY, 2004; KRAHN, 2004).

A figura 3 mostra o processo de dispersão mecânica e os fatores que causam a mudança da direção do fluxo. Na figura 4 está apresentada a distinção entre o transporte advectivo de poluentes (a) e o transporte advectivo-dispersivo (b).

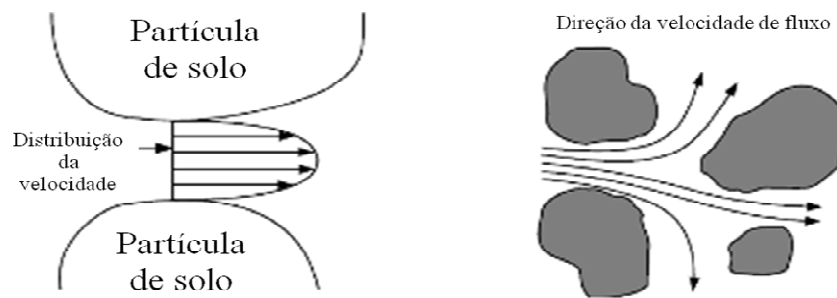


Figura 3: Fatores que causam a dispersão mecânica em solos (Adaptado de Krahn, 2004)

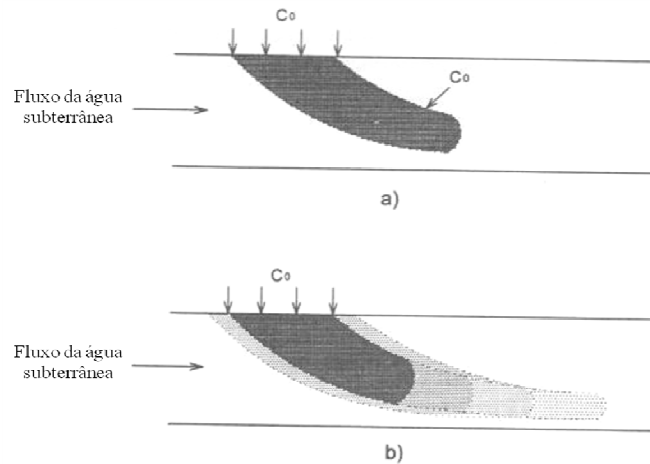


Figura 4: Distinção entre o transporte advectivo (a) e advectivo-dispersivo (b) (Adaptado de Reddy e Inyang, 2000)

Na equação 2 está apresentada a taxa de transporte dispersivo por unidade de área. A equação 3 apresenta a taxa por unidade de área, envolvendo dois tipos de transporte: advectivo e dispersivo. A equação 4 apresenta a taxa de transporte da concentração de poluentes ($\partial C/\partial t$) por volume total de solo, em fluxo unidimensional (x), considerando o transporte advectivo e dispersivo e as considerações da equação da continuidade em relação ao balanço de massa (SHACKELFORD, 1993; REDDI e INYANG, 2000; SHARMA e REDDY, 2004). J representa a taxa mássica de transporte advectivo-dispersivo por unidade de área; J_D a taxa mássica dispersiva de acúmulo por unidade de área; D_h o coeficiente de dispersão hidrodinâmica; D^* o coeficiente de difusão molecular efetivo incluindo o produto do coeficiente de difusão molecular em solução livre (D_0) pelo fator tortuosidade, mobilidade,

fator de exclusão e umidade volumétrica; α a dispersividade média que provém da orientação em x , y e z ; e t o tempo.

$$J_D = \left(\frac{M}{L^2 \times T} \right) = D_h \times n \times \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow D_h = D^* + \alpha \times v_s \quad (2)$$

$$J = J_A - J_D = n \times v_s \times C - D_h \times n \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_s \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Na tabela 1 apresentam-se valores de coeficiente de difusão molecular em solução livre (D_0), para diferentes metais, conforme apresentado por Mitchell (1993) e Shackerford e Daniel (1991a).

Tabela 1: Coeficientes de difusão molecular em solução livre (D_0) para diferentes metais

Metal	Coeficiente de difusão molecular ($D_0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)
Pb ⁺²	9,25
Cu ⁺²	7,13
Fe ⁺²	7,19
Cd ⁺²	7,17
Zn ⁺²	7,02
Ni ⁺²	6,79
Fe ⁺³	6,07
Cr ⁺³	5,94
Al ⁺³	5,95

(Fonte: Adaptado de Mitschell, 2003 e Shackelford e Daniel, 1991a. *Valores extraídos de Li e Gregory, 1994)

2.2.2 Processos Bio-Físico-Químicos

Os processos bio-físico-químicos consistem, segundo Azambuja et al. (2000), na redução dos contaminantes através de reações químicas, biológicas ou físico-químicas. A atenuação química é mais intensa com alta presença de oxigênio, estando associada, também, à ação biológica. Já a atenuação físico-química é responsável pela formação de fases adsorvidas, quando os contaminantes se aderem aos grãos do solo. Nesses processos, o que pode ocorrer, basicamente, é o retardo, aceleração ou a degradação (AZAMBUJA et al., 2000; MONCADA, 2004).

Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio

Os principais processos constituem reações que podem alterar a concentração de contaminantes como as reações de sorção-dessorção, reações ácido-base, reações de dissolução-precipitação, reações óxido-redução, formações de complexos e reações biológicas. Processos como sorção-dessorção e dissolução-precipitação provocam a transferência real do contaminante da fase líquida para a sólida no solo. Os outros processos atuam afetando a disponibilidade dos contaminantes para o processo de transferência e/ou alterando a forma do contaminante, bem como seus efeitos tóxicos (DELGADO, 2002; MONCADA, 2004; KNOP, 2007). Neste trabalho, serão abordados apenas os processos físico-químicos envolvidos na transferência de contaminantes inorgânicos como os metais.

2.2.2.1 Sorção/Dessorção

O termo sorção engloba a adsorção e a absorção. A sorção engloba o processo no qual solutos são particionados entre a fase líquida e a interface das partículas de solo (YONG et al., 1992; REDDY e INYANG, 2000; SHARMA e REDDY, 2004). A adsorção pode ser de natureza física ou química e constitui o processo pelo qual o contaminante adere às superfícies dos sólidos devido às forças de atração existentes. Essas forças ocorrem devido a desequilíbrios nas cargas de superfície que resultam de imperfeições, substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais ou quebra de ligações nas estruturas moleculares (MONCADA, 2004). A adsorção é o fator de maior relevância para moléculas polares e íons. Ela pode ocorrer na forma específica e na forma não-específica. A adsorção de íons pode ocorrer na fase mineral e na fase orgânica do solo (MEURER et al., 2006).

O processo de sorção pode ser reversível, caracterizando a dessorção. Nesse processo há uma liberação de íons da superfície sólida para a fase aquosa. Nesse processo ocorre a liberação de íons em função, por exemplo, do pH (MONCADA, 2004; SHARMA e REDDY, 2004).

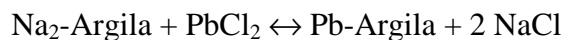
2.2.2.1.1 Adsorção não-específica ou troca iônica

A forma não-específica de adsorção (trocável) constitui a capacidade de troca iônica (catiônica – CTC, aniônica - CTA). Segundo Yong et al. (1992), o processo de troca iônica se dá pelo fenômeno em que íons da solução são trocados por íons contidos ou adsorvidos na superfície das partículas sólidas, em resposta à forças eletrostáticas. Essa forma de adsorção possui uma baixa energia de interação, havendo a interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional da superfície mineral ou orgânica e o íon presente na solução

do solo. Nesse processo de interação é formado um complexo de esfera-externa (SHARMA e REDDY, 2004; MEURER et al., 2006). Segundo o autor:

“Os cátions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) e ânions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-) que mantêm sua água de hidratação ao serem adsorvidos pelas cargas negativas e positivas das partículas minerais e orgânicas do solo são exemplos típicos de íons que formam complexos de esfera-externa” (MEURER et al., p. 123, 2006).

Essa forma de adsorção não-específica ocorre quando os íons são atraídos por forças eletrostáticas, devido ao desequilíbrio de cargas. Essa forma de adsorção é, também, função da valência do íon, do raio hidratado e do tamanho cristalino. Espera-se que cátions com menor raio hidratado e maior tamanho cristalino sejam preferencialmente adsorvidos (YONG et al., 1992). Segundo Yong et al (2001), se o solo contém sódio como um cátion trocável, a reação de troca com um composto de cloreto de chumbo, por exemplo, pode ocorrer de acordo com a seguinte reação:



O processo de troca iônica pode ocorrer em diversos constituintes do solo, como os minerais argilosos e os não argilosos, além da matéria orgânica. No caso de argilominerais, a troca iônica acontece no nível da dupla camada difusa (YONG et al., 1992).

Na tabela 2 estão apresentados os valores típicos atribuídos à capacidade de troca de cátions dos principais argilominerais, das frações de silte, areia e matéria orgânica dos solos, bem como suas respectivas superfícies específicas. Salienta-se que a matéria orgânica presente no solo, mesmo em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma boa parcela da retenção de cátions (COSTA, 2002).

Tabela 2: Capacidade de troca catiônica, superfície específica dos principais argilominerais e das frações silte, argila e matéria orgânica

Mineral ou partícula	Superfície específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	CTC ($cmol \cdot kg^{-1}$ ou $meq \cdot 100g^{-1}$)
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
Matéria orgânica	800 - 900	150 – 300

(Fonte: Grim, 1968; Russell, 1973 e Bohn et. al., 1979 apud Costa, 2002 - adaptado)

2.2.2.1.2 Adsorção específica

A forma adsorção específica ou não-trocável, conforme Meurer et al. (2006), se constitui quando nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional de superfície e o íon se liga direto ao grupo funcional de superfície mineral ou orgânica, gerando um complexo de esfera interna. Na adsorção específica, há dessorção de H^+ e a superfície das partículas tornam-se positivas.

Estes complexos são caracterizados por ligações fortes, covalentes e iônicas. Quanto maior o número de ligações de um mesmo íon ou molécula, menor é a distância entre os núcleos e maior será a energia de interação. É desejável, portanto, que íons e moléculas poluentes formem complexos de esfera interna com grupos funcionais de superfície do solo, pois é uma forma de reduzir a sua mobilidade nos perfis de solo. Essa forma de adsorção é mais comum em óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês e mesmo, em menor extensão, nas superfícies laterais de minerais silicatados (MEURER et al., 2006; SHARMA e REDDY, 2004).

Na figura 5 está apresentado o esquema da ligação na forma trocável (complexo de esfera externa) e na forma não-trocável, complexo de esfera interna.

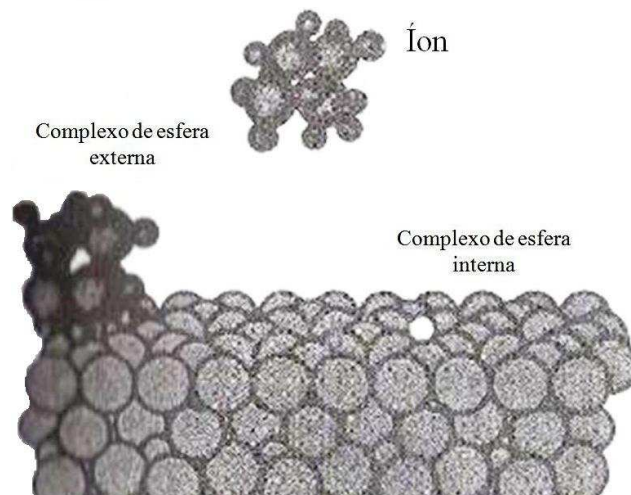


Figura 5: Ligação de complexos de esfera externa (adsorção não-específica) e complexos de esfera interna (adsorção específica) (Sposito, 1989 apud Sharma e Reddy, 2004)

2.2.2.1.3 Características do processo de adsorção

O processo de adsorção pode ser influenciado pelo pH. As cargas elétricas que se formam nos grupos funcionais de superfície são originadas pela adsorção e dessorção de prótons. Essas cargas elétricas podem ser classificadas em cargas permanentes e dependentes do pH. As cargas negativas permanentes são originadas na formação dos argilominerais, quando cátions de menor valência substituem os de maior valência na estrutura do mineral, causando um desequilíbrio, o qual resulta no aparecimento de cargas negativas na estrutura do mineral. As cargas dependentes do pH resultam da variação do pH do solo e podem ser positivas e negativas. Elas são oriundas da adsorção ou dessorção de prótons (H^+) ou hidroxil (OH^-), pelos grupos funcionais de superfície. O principal grupo funcional da matéria-orgânica é o Carboxil ($-COOH$) e o principal inorgânico é o hidroxil ($-OH$), exposto nas superfícies externas dos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti (MEURER et al., 2006).

Em solos com cargas elétricas dependentes do pH, como é caso dos solos com argilomineral caulinita (1:1), a adsorção cresce com o aumento do pH do fluido nos poros do solo, devido às cargas de superfície serem dependentes do pH. Tal fato decorre do aumento do nível de dissociação de hidroxila (OH^-) nas extremidades e nas superfícies das partículas de minerais ou matéria orgânica, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas (MEURER et al., 2006). Na figura 6 está apresentado o comportamento da adsorção de metais

em óxidos de ferro em solos, em função do incremento do pH. Percebe-se que o chumbo e o cromo apresentam-se como os de maior capacidade de adsorção e os metais cádmio e cálcio como os mais móveis, os quais necessitam de maiores pH para serem adsorvidos.

Para os óxidos presentes na composição mineralógica, como os óxidos de ferro e alumínio, e para a matéria-orgânica do solo ocorrem duas formas de adsorção: a específica, explicada pelo complexo de esfera interna, e a não-específica, explicada pelo complexo de esfera externa. Para a matéria orgânica pode-se citar a adsorção não-específica e a adsorção específica com a formação de complexos de esfera interna, os quais são conhecidos como complexos de matéria-orgânica propiciando ligações na forma de quelatos (MEURER et al., 2006).

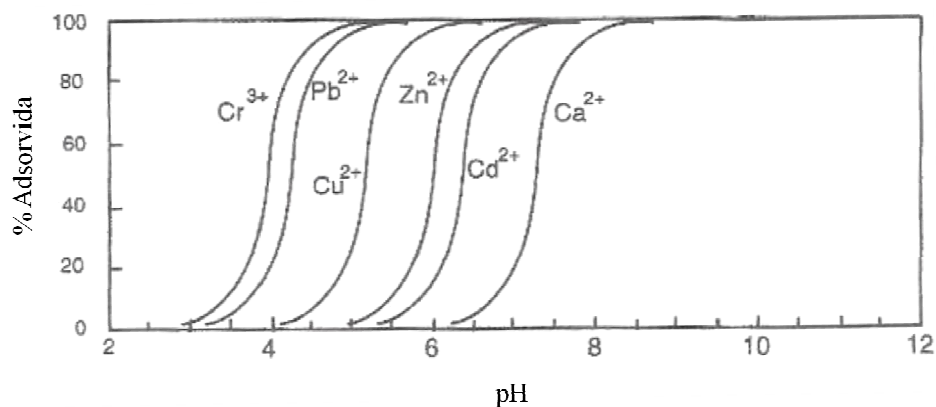


Figura 6: Comportamento da adsorção de metais em óxidos de ferro de solos em função do incremento do pH (Adaptado de Drever, 1997 apud Sharma e Reddy, 2004)

Yong et al. (1992) e Yong (2001) classificam a adsorção em física e química. A adsorção física ocorre quando o contaminante na solução do solo é atraído pelos constituintes do solo em função do desequilíbrio de cargas elétricas. Nesta forma, Yong et al. (1992) e Yong (2001) enquadram a adsorção de cátions e ânions na forma específica e não-específica. Já a adsorção química refere-se à adsorção específica, a qual ocorre através de ligações com alta afinidade química.

A adsorção de contaminantes pelos constituintes do solo é normalmente definida em diversas parcelas, as quais são sumarizadas em adsorção específica e não-específica. Muitos estudos têm referido a extração seqüencial de metais em solos como um dos estudos capazes

de determinar a contribuição de cada uma das frações para adsorção. Yong et al. (1992) e Yong (2001) apresentam a distribuição da sorção em cinco frações: (1) fração trocável; (2) associados com carbonatos; (3) associados com óxidos metálicos; (4) associados com matéria-orgânica; (5) fração residual. Já Sharma e Reddy (2004) apresentam 6 frações de distribuição de metais em solos: (1) dissolvidos na solução do solo; (2) ocupando zonas trocáveis sobre constituintes inorgânicos do solo; (3) adsorvidos especificamente sobre constituintes inorgânicos do solo; (4) associados com a matéria orgânica insolúvel (adsorção específica e não-específica); (5) precipitados; (6) presentes na estrutura de minerais.

Na figura 7 apresenta-se a típica distribuição dos metais Cd, Ni, Cu e Zn nas frações de solos, segundo Sharma e Reddy (2004).

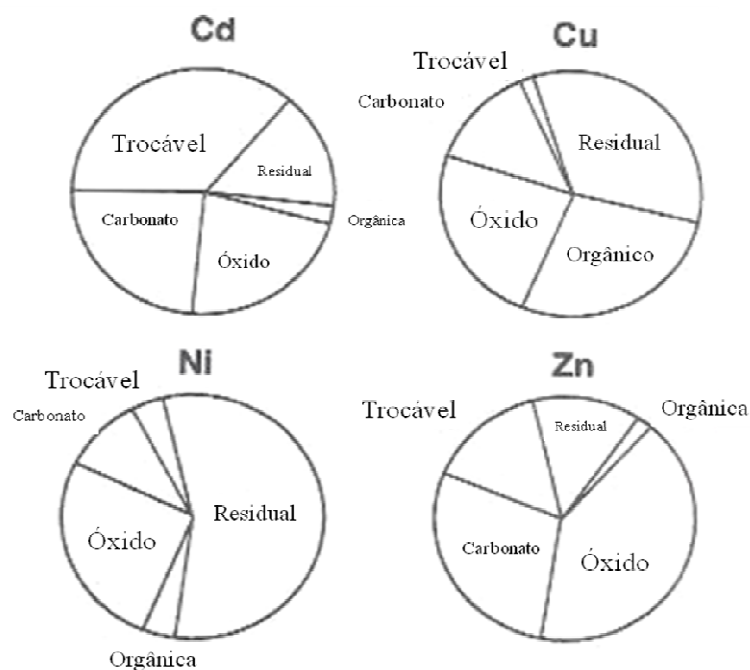


Figura 7: Típica distribuição dos metais Cd, Ni, Cu e Zn em solos (Adaptado de McLean and Bledsoe, 1992 apud Sharma e Reddy, 2004).

Reddi e Inyang (2000) apresentam os principais parâmetros que governam a adsorção em meios porosos. Dentre eles são apontadas as características dos contaminantes como pH, solubilidade e polaridade, além das características dos sólidos, como mineralogia, teor de matéria orgânica, textura, porosidade e permeabilidade. Mirsal (2008) apresenta os fatores

que afetam na adsorção e cita: a composição mineralógica; a distribuição granulométrica; o conteúdo e distribuição de substâncias húmicas; as propriedades físicas e químicas da solução do solo; a capacidade de troca catiônica dos minerais do solo e da fração orgânica; a natureza e constituição química dos poluentes do solo; e as condições externas do ambiente.

Em relação aos argilominerais, Costa (2002) ressalva que cátions de maior valência são adsorvidos preferencialmente e cátions de menor raio hidratado tendem a substituir os de maior raio. A série de preferência de adsorção de cátions, em função de cada tipo de argilomineral, está apresentada na Tabela 3, conforme Costa (2002) e Young et al. (1992):

Tabela 3: Argilominerais e suas devidas séries de preferência na adsorção sob pH (3,5 – 6)

Argilomineral	Série de preferência	Referências
Caulinita	$Cd^{+2} < Zn^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Ca^{+2} < Pb^{+2}$	Triegel (1980); Farrah e Pickering (1977)
Ilita	$Mg^{+2} < Cd^{+2} < Ca^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2}$	
Esmectita/ Montmorilonita	$Zn^{+2} < Cd^{+2} < Mg^{+2} < Cu^{+2} < Pb^{+2} < Ca^{+2}$	

(Fonte: Adaptado de Costa, 2002 e Yong et al., 1992)

No estudo do transporte de poluentes em meios porosos, é comum referir o processo de adsorção de forma genérica e defini-lo em relação ao fenômeno de retardamento físico-químico, nos processos bio-físico-químicos de transporte (MONCADA, 2004). Segundo Costa (2002), em muitos casos, em que o pH estudado é elevado, é comum os processos de adsorção referirem as reações de precipitações que podem estar envolvidas. Essa definição denota a transferência do poluente para a fase sólida ou a sua total retenção, que na realidade ocorrem em maior parte pelos processos de adsorção.

A equação 5 apresenta a definição de adsorção (S) e do coeficiente de distribuição ou partição (K_d) que define a fase sorvida na fase mineral pela fase líquida do solo. A adsorção é definida como a massa de soluto acumulada na massa total de sólidos da camada de solo (SHACKELFORD, 1993; SCHINCARIOL e ROWE, 2001):

$$S = K_d \times C \Rightarrow \frac{M_{\text{Soluto}}}{M_{\text{Sólidos}}} = \frac{L^3}{M_{\text{Sólidos}}} \times \frac{M_{\text{Soluto}}}{L^3} \quad (5)$$

As equações 6 e 7 apresentam as relações de taxa de transporte da concentração de poluente por volume total de solo, nas quais estão inclusos os mecanismos de adsorção, representando a parcela de retardamento nos processos bio-físico-químicos (SHACKELFORD, 1993). Nestas equações, ρ_d é a densidade seca do solo. Na equação 7, R_d , que é definido como fator de retardamento, é um parâmetro inferido a partir de K_d . Essas equações introduzem o modelo teórico de transporte de contaminantes inorgânicos em solos. A sua solução depende de condições de contorno impostas e da determinação dos parâmetros D_h , v_s e R_d , os quais são função do contaminante, do meio poroso e do ambiente, conduzindo ao entendimento do comportamento de plumas de contaminações no espaço unidimensional e no tempo estabelecido.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_s \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \Rightarrow S = K_d \times C \quad (6)$$

$$J = \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_h}{R_d} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v_s}{R_d} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Rightarrow em \text{ que: } R_d = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial C} \quad (7)$$

Segundo Costa (2002), o coeficiente de distribuição K_d é um dos parâmetros mais importantes usados para estimar a migração de plumas de contaminação em solos. A figura 8 apresenta um exemplo da migração de contaminantes para um mesmo intervalo de tempo, com diferentes valores de K_d .

Para este exemplo o autor explica que quando o coeficiente assume valores baixos (situação a), a adsorção é baixa e tem-se um maior avanço da pluma de contaminação. Já na situação (b), para um valor de K_d dez vezes maior, uma parcela bem mais significativa da massa do contaminante fica retida na fase sólida do meio, fazendo com que a pluma se desloque mais lentamente e atingindo apenas regiões próximas à fonte. Dessa forma, pode-se avaliar o efeito do retardamento na mobilidade do contaminante causado pelas reações de adsorção (COSTA, 2002).

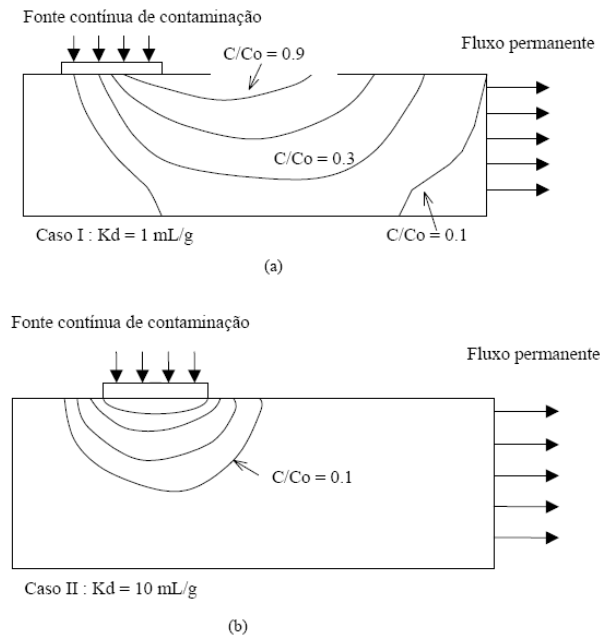


Figura 8: Exemplo da influência do parâmetro K_d na migração de um contaminante (USEPA, 1999 apud Costa, 2002)

2.2.2.2 Precipitação/Dissolução

O fenômeno da precipitação química consiste, segundo Moncada (2004), “no desprendimento de substâncias inicialmente em solução, que ocorre quando a sua concentração na solução excede o seu grau de solubilidade”. Esse processo é reversível e afetado pela temperatura e pH. Ainda depende, segundo Costa (2002), da concentração do poluente e de outras substâncias em solução. Pode ocorrer dissolução na água do produto livre ou de sólidos, por exemplo, por meio da lixiviação. Os produtos são cátions ou ânions e moléculas polares e apolares (MONCADA, 2004). Em relação ao pH, para os cátions, a maioria dos metais precipita na presença de hidróxidos em meios alcalinos, sendo que isso ocorre o incremento de pH (YONG et al., 1992; COSTA, 2002; JESUS, 2004; MEURER et al., 2006).

No solo, a precipitação ocorre tanto na superfície dos grãos sólidos, quanto na água da solução do solo. A precipitação no transporte de contaminantes em meios porosos ocorre quando há transferência para a fase sólida, resultando na acumulação de uma nova substância. A precipitação é o maior fator para a retenção de metais em solos (YONG et al., 1992).

2.2.2.3 Complexação

Além da complexação de esfera interna e externa que ocorre nas reações de adsorção, podem existir complexos formados na solução do solo, com ligantes orgânicos e inorgânicos. Os complexos formados com ligantes inorgânicos são mais fracos do que os orgânicos e ainda mais, para o caso de ligantes inorgânicos como metais. Os ligantes inorgânicos com os quais ocorre a complexação são metais alcalinos terrosos e de transição como cátions e espécies aniônicas de OH^- , Cl^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , PO_3^{-3} , CN^- , etc. A complexação de íons metálicos que são tóxicos (cádmio, chumbo, cromo, níquel, etc) pode apresentar efeitos benéficos ou maléficos. Pode ocorrer aumento da mobilidade, pois o complexo metálico torna-se mais solúvel que o cátion, diminuindo as possibilidades de adsorção e precipitação (YONG et al., 1992; SCHINCARIOL e ROWE, 2001; MONCADA, 2004; SILVA et al, 2006).

2.2.2.4 Ionização

A ionização de um composto aumenta sua mobilidade na água. Isso pode ocorrer com ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos e bases fracas que são regidos por constantes de dissociação, que, segundo Moncada (2004), afetam o seu grau de ionização dentro da faixa de pH dos solos. Isso afeta os fenômenos de adsorção nas duas principais formas que estão presentes neste caso: ionizada e não-ionizada.

2.2.2.5 Filtração

Quanto o líquido que infiltra em uma camada de solo possui partículas suspensas, parte do material suspenso fica retida na superfície, pois as partículas maiores que a abertura dos poros não conseguem penetrar no solo. Isso constitui a separação física por filtração, caracterizada pela retenção ao longo da trajetória de fluxo (MONCADA, 2004). No caso de íons, o processo de filtração influencia caso estes estejam sorvidos nas partículas suspensas do líquido infiltrante.

2.2.2.6 Reações de Óxido-Redução

As reações de oxidação e redução consistem em processos de degradação ou decaimento, que resultam na mudança da valência dos elementos envolvidos através de ganho (redução) ou perda de elétrons (oxidação) que acontece de forma concomitante (REDDI e ILLMAN, 2000; MONCADA, 2004). Segundo Alvarez e Illman (2006), essas reações são resultantes de atividade microbiana ou de condições abióticas do ambiente. A atividade

microbiana normalmente promove a catálise dessas reações. A oxidação/redução de cátions, por exemplo, pode resultar na mudança de sua solubilidade e toxicidade, como é o caso do ferro e cromo, respectivamente (REDDI e ILLMAN, 2000; MONCADA, 2004).

Schincariol e Rowe (2001) explicam que as reações de óxido-redução são muito importantes na contaminação hidrogeológica, porque elas podem controlar o movimento de íons metálicos em soluções e reações de biodegradação, reduzindo a sua mobilidade através do aumento da biodegradação e da imobilização.

2.2.2.7 Reações de Hidrólise

A hidrólise é definida como a reação de degradação química de uma substância orgânica ou inorgânica com uma molécula de água, não havendo a presença de microorganismos para catálise (SCHINCARIOL e ROWE, 2001; MONCADA, 2004; SHARMA e REDDY, 2004). A molécula de água ou o íon OH^- , nesse processo, efetua dupla troca com outro composto, fazendo com que ocorra a introdução do grupo hidroxil (OH^-) no composto (BARCZA, 2007). No caso de um sal, a hidrólise com a parcela catiônica, derivada de uma base fraca, pode resultar na mudança do pH do meio, ocasionando, por exemplo, a acidez quando a parcela aniônica for derivada de um ácido forte. No caso de metais, conforme Yong et al. (1992), a hidrólise proporciona a formação de um composto básico do metal e o meio pode tornar-se básico. Esse processo, explica Moncada (2004), tem efeito insignificante em comparação à outros processos que transformam as substâncias. Alvarez e Illman (2006) destacam a importância da hidrólise na degradação de polímeros e outros poluentes orgânicos.

2.2.2.8 Reações ácido-base

Schincariol e Rowe (2001) argumentam que as reações ácido-base são mecanismos importantes, pois influenciam o pH e a concentração de íons. Os autores comentam que uma das mais importantes contribuições é do sistema CO_2 -água, o qual controla o pH em águas e sua presença condiciona a acidificação formando ácido carbônico e o íon H^+ . Outras contribuições estão relacionadas a contribuições alcalinas por hidróxidos, silicatos, acetatos e propanatos, os quais condicionam a formação do íon OH^- e o aumento do pH do meio. Reddi e Inyang (200) comentam que a alteração do pH do sistema devido à reações ácido-base pode afetar outros mecanismos como a adsorção e a precipitação de contaminantes, podendo aumentar ou reduzir a mobilidade de contaminantes.

2.2.2.9 Diluição

Segundo Alvarez e Illman (2006), a diluição é um mecanismo pelo qual a concentração de um contaminante diminui pela ação de águas de infiltração não-contaminadas, provenientes do ingresso de águas de corpos hídricos superficiais e precipitação pluvial.

2.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Para previsão do transporte e destino de poluentes no ambiente subsuperficial, é necessária a resolução numérica ou analítica do modelo teórico de transporte de contaminantes apresentado na equação 7. Neste caso, é necessário o conhecimento de certos parâmetros que devem ser utilizados para o desenvolvimento da simulação e estudo do comportamento de plumas de contaminação em subsuperfície (YONG et al., 1992).

A equação 7 apresenta todos os parâmetros necessários no caso de transportes de contaminantes inorgânicos em meios porosos. Os principais são: D^* , α , D_h e R_d (K_d). Os parâmetros que representam os processos físicos são o coeficiente de difusão molecular (D^*), a dispersividade mecânica (α) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), os quais estão relacionados com a equação 2. Os parâmetros que representam a parcela de retardamento nos processos bio-físico-químicos são representados unicamente pelo fator de retardamento (R_d) ou pelo coeficiente de distribuição ou partição (K_d), os quais estão relacionados com a equação 7.

Esses parâmetros podem ser obtidos através de resultados de experimentos em laboratório como ensaios de coluna e de difusão molecular e ensaios de equilíbrio em lote ou batelada, estimados de acordo com dados da literatura e por correlações. Na seqüência são apresentadas as principais técnicas de determinação de parâmetros de transporte, através de ensaios de difusão e ensaios de batelada ou equilíbrio em lote.

2.3.1 Determinação a partir de ensaios de difusão

Ensaio de difusão são executados para determinação de parâmetros de transportes em solos compactados, em que a permeabilidade é muito baixa e há predominância do transporte

difusivo (BARONE et al., 1989). Em ensaios de difusão, um dos métodos mais utilizados no meio científico são os ensaios transientes com o decréscimo da concentração na fonte (BARONE et al., 1989; SHACKELFORD e DANIEL, 1991b; TACHI et al., 1998; KUGLER et al., 2002; JESUS, 2004; GABAS, 2005; JESUS et al., 2007a; JESUS et al., 2007b; HONG et al., 2009). Neste método, corpos de prova são submetidos a uma fonte de concentração que sofre decréscimo da concentração em decorrência do processo difusivo. A partir da realização desse tipo de ensaio, descrito por Shackelford (1991) e Barone et al. (1989), pode se calcular os parâmetros de transporte seguindo duas metodologias: pela curva do decréscimo da concentração na fonte ou pelo perfil do poluente nos corpos de prova ensaiados.

Na figura 9 está apresentado o esquema do ensaio de difusão pelo método transiente do decréscimo da concentração na fonte, conforme Shackelford (1991).

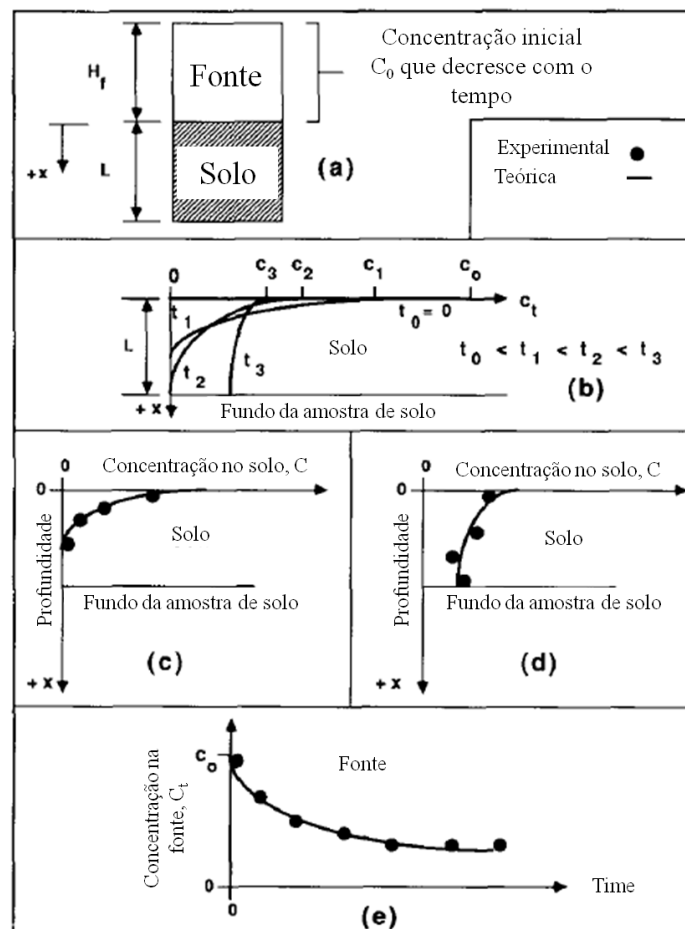


Figura 9: Esquema de ensaio de difusão pelo método transiente de decréscimo da concentração na fonte (Adaptado de Shackelford, 1991)

2.3.1.1 Curvas de descréscimo da concentração na fonte

A curva de descréscimo da concentração na fonte pode ser obtida através do monitoramento da concentração na fonte ao longo do tempo (figura 9e). Esta curva descreve a variação da concentração na fonte (C_t) ao longo do tempo (t).

Neste caso, o coeficiente de distribuição (K_d) pode ser determinado a partir de ensaios de equilíbrio em lote ou batelada, por estimativa de acordo com a literatura ou pela estimativa através da razão ($K_d = S/C$) da adsorção máxima pela concentração de equilíbrio remanescente no corpo de prova através de balanço de massa. O fator de retardamento (R_d) pode ser obtido por relação direta de K_d , conforme a equação 7.

O coeficiente de difusão molecular (D^*) pode ser obtido por solução analítica da equação 7, apresentada na equação 8 (SHACKELFORD, 1991), a qual parte da equação original de Carslaw e Jaeger (1959). Na equação, c_t é a concentração do contaminante na fonte ao longo do tempo (t), H_f é a altura efetiva do contaminante no reservatório de entrada (figura 9a) e n é a porosidade do corpo de prova ensaiado.

$$\frac{c_t}{c_0} = \exp \left[\left(\frac{n}{H_f} \right)^2 D^* R_d t \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{n}{H_f} \sqrt{D^* R_d t} \right) \quad (8)$$

A solução da equação 8 é obtida através do ajuste da curva teórica à experimental, obtido variando-se os parâmetros D^* e R_d em função da relação c_t/c_0 ou c_t e do tempo t . Na figura 10 está apresentado um exemplo de ajuste de uma curva teórica aos dados experimentais.

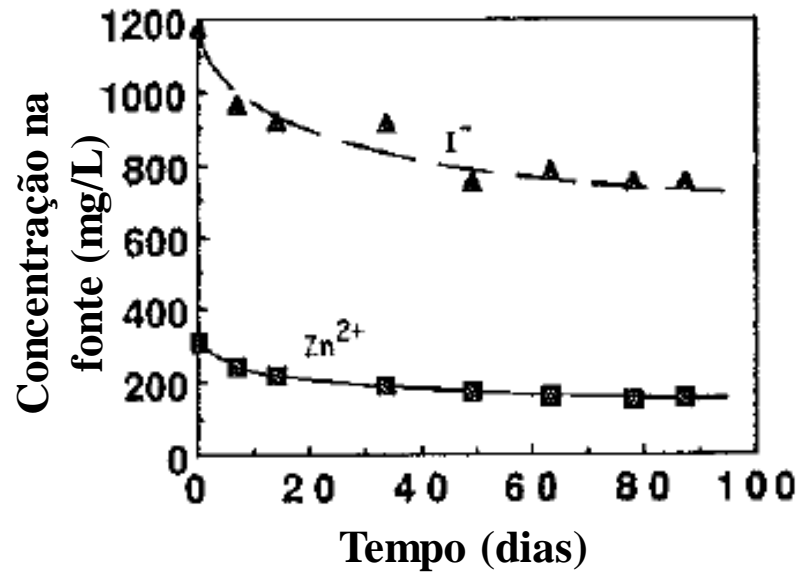


Figura 10: Exemplo de ajuste da curva de descréscimo da concentração na fonte à um modelo teórico (Adaptado de Shachelford e Daniel, 1991b)

2.3.1.2 Perfil do poluente nos corpos de prova ensaiados

A curva que representa o perfil de um poluente em um corpo de prova ensaiado (figuras 9c e 9d) pode ser obtida a partir da análise da adsorção, por extração total, ou da concentração na água do solo, por extração seqüencial, ao longo da profundidade dos corpos de prova.

Neste caso, o coeficiente de distribuição (K_d) pode ser determinado a partir de ensaios de equilíbrio em lote ou batelada, por estimativa de acordo com a literatura ou pela estimativa através da razão ($K_d = S/C$) da adsorção máxima pela concentração de equilíbrio remanescente no corpo de prova através de balanço de massa. O fator de retardamento (R_d) pode ser obtido por relação direta com K_d , conforme a equação 7.

O coeficiente de difusão molecular (D^*) pode ser obtido a partir da retroanálise dos ensaios através de solução numérica ou da solução analítica da equação 7, a qual é apresentada na equação 9 (SHACKELFORD, 1991). Pela solução analítica da equação 9, arbitrando-se os valores da relação c/c_0 ou c e os valores da distância de fluxo unidimensional (z), obtém-se uma curva teórica de queda da concentração/adsorção do contaminante ao longo da profundidade dos corpos de prova ensaiados, conforme apresentado nas figuras 9c e 9d, a qual é ajustada aos dados experimentais. O ajuste é determinado pela variação entre os

parâmetros, sendo que o melhor ajuste determinará os parâmetros. Comumente, esta metodologia permite a determinação de um dos parâmetros enquanto o outro é fixado, como o coeficiente de distribuição (K_d) ou o fator de retardamento (R_d), por exemplo (SHACKELFORD, 1991). Na solução numérica, a mesma forma de ajuste é realizada.

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left[\frac{nR_d z}{H_f} + \left(\frac{n}{H_f} \right)^2 D^* R_d t \right] \times \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2 \sqrt{\frac{D^* t}{R_d}}} + \frac{n}{H_f} \sqrt{D^* R_d t} \right) \quad (9)$$

2.3.2 Determinação a partir de ensaios de batelada ou equilíbrio em lote

O ensaio de batelada ou equilíbrio em lote é realizado para determinação do coeficiente de distribuição (K_d) e do fator de retardamento (R_d) por correlação de acordo com a equação 7. A norma D4646 (ASTM, 2008) descreve o procedimento dos ensaios. Este ensaio é pouco realístico em função de que não considera o fluxo ao longo da estrutura natural de um meio poroso.

Para realização do ensaio devem ser preparadas diversas soluções do contaminante em concentrações diferentes e ainda um branco, constituído apenas de água destilada. Em frascos de vidro são inseridos solo e contaminante em determinada proporção e a mistura é submetida à agitação durante 24 horas ininterruptas. Após este período, as amostras ficam em repouso para a decantação das partículas de solo, a solução de equilíbrio é centrifugada e filtrada e submetida à análise de concentração do contaminante que não foi sorvida pelo solo (concentração de equilíbrio) (SHARMA e REDDY, 2004; YONG, 2001).

Após a análise da concentração de contaminante presente em equilíbrio no sobrenadante, determina-se a adsorção, por balanço de massa e plota-se em um gráfico a adsorção (S) em função da concentração de equilíbrio (C), respeitando a equação 5 ($S = K_d \times C$). No caso de baixas concentrações, a análise do comportamento dos dados e ajuste por regressão linear permite a determinação do parâmetro de retardamento (K_d). Para valores mais altos de concentrações, no caso do ajuste não ser linear, pode-se criar uma isoterma e realizar a determinação de K_d para uma faixa linear ou o ajuste a um modelo teórico (SHARMA e REDDY, 2004). Na figura 11 está apresentado um modelo de isoterma obtido por Soares (2004), para o metal níquel, usando o modelo não-linear de ajuste de Freundlich.

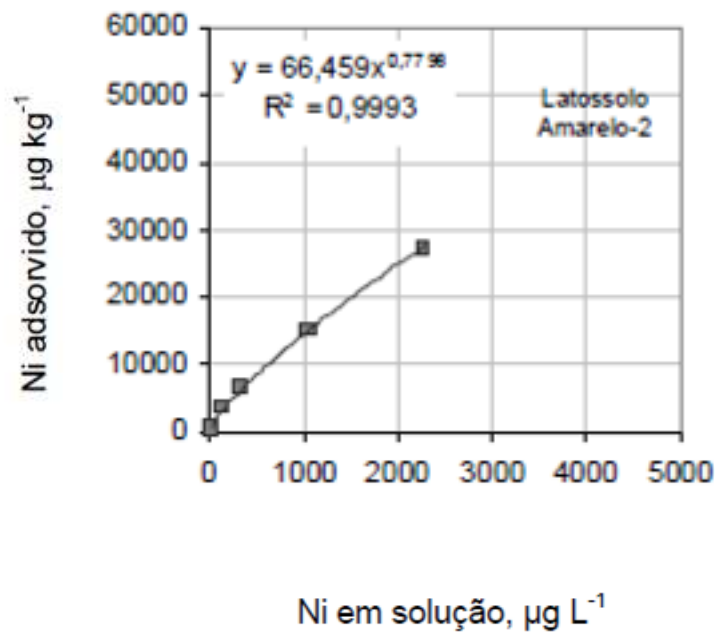


Figura 11: Modelo de isoterma para determinação de K_d (Adaptado de Soares, 2004)

2.4 BARREIRAS IMPERMEÁVEIS

Em locais de disposição de resíduos ou em áreas contaminadas, para contenção da evolução de plumas de contaminantes, são requeridos sistemas de impermeabilização que funcionam como barreiras impermeáveis de contenção da carga de poluentes. As barreiras impermeáveis são tecnologias de retenção de poluentes aplicadas *in-situ* e utilizadas com a finalidade de prevenção da propagação de contaminantes em subsuperfície (SHARMA e REDDY, 2004).

Rowe (2001) define barreiras de contenção como as que servem para minimizar a propagação de um contaminante de um local para o outro, através da limitação do escape físico. Alguns exemplos apontados por Rowe (2001) incluem o uso de *liners* em lagoas, para contenção de resíduos e para proteção em caso de derramamentos em volta de tanques de armazenamento de produtos perigosos. O autor explica que na aplicação de barreiras de contenção há dois objetivos. O primeiro é a limitação do escape físico de contaminantes líquidos para às águas subterrâneas e o segundo é limitar a migração química por processos difusivos, pelos quais há a migração de zonas de alta concentração (superfície livre do contaminante) para zonas de baixa concentração (águas subterrâneas).

As barreiras impermeáveis são tecnologias que podem ser usadas tanto na zona saturada como na zona não-saturada (vadosa) e incluem a combinação ou a utilização individual de um dos seguintes componentes: Barreiras verticais para limitar a propagação lateral de poluentes e Barreiras de fundo para limitar o fluxo descendente de poluentes. Juntamente com estas técnicas pode-se realizar a aplicação de outras técnicas de remediação de poluentes auxiliares (SHARMA e REDDY, 2004).

Em aterros de resíduos, os sistemas de barreiras e fundo têm papel importante na impermeabilização e retenção do fluxo dos poluentes e são constituídos geralmente de mantas de geossintéticos impermeáveis associadas a camadas de solo compactado (OLIVEIRA e JUCÁ, 2004). Em aterros de resíduos os sistemas de impermeabilização com solo apresentam vantagens, pois, de acordo com Oliveira e Jucá (2004), são “uma alternativa barata e eficiente para impermeabilização superior, lateral e de fundo”. Segundo Knop (2007), as barreiras de argila compactada para contenção de resíduos são as mais tradicionalmente empregadas, pois possui um baixo custo de execução e o material argiloso é abundante e fácil de ser encontrado, muitas vezes no próprio local de aplicação. Já para conter o fluxo em áreas contaminadas ou em áreas de armazenamento de produtos perigosos que possam causar acidentes é realizada a aplicação de barreiras verticais em conjunto com barreiras de fundo.

Os sistemas de barreiras impermeáveis com solos requerem estanqueidade, durabilidade, resistência mecânica, resistência a intempéries e compatibilidade com os resíduos a serem aterrados. Segundo Knop (2007), no caso da disposição de resíduos sobre camadas compactadas, as mesmas podem sofrer variação em sua compressibilidade, apresentando recalques mediante ao contato de resíduos agressivos quimicamente, como os de pH ácido. Além disso, um dos requisitos principais desses sistemas é a retenção e contenção por processos físicos. Esses sistemas podem atuar como barreiras reativas e apresentar processos bio-físico-químicos e geoquímicos que atuam como mecanismos capazes de retardar os contaminantes que os permeiam, mesmo que em baixas velocidades (PRIM et al., 2003; ROWE, 2001).

Segundo Sharma e Reddy (2004), essas barreiras devem ser construídas com solo argiloso compactado. O critério de seleção do material argiloso deve prover a mais alta densidade e mais baixa permeabilidade. Oliveira (2002) comenta que estas barreiras devem

apresentar quantidades suficientes de argilominerais para garantir baixas permeabilidades e reduzir a migração de contaminantes.

Rowe (2001) define quatro critérios para seleção: (1) necessidade de prover a resistência hidráulica devido ao gradiente hidráulico atuante; (2) necessidade de prover a adequada atenuação de contaminantes; (3) necessidade de minimizar os efeitos da construção e pós-construção relacionados a defeitos; (4) presença de outros componentes de auxílio ao *liner* ou de dupla camada. Entre as características de seleção de materiais argilosos, Rowe (2001) define solos com classificação CL, CH ou SC, de acordo com o sistema unificado de classificação de solos, os quais correspondem a argila de baixa e alta compressibilidade e areia argilosa, respectivamente. Além disso, para a compactação é necessário que o material argiloso contenha de 15% a 20% de partículas com tamanho menor que 2 mm, índice de plasticidade maior que 7% e $D_{50} < 4,75$ mm.

A umidade do solo, o método de compactação e a energia de compactação têm influência sobre a condutividade hidráulica do solo compactado. Estudos de laboratório têm mostrado que quando o solo é compactado na umidade ótima e com altas energias de compactação obtém-se baixa condutividade hidráulica. Para obter condutividade hidráulica inferior que 10^{-9} m.s⁻¹ os materiais da composição de barreiras devem conter porcentagem de finos $\geq 20\%$ a 30%, índice de plasticidade $\geq 7\%$ a 10%, porcentagem de pedregulho $\leq 30\%$ e máximo tamanhos das partículas de 25 mm a 50 mm (DANIEL, 1993).

Segundo Sharma e Reddy (2004) as barreiras solo-bentonita também são uma alternativa utilizada para contenção de resíduos industriais. Segundo o autor, com um teor de 1% até 5% de bentonita nas barreiras impermeáveis pode-se atingir condutividades hidráulicas de 1.10^{-9} m/s a 1.10^{-10} m/s. Essa técnica é comumente aplicada em solos compactados que não tem capacidade de atingir permeabilidade inferior a 10^{-9} m.s⁻¹ com a compactação na umidade ótima e com a aplicação de altas energias de compactação.

Da mesma maneira, as barreiras solo-bentonita-cimento ou solo-cimento são uma forma de construção das barreiras impermeáveis. O teor normalmente utilizado, de acordo com Sharma e Reddy (2004), é de 4% a 7% de bentonita, 8% a 25% de cimento e 65% a 88% de água. No entanto, a adição de cimento nestas barreiras pode promover o aumento da permeabilidade, mas acrescenta um poder reativo à barreiras no caso da imobilização de contaminantes, funcionando com uma material de remediação e não apenas de contenção.

As técnicas auxiliares usadas em conjunto com as barreiras impermeáveis realizam a remediação *in-situ* de contaminantes que as permeiam, além da contenção e retenção promovidas pelas barreiras impermeáveis. Uma barreira impermeável ideal seria aquela que proporcionasse uma adequada impermeabilização e um retardamento dos contaminantes que as permeiam, seja por difusão molecular ou por velocidades de percolação reduzidas. A seleção do material adequado e a utilização de tais barreiras dependem das condições do local e da natureza físico-química do contaminante.

Diversos materiais reativos vêm sendo estudados nos últimos anos a fim de propiciar pontos potenciais de remediação/degradação para diferentes tipos de compostos inorgânicos, dentre eles os metais, e orgânicos, derivados de solventes de origem industrial e derivados de petróleo. Dentre os principais estudos encontrados na literatura citam-se o uso de borra oleosa, calcáreo, cimento e bentonita em misturas ou em aplicação individual em solos compactados (WU e LI, 1998; OLIVEIRA, 2002; LO, 2003; WANG e TAO; 2004; JESUS et al., 2007; MUSSO e PEJON, 2007; NOBRE e FERREIRA, 2007; NOBRE et al., 2007; VISUDMEDANUKUL, et al., 2007; KNOP et al., 2008).

Barone et al. (1989) e Shackelford e Daniel (1991b) expõem que em barreiras argilosas a condutividade hidráulica é muito baixa e/ou o gradiente hidráulico é insignificante. Mesmo assim, não é suficiente ter um solo pouco permeável, pois existem outras formas de transporte que predominam nesse meio. Como o transporte de contaminantes será muito lento, o mesmo será controlado por difusão molecular através dos fluidos presentes no meio saturado. Dessa maneira, os parâmetros de controle do transporte passam a ser o coeficiente de difusão (D^*) e o coeficiente de distribuição (K_d) ou o fator de retardamento (R_d). A dispersão hidrodinâmica (D_h) passa a ser influenciada totalmente pelo processo de difusão molecular, representado pela equivalência ($D_h = D^*$). A parcela da dispersão mecânica (D_m) torna-se insignificante para determinação total do parâmetro de dispersão hidrodinâmica (D_h), pois segundo a equação 2, a parcela D^* assume ordens de grandeza maior que a parcela $\alpha.V_s$, que já não traz contribuição para a magnitude do valor de D_h .

Diversos autores têm avaliado os parâmetros de transporte de metais e outros contaminantes orgânicos em solos compactados. A maioria dos estudos realizam ensaios de batelada para determinação do coeficiente de distribuição (K_d) ou o fator de retardamento (R_d) e ensaios de difusão para determinação do coeficiente de difusão (D^*), em decorrências das

baixas velocidades de percolação e predominância de transporte difusivo (BARONE et al., 1989; ROHEL E CZURDA, 1998; KUGLER et al., 2002; JESUS, 2004; GABAS, 2005; JESUS et al., 2007; FLOSS, 2008). Outros autores, porém, tem realizado ensaios de batelada e ensaios de coluna, para investigar a evolução do comportamento hidráulico perante ao ataque químico dos contaminantes ensaiados. Nesses estudos, é determinado o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), o qual é equivalente ao coeficiente de difusão efetiva ($D_h = D^*$), devido às baixas velocidades de percolação (AZEVEDO et al., 2005; LEMOS, 2006; KNOP, 2007; OLIVEIRA et al., 2002; NASCENTES, 2006; CHALERMYANONT et al., 2009).

Daniel (1993) argumenta que ácidos ou bases fortes podem dissolver materiais no solo, formar canais preferenciais e aumentar a condutividade hidráulica. Quando ácidos concentrados são permeados pelo solo, a condutividade hidráulica apresenta declínio inicial e seguidos aumentos. Alguns solos têm alta capacidade de poder tampão, sendo necessário um grande volume de poros percolado antes que o efeito seja observado.

No caso da disposição de resíduos sobre as barreiras impermeáveis, também há a preocupação em relação à influência da carga vertical aplicada sobre a barreira. Neste caso, o fluxo dos contaminantes, a retenção e o retardo poderão ser modificados em virtude da sobrecarga sobre a barreira, a qual poderá mobilizar a barreira e favorecer ou dificultar a migração dos contaminantes em função de possíveis mudanças estruturais. Segundo Knop (2007), no caso da disposição de resíduos sobre camadas compactadas, as mesmas podem sofrer variação em sua compressibilidade, apresentando recalques mediante ao contato de resíduos agressivos quimicamente, como os de pH ácido. Segundo estudos na literatura (por exemplo, LO et al., 2003), tensões elevadas aplicadas sobre solos compactados promovem mudanças no transporte físico dos contaminantes, quando ocorre a percolação em decorrência de processos de consolidação, mas isto não influencia no comportamento reativo dos contaminantes com o solo.

2.5 MOBILIDADE DE METAIS EM SOLOS

Os metais são cátions que, em sua maioria, apresentam mobilidade limitada no solo e na água subterrânea devido à retenção da superfície da fração sólida do meio poroso. Como consequência, os metais são incorporados às várias funções geoquímicas do solo, as quais influenciam a sua solubilidade e, de forma direta, a sua mobilidade. A mobilidade e a retenção

de metais no solo dependem de complexas interações com a fase sólida, tanto orgânica quanto inorgânica (NASCENTES, 2006).

Vários estudos da interação entre poluentes metálicos e a fração dos solos abordam que a remoção de metais da solução do solo têm sido foco de interesse e preocupação (YONG, 2001). Esses estudos, segundo Nascentes (2006), têm mostrado que a retenção desses elementos depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, das características da fase líquida e das espécies metálicas presentes no contaminante. Yong et al. (1992) comentam que a capacidade de retenção de metais difere para os diferentes tipos de solos e difere quando há a presença de outros metais ou íons na solução contaminante, pois ocorre competição pela adsorção entre as espécies químicas. Os autores ainda mencionam que os metais são retidos no solo dependendo das condições do ambiente e dos tipos dos constituintes do sistema solo-água ocorrendo formação de óxidos, hidróxidos, carbonatos, cátions trocáveis e migração para a matéria orgânica do solo.

A mobilidade dos metais é geralmente maior em solos arenosos, ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica e com baixo teor de matéria orgânica e argila. Em um meio poroso a sua mobilidade na solução do solo é resultado da natureza física do transporte, seja por fluxo advectivo-dispersivo ou difusivo, bem como das interações bio-físico-químicas representadas por reações de hidrólise, ácido/base, oxi-redução, complexação, precipitação/dissolução e sorção/dessorção (YONG et al., 1992; NASCENTES, 2006; MIRSAL, 2008).

Segundo Mirsal (2008), a interação dos metais com a fase sólida dos solos não ocorre isoladamente. O pH, juntamente com outras propriedades da solução do solo, controlam a solubilidade, a adsorção e as reações químicas no sistema. De certa forma, o ingresso dos contaminantes no interior do solo também é controlado pelos processos físicos de transporte, os quais são representados pelos processos advectivo-dispersivos e cuja sua predominância depende das propriedades físicas do material poroso como condutividade hidráulica e capacidade de retenção física.

Yong et al. (1992) relatam estudos usando soluções de solo mineral argiloso puro (caolinita, illita e montmorilonita) para retenção de metais. Quanto à mineralogia, a caolinita retém menos do que a illita e esta menos do que a montmorilonita, sendo isto explicado pela

capacidade de troca catiônica superior em função da maior área superficial específica da montmorilonita, conforme apresentado por Costa (2002) e Yong et al. (1992) na tabela 3.

Yong (2001) aborda a interação de metais com o argilomineral caolinita de solos argilosos e discorre sobre dois tipos principais de reações com a superfície sólida. O primeiro tipo são reações em relação à cargas negativas desenvolvidas pela substituição de cátions heterovalentes na estrutura da argila (troca iônica ou adsorção não-específica) e o segundo são reações com a superfície dos argilominerais (adsorção específica). Essas reações podem ser pH-dependentes devido à hidratação por quebra de ligações. Os tipos de grupos funcionais existentes na superfície das partículas caoliníticas são os grupos hidroxil (OH^-). Essas ligações são coordenadas e ocorrem com o alumínio na estrutura octaédrica e silício na estrutura tetraédrica. Em geral, a retenção de metais envolve mecanismos como adsorção específica e quimiosorção, devido a grupos hidroxil (OH^-) e quebra de ligações argilominerais, formando complexos de íons metálicos e precipitação com hidróxidos e sais insolúveis.

Yong et al. (1992) e Yong (2001) explicam que a adsorção de metais algumas vezes depende da ordem de afinidade ou seletividade, a qual representa a situação de preferência em que os metais são adsorvidos por diferentes solos. Nascentes (2006) comenta que a literatura tem mostrado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam menor mobilidade em solos do que os metais Zn, Mn, Ni e Cd. Costa (2002) e Yong et al. (1992) apresentam a série de preferência na adsorção para diferentes argilominerais de solos (tabela 3). Percebe-se a retenção preferencial de Pb do que Cd para os argilominerais.

Yong et al. (1992) apontam que diversos estudos constataram alta capacidade de retenção de metais com o incremento do pH. Esses autores afirmam que a retenção é marcante quando a solução do solo excede o valor de pH requerido, o qual, sob altos valores, favorece a precipitação ou formação de espécies de hidróxidos metálicos. Costa (2002), Meurer et al. (2006) e Jesus (2004) afirmam que incremento do pH pode favorecer a precipitação de metais e o aumento da troca iônica ou adsorção trocável, um dos principais mecanismos que contribuem para a adsorção em solos. Segundo Adebawale et al. (2006), o incremento do pH favorece a adsorção de metais porque ocorre a menor competição entre H^+ e íons metálicos.

O aumento da mobilidade para valores baixos de pH, também é afirmado por LaGrega (1994 apud JESUS, 2004), Elzahabi e Yong (2001) e Costa (2002), que comentam que com soluções ácidas, a ocorrência de alta concentração de íons H^+ , mais resistentes à substituição

por outros cátions, dá origem a uma menor troca catiônica do que em soluções alcalinas e reduz a precipitação metálica, tornando os metais mais disponíveis e solúveis. Como consequência, os metais apresentam-se mais móveis e, segundo Almeida e Shalch (2005), há maior possibilidade de deslocamento em pluma de contaminação para o subsolo.

Em altos níveis de pH, segundo Yong et al. (1992), ocorre a hidrólise de cátions metálicos em solução aquosa resultando em um conjunto de complexos solúveis de metais. Esta hidrólise resulta na precipitação dos metais hidrolisados para o solo, a qual é difícil de distinguir em termos de remoção da solução por mecanismos de adsorção. Os autores apresentam, para o caso do argilomineral montmorillonita, o aumento da retenção dos metais chumbo, cobre, zinco e cádmio com o incremento de pH.

O pH, de acordo com Wowk e Melo (2005), desempenha um papel de forte influência na mobilidade de metais em solos, pois afeta a concentração na solução do solo. Sob condições ácidas, a adsorção é mais significativa, em comparação com as reações de solubilidade, precipitação e complexação, as quais têm mais influência na região neutra ou alcalina. O pH que proporciona a máxima adsorção de metais é o correspondente ao primeiro produto de hidrólise, sendo que nesse ponto as espécies hidrolisadas são mais adsorvidas que os íons livres.

Yong et al. (1992) apresenta estudos sobre retenção de chumbo nas diversas frações do solo sob diferentes pH, para os argilominerais illita e montmorillonita. Quanto o pH se apresenta maior que 4, os metais tendem a ser adsorvidos por hidróxidos, carbonatos e cátions trocáveis, sendo as frações orgânica e residual apresentam uma contribuição mínima para a retenção.

Diversos estudos na literatura, em solos naturais e compactados, têm verificado alta eficiência em retenção e atenuação de metais. Nesses estudos é comum verificar a especiação dos metais nas diversas fases do solo, por meio de estudos de extração sequencial. Na comparação do comportamento entre os metais chumbo e cádmio, o chumbo sempre apresenta maior retenção e menor mobilidade, principalmente pela ocorrência de precipitação em pH menos elevados do que para o cádmio. Além disso, é notável o aumento da adsorção e precipitação com o aumento do pH (ROEHL e CZURDA, 1998; LEE, et al., 1998; WU e LI, 1998; ALMEIDA E SHALCH, 2001; KUGLER et al., 2002; LANGE et al., 2002; OLIVEIRA, 2002; OLIVEIRA et al. 2002; MACHADO et al., 2004; GABAS, 2005;

PIERANGELI et al., 2005; NASCENTES, 2006; COSTA et al., 2007; FLOSS, 2008, GELLI et al., 2008; KORF et al., 2008; CHALERMYANONT et al., 2009).

Quanto ao comportamento do chumbo no solo, a solubilidade aumenta com a acidez do solo, pois o mesmo é fixado pelas argilas e precipitado por íons sulfato, sulfeto, fosfato e carbonato. Guilherme et al. (2002) relatam que a mobilidade do chumbo no solo é considerada baixa, sendo o mesmo adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas, podendo formar óxidos metálicos insolúveis, sulfetos e complexos solúveis em pH alto. A forma predominante de adsorção de chumbo no solo, segundo Guilherme et al. (2002), é a adsorção específica, formando complexos de esfera interna. No caso do argilomineral caulinita, presente em solos argilosos, o chumbo é considerado como o metal mais adsorvido, segundo a série de preferência apresentada por Costa (2002) e Young et al. (1992).

Segundo Costa (2002), muitos materiais orgânicos, naturais e sintéticos, adsorvem chumbo. Dados mostrando correlações entre concentrações de matéria orgânica e chumbo nos solos, indicam que a matéria orgânica presente nos solos tem uma maior afinidade para adsorver chumbo do que os argilominerais. A partir de estudos do coeficiente de distribuição (K_d) para o chumbo, concluiu-se que este pode precipitar nos solos se sua concentração exceder aproximadamente 4.0 mg.L^{-1} e $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, para valores de pH iguais a 4 e 8, respectivamente. Assim, em experimentos nos quais a concentração de chumbo excede esses valores, os valores de K_d obtidos podem refletir reações de precipitação ao invés de reações de adsorção (COSTA, 2002).

Em comparação com o metal chumbo, Guilherme et al. (2002) comenta que o metal cádmio possui maior mobilidade e a predominância nas formas de adsorção é a não-específica (trocável), formando complexos de esfera externa. No caso do argilomineral caulinita, presente em solos argilosos, o cádmio é considerado como o metal com menor potencial de adsorção, segundo a série de preferência apresentada por Costa (2002) e Young et al. (1992). Guilherme et al. (2002) aponta que a mobilidade de cádmio é classificada como média e ele é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1.1 Planejamento experimental

Para fins de planejamento dos experimentos, definiram-se as variáveis de resposta, de controle e de ruído, conforme apresentado no Quadro 1. Os níveis estudados das variáveis de controle são apresentados no Quadro 2.

Quadro 1: Variáveis de resposta, controle e ruído

Resposta	Controle	Ruído
Condutividade hidráulica dos corpos de prova (percolação de água destilada)	Carga estática vertical aplicada ao solo compactado	Contaminação em vidrarias e equipamentos utilizados
Concentração do metal na solução contaminante durante o ensaio de difusão	pH inicial da solução contaminante	Contaminações e erro de leitura no espectrofotômetro de absorção atômica
pH da solução contaminante durante o ensaio de difusão	Teor de cimento	Contaminação na água destilada
Deformação no corpo de prova durante o ensaio de difusão	Características físicas dos corpos de prova ensaiados: altura, diâmetro, peso específico, umidade, índice de vazios, porosidade, etc	Contaminação nos reagentes utilizados
Teor de metais ao longo da profundidade dos corpos de prova após o ensaio de difusão	Concentração de metal na solução contaminante	Efeito da temperatura sobre os ensaios e sobre a preservação das características químicas dos materiais utilizados
	Tipo de metal na solução contaminante	
	Carga hidráulica para saturação dos corpos de prova	

Quadro 2: Níveis das variáveis de controle

Fator de Controle	Níveis realizados	Valor/Faixa de variação
Tipo de metal na solução contaminante	2	cádmio e chumbo
Carga estática aplicada ao solo compactado	3	0; 250 e 500 kPa
pH inicial da solução contaminante	3	1; 3,5 e 6
Teor de cimento	3	0; 1 e 2%
Características físicas dos corpos de prova ensaiados: altura, diâmetro, peso específico, umidade, índice de vazios, porosidade, etc	1	Teor de umidade = 24,5% Peso específico seco = 15,67 kN.m ⁻³ D = 0,07 m, H = 0,02 m Entre outras características com valores fixos correlacionados
Concentração de metal na solução contaminante	1	10 mg/L
Carga hidráulica para saturação dos corpos de prova	1	80 kPa

Para a avaliação da condutividade hidráulica dos corpos de prova, quando submetidos à percolação por água destilada, foi planejado um experimento comparativo simples com repetições, no qual o único fator de controle envolvido foi o teor de cimento, nos três níveis definidos no Quadro 2.

Para as demais variáveis de resposta definidas no Quadro 1, o programa experimental foi conduzido em duas etapas (ou fases) sequenciais, de forma idêntica e independente para cada um dos metais investigados (cádmio e chumbo). Na primeira etapa, foi utilizado um experimento fatorial do tipo 2^k (k fatores a dois níveis cada um) com a adição de um ponto central (MONTGOMERY, 2001). O delineamento dos experimentos possui uma representação geométrica espacial de um cubo referenciado a um sistema de coordenadas cartesianas, onde cada eixo representa um dos fatores de controle e as combinações entre os níveis extremos dos três fatores de controle (teor de cimento, pH e carga estática vertical), denominados pontos fatoriais, são representados pelos vértices do um cubo. No centro do cubo está representado o chamado ponto central, o qual resulta da combinação entre os níveis médios dos fatores de controle. Deste delineamento resultaram, portanto, 9 tratamentos, os quais abrangeram os 8 pontos fatoriais (todas as possíveis combinações entre os níveis extremos dos fatores de controle) mais o ponto central. As repetições neste experimento, de papel fundamental na quantificação do erro experimental, foram previstas somente para o tratamento correspondente ao ponto central.

Esta forma de delineamento experimental, além de econômica, permite a avaliação estatística, através da técnica conhecida como análise de variância (ANOVA), dos efeitos isolados e combinados dos fatores de controle sobre as variáveis de resposta, e torna possível a modelagem, através da técnica da regressão linear múltipla, de uma superfície de resposta de primeira ordem (linear), relacionando as variáveis de resposta aos fatores de controle. Deve-se salientar que a adição do ponto central no projeto experimental é que permitiu testar a adequação do modelo de primeira ordem e, conseqüentemente, verificar a necessidade da utilização de um modelo de ordem superior.

A segunda etapa do projeto experimental compreendeu a adição de mais 6 tratamentos ao projeto fatorial inicial, além da realização de repetições adicionais do ponto central. Estes novos tratamentos são denominados pontos axiais e correspondem, na representação geométrica espacial de um cubo, aos pontos projetados a partir do centro de cada uma das seis faces do cubo (no presente estudo os pontos axiais corresponderam exatamente ao ponto central de cada uma das faces do cubo). A função destes pontos é permitir o ajuste matemático de um modelo de segunda ordem aos dados, a fim de modelar um eventual comportamento não linear (efeitos quadráticos). O delineamento experimental resultante é denominado projeto compósito central (MONTGOMERY, 2001). Deve-se enfatizar que a realização da segunda etapa do programa experimental foi condicionada à análise dos resultados obtidos na primeira etapa.

O Quadro 3 apresenta o resumo do programa experimental planejado, no qual podem ser observados os tratamentos previstos para cada uma das etapas, as repetições, bem como a ordem de coleta dos dados. A aleatorização da coleta dos dados foi utilizada como forma de minimizar a influência dos fatores de ruído nos resultados dos experimentos. Em síntese, considerando ambas as etapas, foram testados 15 tratamentos diferentes e realizadas 7 repetições do ponto central, 4 na primeira etapa e 3 na segunda, totalizando 22 pontos de observação experimental para cada metal estudado e para cada variável de resposta definida no Quadro 1, com exceção da condutividade hidráulica.

Quadro 3: Programa experimental para cada metal estudado

Ordem de Execução	Tipo de ponto ^(*)	Teor de Cimento	Carga Aplicada	pH da Solução
Etapa I				
1	0	1	250	3,5
2	0	1	250	3,5
4	1	2	0	6
3	1	2	500	6
5	1	2	0	1
6	1	2	500	1
7	1	0	0	6
8	1	0	500	6
9	1	0	0	1
10	1	0	500	1
11	0	1	250	3,5
12	0	1	250	3,5
Etapa II				
13	0	1	250	3,5
14	-1	1	250	6
15	-1	0	250	3,5
16	-1	1	500	3,5
17	0	1	250	3,5
18	-1	1	0	3,5
19	-1	2	250	3,5
20	-1	1	250	1
21	0	1	250	3,5

((*) 0 – Ponto Central; 1 – Ponto Fatorial; -1 – Ponto Axial)

3.1.2 Etapas da pesquisa

A figura 12 apresenta o fluxograma das etapas da pesquisa.

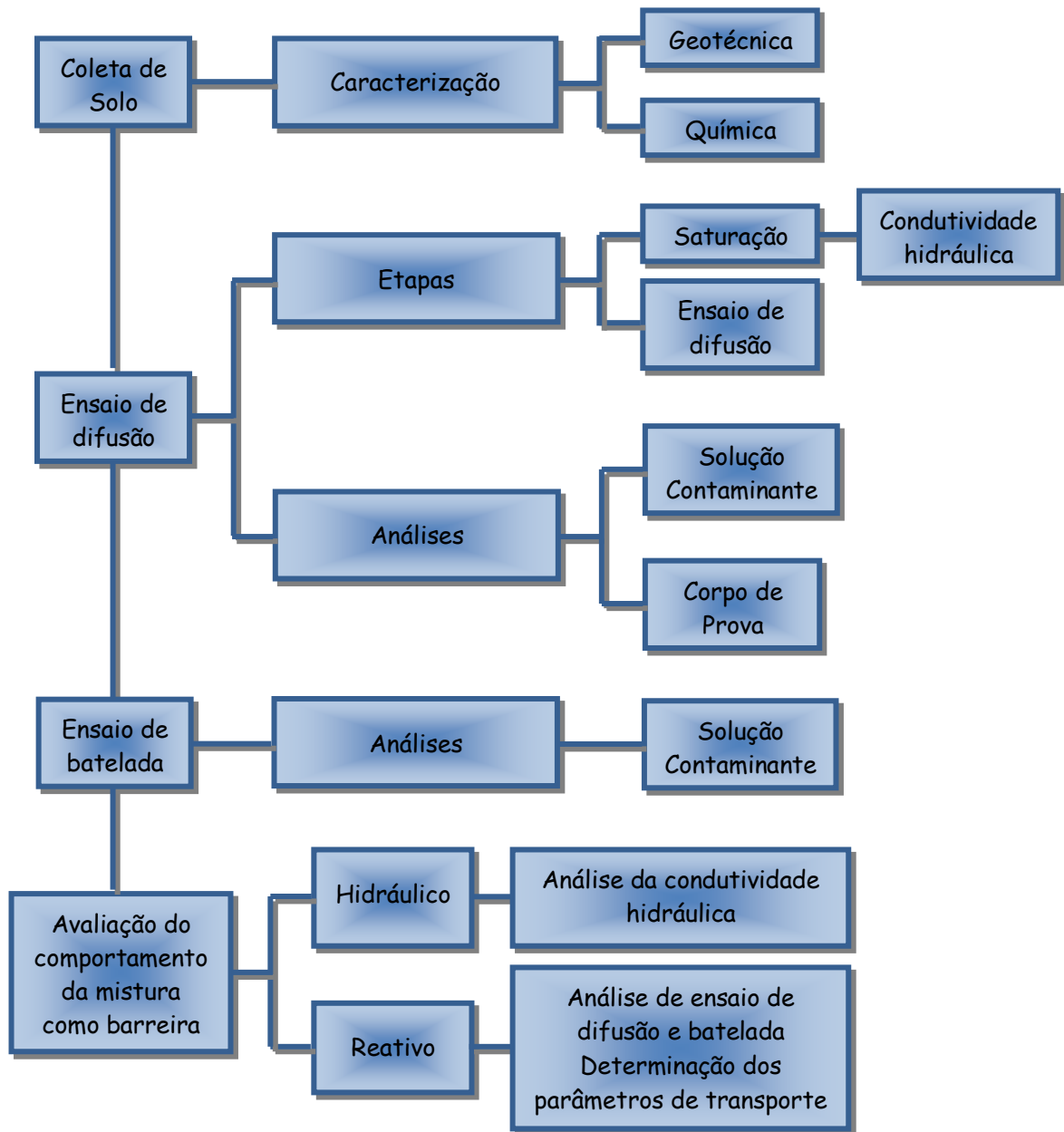


Figura 12: Fluxograma da pesquisa

3.2 LOCAL DE ESTUDO

A área de estudo está situada na região norte do estado do Rio Grande do Sul, na cidade de Passo Fundo (figura 13). Segundo IBGE (2009), o município tem área de 780,355 km², com aproximadamente 183.300 mil habitantes. O programa experimental foi desenvolvido nos laboratórios da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo.



Figura 13: Mapa da localização da área de estudo (Meneghetti, 2007)

3.3 MATERIAIS

3.3.1 Solo

3.3.1.1 Amostragem

O solo foi coletado no Campo Experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, localizado ao lado do Centro Tecnológico de Engenharia e Arquitetura. As coordenadas geográficas do ponto amostrado são: S 28° 13' 35,7"; W 52° 23' 14,46". A Eduardo Pavan Korf (eduardokorf@gmail.com) – Dissertação/Mestrado – PPGEC/UFRGS, 2011

altitude é 698 m. A técnica de amostragem foi por extração deformada no horizonte B, a 1,2 m de profundidade. A figura 14 apresenta o campo experimental de geotecnia e o perfil de amostragem do solo.



Figura 14: (a) Campo experimental de geotecnia e (b) perfil de amostragem de solo

3.3.1.2 Caracterização

O solo de estudo é um material residual de basalto e pertence à província geológica do planalto Rio-Grandense, segundo a geologia do Rio Grande do Sul, e à bacia do Paraná segundo à geologia do Brasil (BERTORELLI; HARALYI, 1998), que recebeu derrames vulcânicos de basalto no período mesozóico sobre um pacote de rochas sedimentares.

A caracterização química, realizada no Laboratório de Análise de Solos da Universidade de Passo Fundo, segundo o método de Tedesco et al. (1995), está apresentada na tabela 4. Também está apresentada a determinação da área superficial específica (ASE), a qual foi realizada de acordo com EMBRAPA (1997) no Laboratório de Uso e Manejo do Território e de Recursos Naturais da Universidade de Passo Fundo.

A área superficial específica (ASE) encontrada foi de $33,86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ o que permite caracterizar o solo como um material próximo da faixa sugerida pelos autores Mitchell e Soga (2005) e Yong et al. (1992), os quais indicam que solos com predominância de Caulinita possuem ASE dentro faixa de $10 \text{ a } 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e Meurer (2006), o qual indica a ASE dentro da faixa de $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A classificação pedológica, segundo Streck et al. (2008), é de um Latossolo Vermelho Distrófico húmico (unidade Passo Fundo). Estes solos são muito profundos, drenados e altamente intemperizados, apresentando uma seqüência de horizontes A-B_w-C, onde B_w é do tipo latossólico. Estes solos têm pouco incremento de argila com a profundidade, transição gradual entre os horizontes e, por serem muito intemperizados, têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que lhes proporciona baixa CTC (<17 cmol_c/dm³), acentuada acidez e baixo estoque de nutrientes, conforme visualizado na tabela 4. A coloração vermelha confere baixa saturação por bases (<50%) e elevado teor de Ferro (>18%), o que os caracteriza como distroféricos (STRECK et al, 2007).

Tabela 4: Análise química básica do solo

Parâmetro	Valor
pH H ₂ O	5,5
MO (%)	< 0,8
CTC (cmol _c .dm ⁻³)	10,3
Área Superficial Específica - ASE (m ² /g)	33,86

Os teores dos principais metais presentes no solo, determinados pelo método 3050B (USEPA, 1996), de extração por digestão da amostra de solo, são apresentados na tabela 5. A determinação foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Passo Fundo. Para os metais cádmio e cromo, observa-se que a concentração está um pouco acima do valor de prevenção proposto por CETESB (2005).

Tabela 5: Metais presentes no solo

Metal	Teores médios (mg.kg⁻¹)	Referência de Prevenção CETESB (2005) (mg.kg⁻¹)
Ni	23,26	30
Cd	1,63	1,3
Pb	34,54	72
Zn	40,79	300
Cu	24,20	60
Mn	511,85	-
Fe	50412,26	-
Cr	85,02	75
Co	9,74	25

A caracterização geotécnica está apresentada na Tabela 6. A caracterização geotécnica foi realizada no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, seguindo as

normas: NBR 6459, NBR 6508, NBR 7180, NBR 7181 (ABNT, 1984a, 1984b, 1984c, 1984d). O solo possui elevado teor de argila e índices físicos que o classificam, do ponto de vista geotécnico como CH, ou argila de alta compressibilidade, segundo o sistema unificado – SUCS (ASTM, 1993).

Tabela 6: Caracterização geotécnica do solo de estudo

Parâmetro	Valor
Argila (%)	68
Silte (%)	5
Areia (%)	27
Limite de Liquidez (%)	53
Limite de Plasticidade (%)	42
Índice de Plasticidade (%)	11
Peso específico real dos grãos (kN.m ⁻³)	26,7
Umidade Natural (%)	34,6
Peso específico natural (kN.m ⁻³)	16,3
Índice de vazios	1,2
Porosidade %	54

Na figura 15 estão apresentadas as curvas de compactação para as energias proctor normal e proctor modificado, obtidas no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, a partir de ensaios realizados de acordo com a norma NBR 7182 (ABNT, 1986). Em relação à energia proctor normal, o peso específico seco máximo é de 14,6 kN/m³ e a umidade ótima é de 28,3 %. Em relação à energia proctor modificada, o solo apresenta peso específico seco máximo de 15,7 kN/m³, umidade ótima de 25% e grau de saturação na umidade ótima de 94,8%.

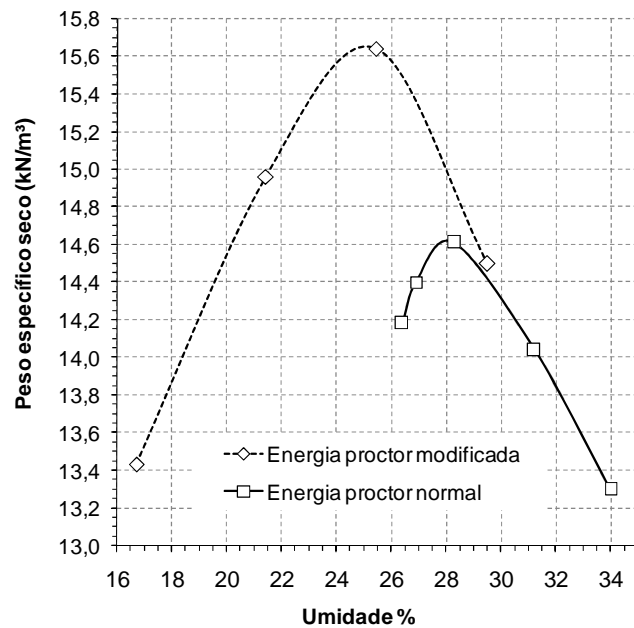


Figura 15: Curvas de compactação com energia proctor normal e modificada

3.3.2 Cimento

Para moldagem dos corpos de prova foi utilizado cimento Portland CP-V, devido as suas características de reatividade. Este é composto de clínquer e adições. A Associação Brasileira de Cimento Portland (ABPC, 2002) apresenta a sua composição típica (tabela 7).

Tabela 7: Composição do Cimento Portland CP-V

Tipo	Clínquer + Gesso (%)	Material Carbonático (%)
CPV-ARI	100 – 95	0 – 5

(Fonte: ABPC, 2002)

3.3.3 Solução Contaminante

Foram utilizados dois tipos de solução contaminante. Uma com chumbo, considerado o metal de maior retenção no argilomineral caolinita, segundo a série de preferência de adsorção em solos caoliníticos apresentada por Costa (2002) e Young et al. (1992), bem como o mais preocupante na classificação de riscos à saúde humana, segundo classificação da USEPA apresentada por Guilherme et al. (2002). Para a segunda solução contaminante, optou-se por estudar o cádmio, metal de maior mobilidade no argilomineral caolinita, segundo a série de preferência de adsorção em solos caoliníticos apresentada por Costa (2002) e

Young et al. (1992), o qual também é classificado pela toxicidade como o mais problemático, segundo Cardoso e Chasin (2001) e Rana (2006) e de acordo com a referência de qualidade de água representada pela portaria nº 518 do ministério da saúde (BRASIL, 2004).

As soluções foram produzidas a partir da diluição de solução padrão de chumbo e de cádmio de 1000 mg.L^{-1} . A diluição foi para uma solução de 10 mg.L^{-1} , o que equivale à extrapolação de 1000 e 2000 vezes o valor de intervenção estabelecido pela CETESB (2005), para chumbo e cádmio, respectivamente. Este parâmetro da Cetesb (2005) estabelece o valor máximo permitido para água subterrânea, acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana.

Estas soluções contaminantes foram preparadas para diferentes valores de pH na faixa ácida (1, 3,5 e 6), de acordo com o planejamento experimental apresentado em 3.1.1. O pH foi ajustado com uma solução de hidróxido de sódio e ácido nítrico. A faixa ácida de pH utilizada permitiu avaliar a sua influência na interação solo-contaminante, ao mesmo tempo que representa uma ampla gama de resíduos industriais e reflete a condição de maior mobilidade de metais em resíduos, segundo Elzahabi e Yong (2001), Costa (2002) e Jesus (2004).

O preparo das soluções foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Passo Fundo. Na figura 16 apresenta-se a solução padrão utilizada e o procedimento de diluição da solução na concentração desejada.



Figura 16: Solução padrão utilizada e diluição da mesma para a elaboração da solução contaminante

3.4 MÉTODOS

3.4.1 Ensaios de difusão e de condutividade hidráulica

3.4.1.1 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado é composto por uma célula de difusão, em aço inox, a qual funciona como um permeâmetro de parede rígida de fluxo descendente, permitindo, assim, a determinação da condutividade hidráulica, bem como a avaliação dos parâmetros de transporte de um contaminante através do solo. O equipamento foi projetado por Knop (2007) e segue as prescrições da ASTM – D 4874 (ASTM, 1995) com algumas modificações. O desenho do equipamento de acordo com Knop et al. (2008) está apresentado na figura 17. Conforme ilustra a figura 19, a célula de difusão foi adaptada a uma prensa de adensamento convencional, a fim de permitir a aplicação de uma carga estática vertical ao corpo de prova, simulando a ação do peso dos resíduos sólidos sobre a barreira de contenção e a medição de deslocamentos verticais (recalques). Os ensaios de difusão foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental da Universidade de Passo Fundo.

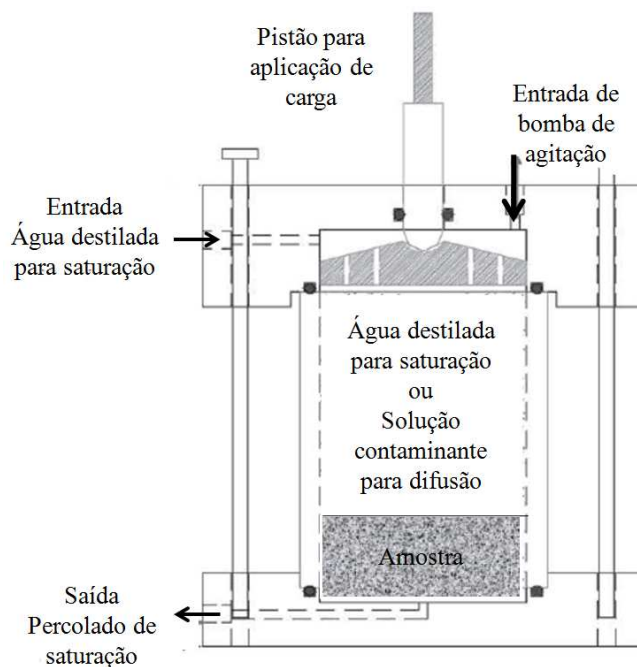


Figura 17: Célula de difusão (Adaptado de Knop et al., 2008)



Figura 18: Equipamento de coluna acoplado à prensa de adensamento

3.4.1.2 Moldagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram moldados diretamente no cilindro de aço inox do equipamento utilizado. Os parâmetros de moldagem foram definidos a partir do peso específico seco máximo e da umidade ótima obtidos no ensaio de compactação na energia proctor modificada. Esta energia foi utilizada em função da necessidade de se atingir permeabilidades inferiores a 10^{-9} m.s⁻¹, as quais são difíceis de serem atingidas com a aplicação de energia proctor normal, podendo ainda serem negativamente influenciadas pela presença do agente reativo utilizado (cimento Portland), conforme relatado por Sharma e Reddy (2004) e corroborado por Taha e Kabir (2004), que executaram ensaios de condutividade hidráulica para diferentes energias de compactação e obtiveram valores até 17 a 30 vezes menores para a energia proctor modificada, em comparação com a energia normal e a energia reduzida, respectivamente.

Os corpos de prova foram moldados com as dimensões nominais de 0,02 m de altura e 0,07 m de diâmetro, peso específico seco máximo nominal de 15,7 kN.m⁻³ e umidade ótima nominal de 24,5%, o que resultou em índice de vazios de 0,69 e porosidade de 0,41. Os teores de cimento utilizados foram de 0%, 1% e 2% em massa seca, de acordo com o planejamento experimental. A adição de cimento em baixos teores está em consonância com vários estudos na literatura, os quais evidenciaram aumento do potencial reativo e redução da condutividade hidráulica (LEMOS, 2006; KNOP, 2007).

3.4.1.3 Saturação dos corpos de prova e determinação da condutividade hidráulica

Nesta etapa foram observados os seguintes procedimentos básicos:

- a) Percolação de água destilada armazenada em um reservatório de entrada pressurizado, construído em aço inox, conectado à parte superior da célula de difusão;
- b) Aplicação, durante a percolação, de uma carga hidráulica equivalente a 80 kPa;
- c) Medição do volume percolado ao longo tempo em uma proveta graduada conectada à parte inferior da célula de difusão, até atingir-se o regime de fluxo permanente.

Na figura 19 está apresentado o desenvolvimento da etapa de saturação dos corpos de prova e medição da condutividade hidráulica.



Figura 19: Etapa de saturação dos corpos de prova e medição da condutividade hidráulica

Para garantia da saturação das amostras foram realizados ensaios em paralelo, para medição do grau de saturação dos corpos de prova. Esses ensaios indicaram grau de saturação maior que 95% em todas as amostras.

Com o objetivo de investigar possíveis mudanças no comportamento hidráulico do solo compactado devido à adição de cimento e percolação de contaminante ácido, foram realizados dois ensaios adicionais com percolação das soluções contaminantes de cádmio e

chumbo utilizadas nos ensaios de difusão no seu extremo mais ácido (pH 1) e em corpos de prova com 2% de cimento. Nesses ensaios, após a percolação inicial com água destilada, realizada de acordo com o procedimento descrito anteriormente, a solução contaminante era percolada durante um período fixo de 4 dias, com fluxo descendente, nas mesmas condições hidráulicas iniciais.

3.4.1.4 Difusão da solução contaminante

Os ensaios de difusão foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental da Universidade de Passo Fundo e seguiram o método transiente do decréscimo da concentração na fonte descrito por Shackelford (1991). O procedimento descrito a seguir foi adaptado de Barone et al. (1989):

- a) Conclusão da fase de saturação e de determinação da condutividade hidráulica;
- b) Fechamento da válvula de saída da percolação, conectada à parte inferior da célula de difusão, permanecendo desta forma durante o restante do ensaio;
- c) Substituição da água destilada no interior do cilindro da célula de difusão pela solução contaminante enriquecida com cádmio ou chumbo e com pH conhecido (de acordo com o planejamento experimental), sem aplicação de pressão, porém submetida à agitação constante, com o auxílio de uma bomba, para manter a sua homogeneidade;
- d) Amostragem inicial da solução contaminante, imediatamente após a sua colocação na célula de difusão,
- e) Inserção da célula de difusão na prensa de adensamento e aplicação da carga estática vertical, de acordo com o planejamento experimental;
- f) Difusão da solução contaminante durante 7 dias;
- g) Amostragem de solução contaminante, em média, a cada dois dias e realização da determinação de pH e concentração de metais em espectrofotômetro de absorção atômica;
- h) Realização de uma amostragem final da solução contaminante no momento do término de ensaio, após 7 dias;

- i) Seccionamento de cada corpo de prova, ao fim do ensaio, em quatro partes com aproximadamente 0,005 m de altura e determinação da concentração de metal disponível nessas fatias, realizando extração, através de digestão ácida de amostras de solo e análise em espectrofotômetro de absorção atômica.

A extração dos metais por digestão ácida, nas amostras de solo ensaiado, foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Passo Fundo. O método de extração foi o 3050 B da USEPA (1996), o qual, segundo Sharma e Reddy (2004), é uma das técnicas mais utilizadas no meio científico para determinação da concentração total de metais em solos, o qual envolve o uso de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

As análises de metais em espectrofotômetro de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos da Universidade de Passo Fundo. O espectrofotômetro de absorção atômica determina a absorbância do metal em uma amostra, a qual é proporcional à concentração do metal. A concentração pode ser determinada através da plotagem de uma equação que correlaciona a absorbância de concentrações padrões conhecidas, a partir da leitura de uma curva padrão, com as concentrações e absorbâncias determinadas no momento da análise. A concentração determinada na análise é utilizada para o cálculo da adsorção ou do teor de metal no solo analisado. A equação 10 apresenta a forma de cálculo da adsorção (S), em que $C_{\text{analisada}}$ é a concentração determinada a partir da análise; $V_{\text{extraído}}$ é o volume de extrato líquido após a digestão ácida, geralmente um volume fixado em medição em balão volumétrico; e m_{solo} é a massa de solo utilizada para a análise de extração por digestão.

$$S = \frac{C_{\text{analisada}} \times V_{\text{extraído}}}{m_{\text{solo}}} \quad (10)$$

As figuras 20a e 20b apresentam o procedimento de extração por digestão ácida em uma chapa de aquecimento e de análise de metais em espectrofotômetro de absorção atômica.



Figura 20: (a) Extração por digestão ácida das amostras de solo e (b) Análise de metais em espectrofotômetro de absorção atômica

3.4.2 Ensaios de batelada ou equilíbrio em lote

O ensaio de batelada ou equilíbrio em lote foi realizado de acordo com a norma D4646 (ASTM, 2008). Para realização do ensaio foram preparadas 5 soluções contaminantes de concentrações 0, 2, 4, 6, 8, e 10 mg/L para cada um dos metais, para cada pH e teor de cimento analisados. O quadro 4 apresenta o programa dos ensaios. É importante salientar que este programa independe do planejamento experimental realizado na pesquisa e apresentado em 3.1, porém segue todas as combinações ensaiadas.

Quadro 4: Programa dos ensaios de batelada

pH	Teor de cimento (%)	Concentração Ensiada (C_0) (mg/L)	Nº Repetições
1	0	0, 2, 4, 6, 8, 10*	3**
	1		
	2		
3,5	0		
	1		
	2		
6	0		
	1		
	2		

*5 concentrações para cada combinação pH x cimento; **3 repetições para cada concentração ensaiada.

Para a execução dos ensaios, o solo e a solução contaminante eram inseridos em frascos de vidro na proporção de 1:20 (2,5 g de solo para 50 mL de solução) e submetidos à agitação contínua durante 24 horas a 215 rpm, em uma mesa agitadora orbital. Após este período, as amostras eram colocadas em repouso para a decantação das partículas de solo e a solução de equilíbrio centrifugada a 3000 rpm e submetida à análise de concentração do contaminante através de espectrofotometria de absorção atômica.

Após a análise da concentração de contaminante em equilíbrio no sobrenadante, a adsorção (S) era determinada e plotada em um gráfico em função da concentração de equilíbrio (C), respeitando relação estabelecida pela equação 5 ($S = K_d \times C$). Este gráfico caracteriza a isoterma de adsorção linear, a qual, após o ajuste por regressão linear, permite determinação do parâmetro de retardamento (K_d).

A figura 21 ilustra um ensaio de batelada em andamento no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade de Passo Fundo.



Figura 21: Realização de ensaio de batelada

A equação 11 apresenta a forma de cálculo da adsorção e a figura 22 a forma de construção da isoterma para obtenção de K_d . Na equação 11, C_0 é a concentração da solução contaminante ensaiada (mg/L); C é a concentração de equilíbrio (mg/L); V é o volume de

solução contaminante em L; m é a massa ensaiada em mg; e M é a representação de unidade mássica na análise dimensional do parâmetro.

$$S \left(\frac{M}{M} \right) = \frac{(C_o - C).V}{m} \quad (11)$$

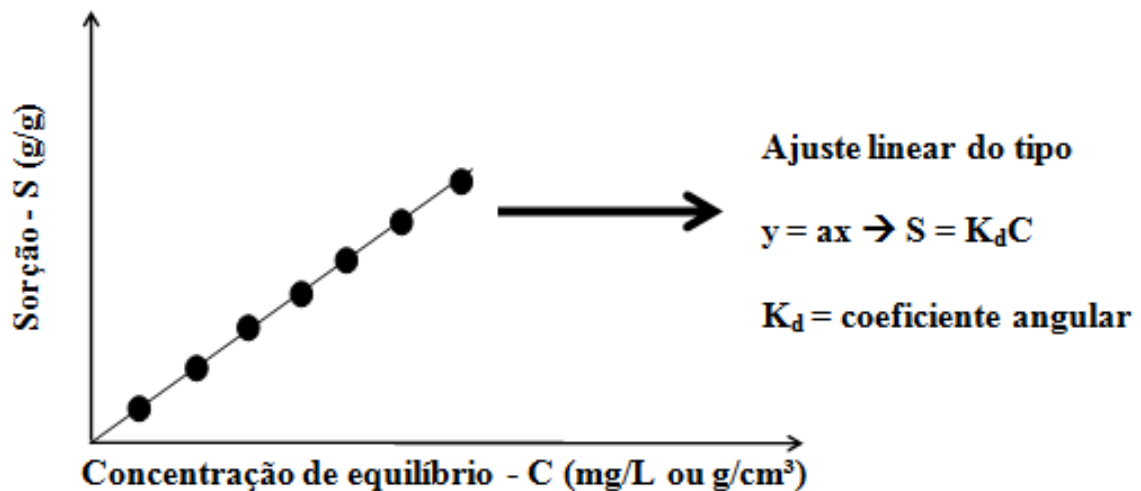


Figura 22: Construção de isoterma linear para cálculo de K_d

3.4.3 Determinação dos parâmetros de transporte

Os parâmetros de transporte foram determinados a partir da análise do perfil do poluente nos corpos de prova ensaiados. Os resultados experimentais de extração total por digestão de metais nas camadas dos corpos de prova ensaiados foram utilizados para construir uma curva que relaciona a adsorção do poluente com a altura do corpo de prova.

Os coeficientes de partição ou distribuição (K_d) obtidos a partir dos ensaios de batelada não foram utilizados na determinação dos parâmetros de transporte, em razão de que as reações de precipitação da solução contaminante possivelmente mascararam as reações de precipitação e/ou adsorção existentes na superfície dos colóides do solo. Assim, K_d foi obtido a partir do balanço de massa dos corpos de prova ensaiados, com o conhecimento da adsorção da primeira camada e cálculo da concentração de equilíbrio (C) disponível após a adsorção. Este método foi considerado mais representativo, pois com a digestão química, utilizada na determinação da adsorção, há a eliminação completa das reações de precipitação em solução e

apenas será determinada a fração relacionada à precipitação/adsorção nos colóides do solo. Além disso, a fração precipitada sobre a superfície do corpo de prova é desprezível em relação à massa total de grãos de cada camada analisada não influenciando no valor da adsorção determinada.

O cálculo foi feito como descrito pela equação 12, a qual é deduzida de maneira semelhante à equação 11. Desta forma, K_d foi calculado a partir da equação 13, supondo uma isoterma linear (figura 22). O fator de retardamento (R_d) foi obtido por relação direta com K_d , conforme a equação 7.

$$C = C_0 - \frac{S.m}{V} \quad (12) \quad K_d = \frac{S}{C} \quad (13)$$

O coeficiente de difusão molecular (D^*) foi obtido por retroanálise dos corpos de prova ensaiados, realizando-se o ajuste das curvas teóricas às curvas experimentais. Para obtenção de D^* foram fixados os valores dos parâmetros K_d/R_d enquanto D^* sofreu as variações necessárias para que o melhor ajuste fosse obtido. Para essa modelagem foram utilizadas duas metodologias:

- a) Desenvolvimento de solução analítica da equação 9, apresentada por Shackelford (1991), com modelagem de curvas teóricas adsorção x altura de corpos de prova, com a utilização do módulo *Solver* do *software MS Excel*[®];
- b) Desenvolvimento de solução numérica, com utilização do *software Geoslope*[®], a partir do ajuste de curvas teóricas adsorção x altura de corpos de prova às curvas experimentais.

O ajuste por solução numérica utilizou as seguintes condições iniciais e de contorno, as quais equivalem às condições da solução analítica da equação 9:

$$p/C(x,t):$$

$$C(x,0) = 0 \rightarrow x \geq 0;$$

$$C(0,t) = C_0; t \geq 0;$$

$$C(\infty,t) = 0 \text{ e } \frac{\partial C(\infty,t)}{\partial x} = 0 \rightarrow t \geq 0.$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPORTAMENTO HIDRÁULICO

A tabela 8 e a Figura 23 apresentam, respectivamente, os valores médios e a variação da condutividade hidráulica da mistura compactada com diferentes teores de cimento, quando permeada por água destilada.

Tabela 8: Valores médios de condutividade hidráulica para cada mistura ensaiada

% de cimento	Nº de Ensaio	Condutividade Hidráulica Média (m/s)	Desvio Padrão (m/s)	Coefficiente variação (%)
0	9	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	56
1	19	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	57
2	8	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	60

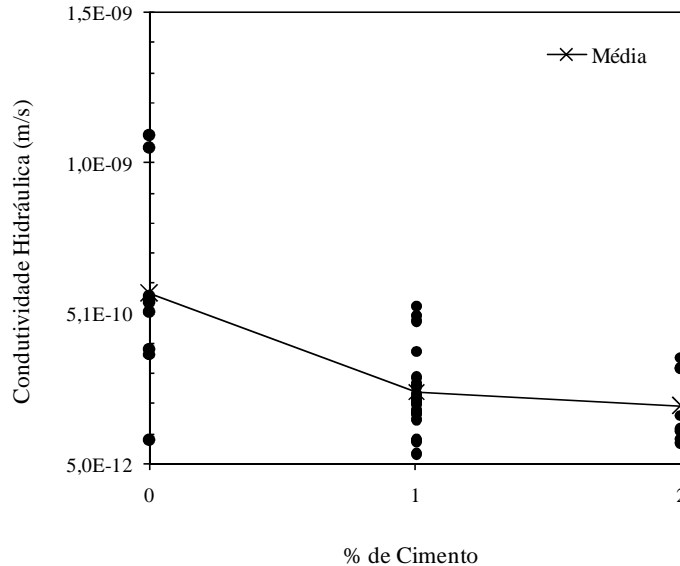


Figura 23: Comportamento da condutividade hidráulica com o teor de cimento na barreira compactada

A tabela 9 apresenta o resultado da análise de variância realizada para verificação da significância estatística da variação da condutividade hidráulica com o teor de cimento. A análise estatística indicou um valor P menor do que 0,001, o qual representa a probabilidade

de que as diferenças observadas entre os tratamentos sejam fruto do acaso e, neste caso, indica que o fator teor de cimento afeta significativamente a condutividade hidráulica, promovendo a sua redução com o acréscimo de cimento. No entanto, esta análise não permite distinguir entre quais teores investigados. A construção de intervalos de confiança para os pares de médias dos tratamentos permitiu concluir que a redução ocorre acentuadamente entre os teores 0% e 1% ou 0% e 2% de cimento, não acarretando diferença significativa entre os teores 1% e 2%.

Tabela 9: Análise de variância da condutividade hidráulica

Fonte de variação	GL*	SQ*	QM*	F*	Valor P
% de Cimento	2	79,23	39,62	10,26	<0,001
Erro	33	127,36	3,86		
Total	35	206,60			

(*GL – Graus de liberdade; SQ – Soma dos quadrados; QM – Média quadrada; Valor F calculado)

A figura 24 apresenta o comportamento hidráulico da mistura solo e 2% de cimento submetida aos ensaios de percolação com solução contaminante e pH 1.

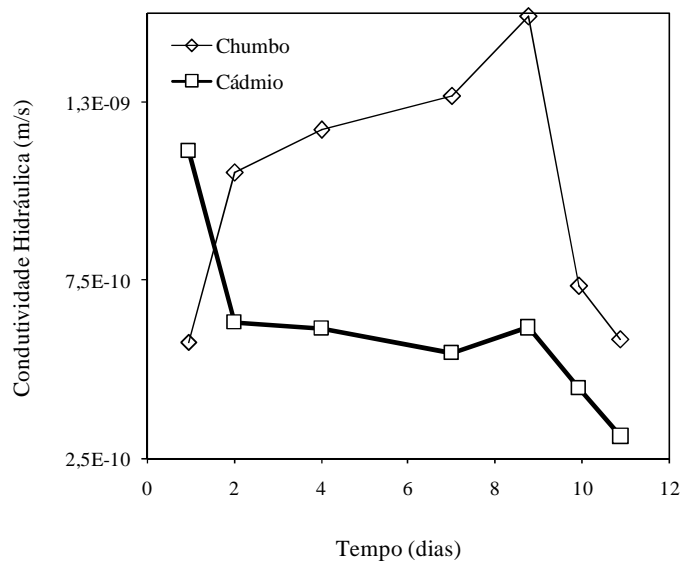


Figura 24: Comportamento hidráulico da barreira diante da percolação de solução contaminante com Cd e Pb

Embora a condutividade hidráulica média tenha diminuído com o aumento do teor de cimento e tenha se evidenciado a significância estatística, a grande variabilidade observada entre os resultados dos ensaios, com coeficientes de variação entre 56% e 60% (tabela 8), ainda não permite uma conclusão definitiva neste sentido. No entanto, o comportamento é consistente com estudos de Lemos (2006) e Knop (2007), os quais mostraram que a adição de pequenas quantidades de cimento contribui para a redução da condutividade hidráulica em solos compactados, quando da percolação de ácidos.

Em relação à ordem de magnitude da condutividade hidráulica, é possível afirmar que os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza e se enquadraram na faixa proposta por Daniel (1993) para barreiras compactadas ($< 10^{-9}$ m/s). Segundo estudos de Bastos et al. (2008), que avaliou a permeabilidade de quatro materiais para uso em *liners* de aterros sanitários, os solos argilosos apresentam-se como os mais apropriados para aplicação. Segundo o autor, mesmo com a adição de até 4% de bentonita à solos arenosos, apenas o solo argiloarenoso residual de rochas graníticas estudado apresentou-se próprio, com permeabilidade inferior a 10^{-9} m.s⁻¹. Outros estudos desenvolvidos por Silveira et al. (2007) avaliaram a permeabilidade de um Latossolo Amarelo distrófico de Bacarena – PA e obtiveram valores da ordem de 10^{-10} m.s⁻¹ para o material compactado na energia proctor normal e umidade ótima, o que garante a aplicação do solo como material de impermeabilização de depósito de rejeitos. Valores obtidos por Taha e Kabir (2004) para um solo argiloso residual de granito, para a energia proctor modificada, ficaram na casa de $3,2 \cdot 10^{-11}$ m/s, valor este inferior ao obtido nesta pesquisa, indicando o material como próprio para aplicação em *liners*.

Em relação ao comportamento hidráulico diante da percolação de solução contaminante tanto de cádmio como chumbo (figura 24), pode-se verificar que após o sétimo dia, quando foi percolada a solução contaminante, a condutividade hidráulica apresentou um leve aumento, seguido de declínio, mostrando que o contato com uma solução com pH 1 em um solo com 2% de cimento promove tal redução. O mesmo comportamento foi obtido por Lemos (2006), que ensaiou uma mistura de cimento, solo e bentonita submetida à percolação de ácido sulfúrico e registrou declínio em 20 semanas de percolação. Os resultados ficaram em desacordo com a menção de Daniel (1993), que afirma que ácidos fortes podem dissolver materiais no solo, formar canais preferenciais e aumentar a condutividade hidráulica. Provavelmente o que ocorreu foi a dissolução de partículas da hidratação do cimento, o que

foi observado pelo leve aumento da permeabilidade imediatamente após a inserção de solução contaminante (8º dia). No entanto, após isso, pode ter ocorrido uma reorganização da estrutura do solo, o que propiciou a redução da permeabilidade.

4.2 COMPORTAMENTO REATIVO

A análise do comportamento reativo foi desenvolvida com base no estudo do monitoramento da solução contaminante durante os ensaios de difusão e no cálculo dos parâmetros de transporte para as combinações dos fatores ensaiados.

4.2.1 Monitoramento da solução contaminante

Na seqüência serão apresentados resultados do monitoramento da solução contaminante no reservatório de entrada para todas as combinações dos ensaios com cádmio e chumbo, de acordo com o planejamento experimental.

4.2.1.1 Cádmio

Nas figuras 25, 26 e 27 está apresentado o monitoramento da concentração de cádmio na solução contaminante no reservatório de entrada durante os ensaios de difusão, respectivamente para 0%, 1% e 2% de cimento adicionado ao solo. Na figura 28 apresenta-se a variação do pH da solução contaminante no reservatório de entrada ao longo de cada ensaio, para cada valor de pH inicial, sem distinção entre os teores de cimento e níveis de carga vertical aplicada.

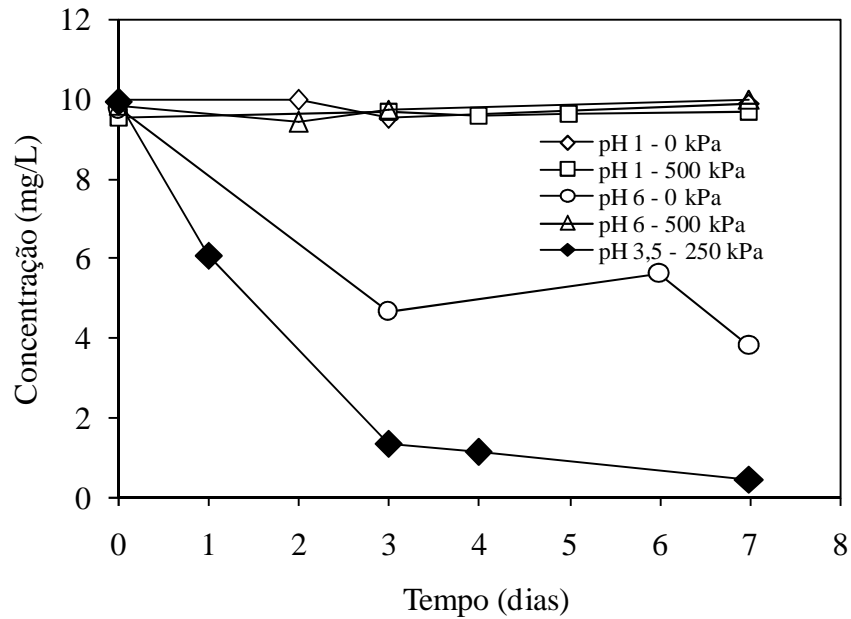


Figura 25: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (0% de cimento)

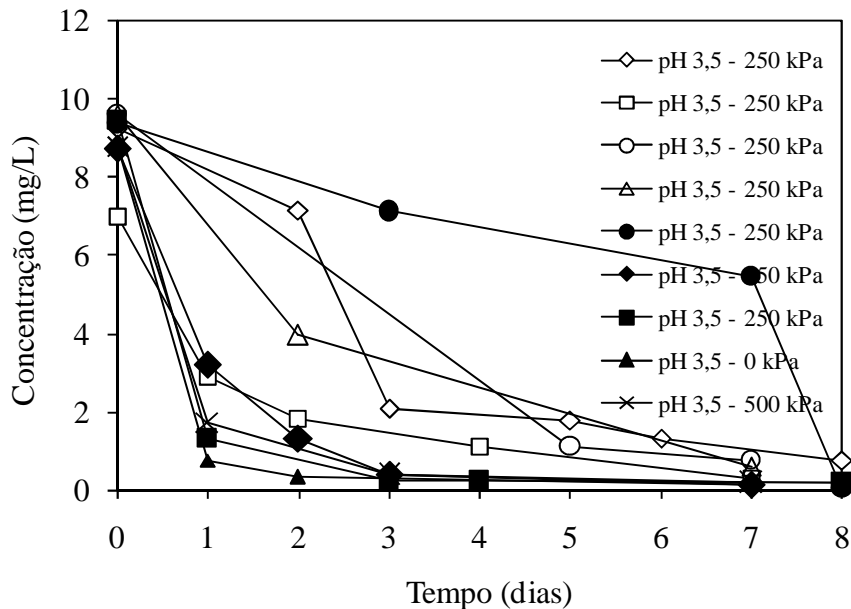


Figura 26: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (1% de cimento)

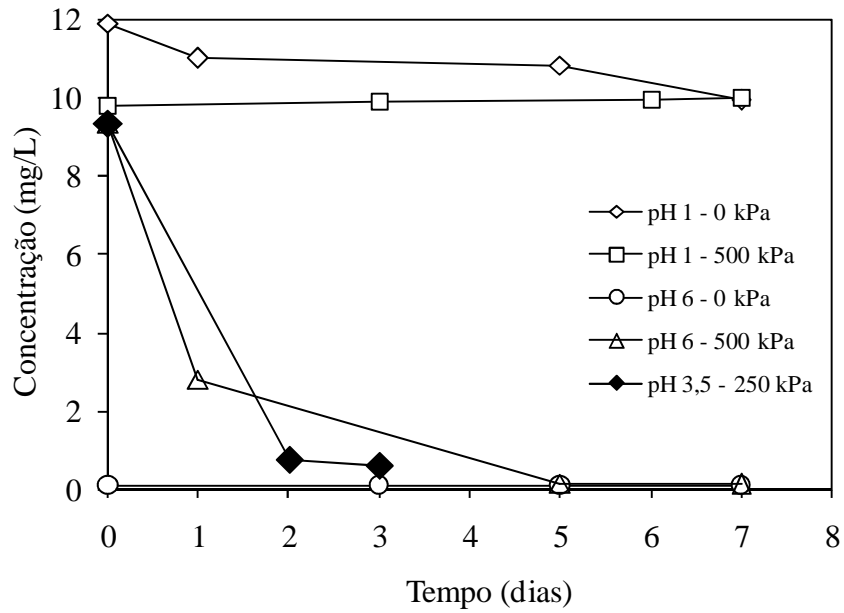


Figura 27: Variação da concentração de cádmio na solução contaminante (2% de cimento)

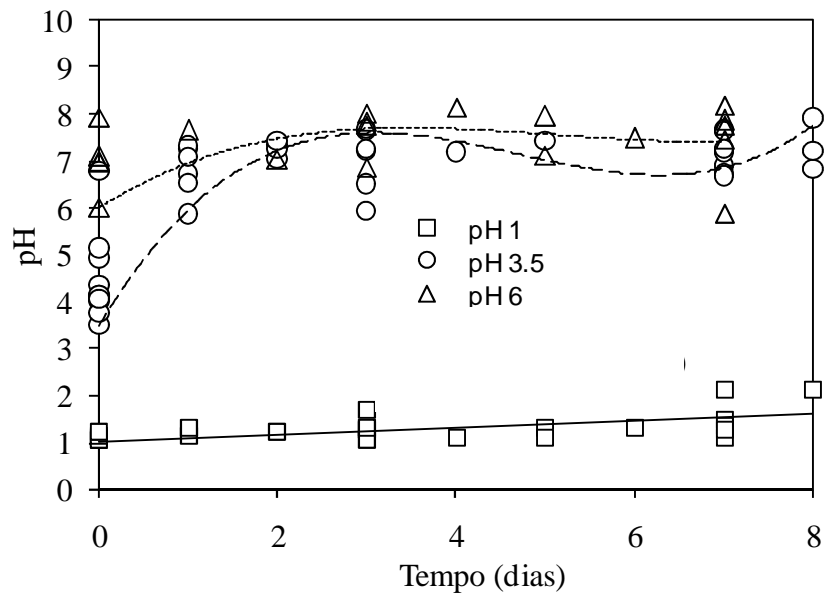


Figura 28: Variação do pH na solução contaminante ao longo dos ensaios com cádmio

4.2.1.2 Chumbo

Nas figuras 29, 30 e 31 está apresentado o monitoramento da concentração de chumbo na solução contaminante no reservatório de entrada durante os ensaios de difusão, respectivamente para 0%, 1% e 2% de cimento adicionado ao solo. Na figura 32 apresenta-se a variação do pH da solução contaminante no reservatório de entrada ao longo de cada ensaio, para cada valor de pH inicial, sem distinção entre os teores de cimento e níveis de carga vertical aplicada.

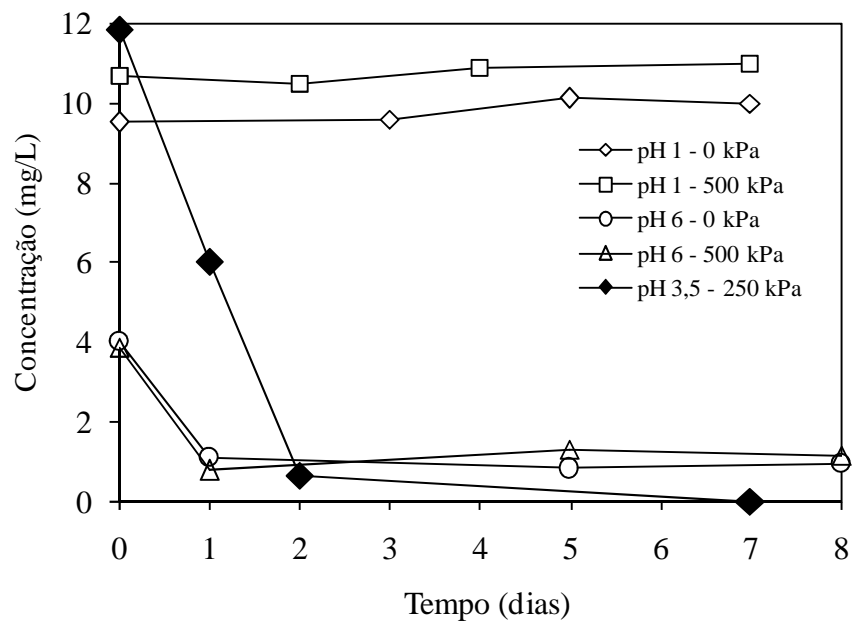


Figura 29: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (0% de cimento)

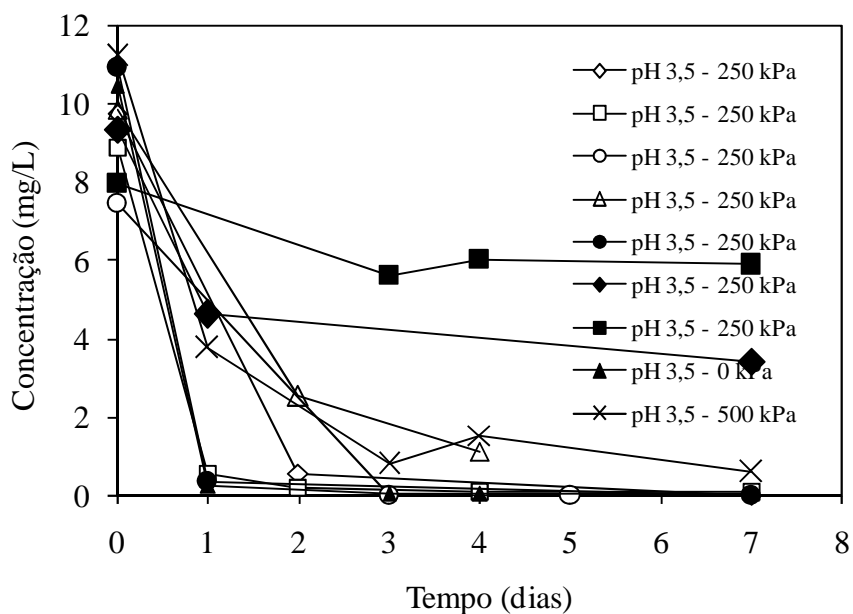


Figura 30: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (1% de cimento)

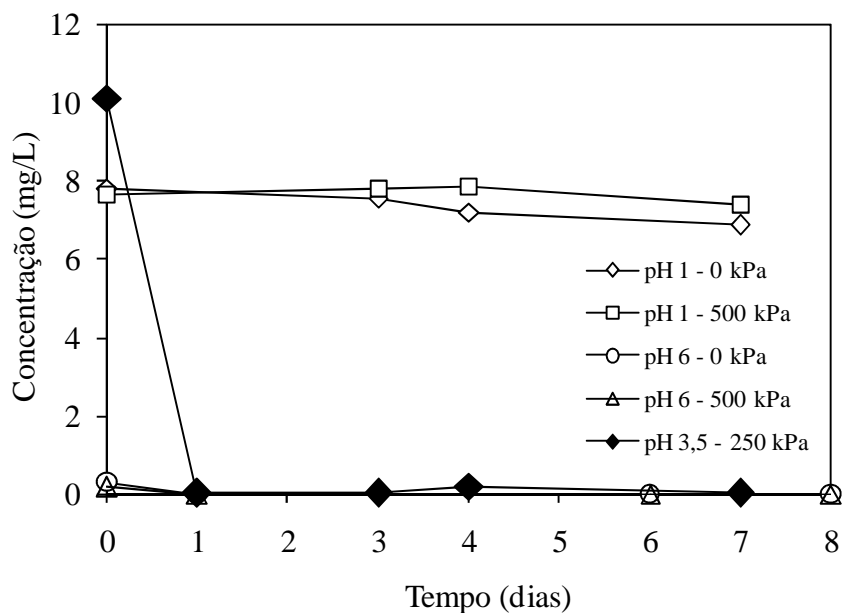


Figura 31: Variação da concentração de chumbo na solução contaminante (2% de cimento)

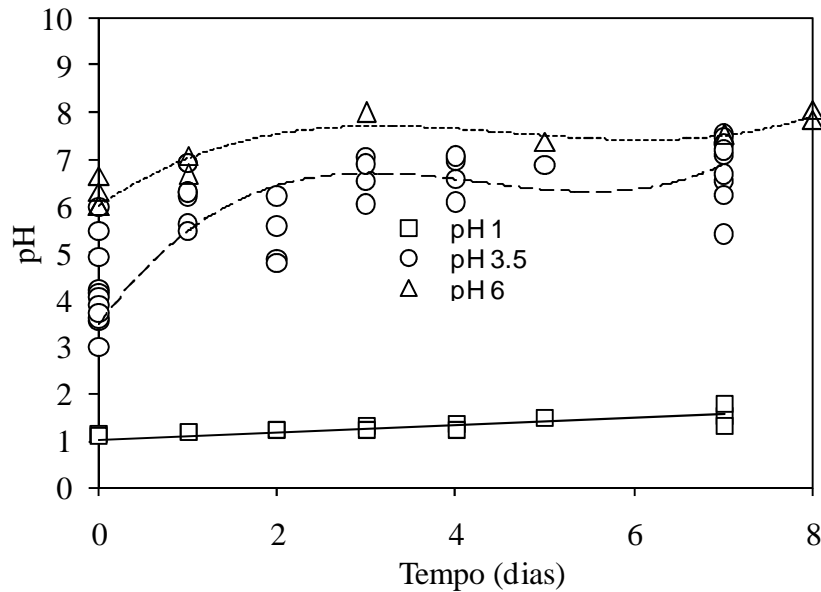


Figura 32: Variação do pH na solução contaminante ao longo dos ensaios com chumbo

4.2.1.3 Comparação entre metais

A análise qualitativa dos gráficos (figuras 25, 26 e 27 para Cd e 29, 30 e 31 para Pb) indica que o fator determinante para a redução da concentração na solução contaminante em relação à concentração nominal inicial (10 mg/L) foi o pH inicial. Essa redução observada é resultado da ação conjunta da adsorção do metal pela mistura solo-cimento e da precipitação química dos íons metálicos em solução, os quais reduzem sua solubilidade com o aumento do pH.

Percebe-se que para os valores mais altos de pH (3,5 e 6), a redução na concentração foi significativa, indicando uma maior adsorção do contaminante pelas partículas do solo e precipitação. Estes resultados são consistentes com os relatados por Yong et al. (1992), que afirmam que a retenção é marcante quando a solução do solo excede o valor de pH requerido para precipitação ou formação de espécies de hidróxidos metálicos.

Para o pH igual a 1 (fortemente ácido), observa-se que a concentração da solução permaneceu aproximadamente constante, indicando a não ocorrência de precipitação e baixa adsorção do contaminante pelo solo. Isso concorda com Elzahabi e Yong (2001) e Costa

(2002) que afirmam que o extremo ácido de pH favorece a mobilidade dos metais no solo, em virtude da alta solubilidade no meio líquido.

A adição de cimento ao solo (1% e 2%) também contribuiu secundariamente para a queda da concentração na solução. Em geral, pôde-se observar que o poder reativo do solo aumentou com a adição de cimento, pois a maior queda da concentração na solução contaminante indica uma menor disponibilidade do metal para o processo difusivo. Isso pode ter ocorrido pelo aumento do pH e precipitação ou pelo aumento da adsorção do contaminante pelas partículas de cimento. Comportamento semelhante foi relatado por Knop (2007), que analisou o comportamento de um solo silto-arenoso artificialmente cimentado frente à percolação ácida. Lemos (2006) afirma que isso ocorre devido à hidratação do cimento em condições ácidas, o que possivelmente favorece a capacidade de retenção de contaminantes.

De acordo com estudos feitos por Lemos (2006), a adição de cimento, em razão da sua alcalinidade, propicia o aumento o pH da solução envolvida com o solo. A partir da análise das figuras 28 e 32, no entanto, observa-se, que o aumento no pH da solução contaminante foi determinado exclusivamente em função do pH inicial, sendo afetado de maneira secundária pelo teor de cimento.

Quanto ao efeito da carga vertical aplicada ao solo, não foi observada influencia significativa sobre a concentração da solução contaminante ao longo dos ensaios. Possivelmente, o nível de tensões aplicado foi inferior à tensão de pré-adensamento imposta pela compactação do solo, não havendo qualquer efeito sobre o seu índice de vazios inicial, fato comprovado pelo monitoramento dos deslocamentos verticais durante os ensaios de difusão.

4.2.2 Parâmetros de transporte

Na seqüência serão apresentados os resultados de cálculos dos parâmetros de transporte a partir dos ensaios de batelada e dos ensaios de difusão, para as combinações ensaiadas e ambos os metais.

4.2.2.1 Ensaios de batelada

Em seguida, estão apresentados os resultados dos parâmetros de transportes calculados a partir dos ensaios de batelada realizados para todas as combinações teor de cimento x pH e para ambos os metais ensaiados, de acordo com o planejamento experimental.

4.2.2.1.1 Cádmiu

Nas figuras 33 e 34 estão apresentadas as isotermas obtidas para o metal cádmio em função do pH e % de cimento, respectivamente. Nas figuras 35, 36 e 37 estão apresentadas as isotermas individuais para cada teor de cimento e para cada pH ensaiado, mostrando o ajuste linear realizado e os valores de K_d obtidos. Na tabela 10 está apresentado o resumo dos valores K_d e na tabela 11 o resumo da análise estatística realizada. Nas figuras 38 e 39 estão apresentados, respectivamente, os gráficos de efeitos principais e as matrizes de interação para os fatores de controle pH e % de cimento e a variável de resposta K_d .

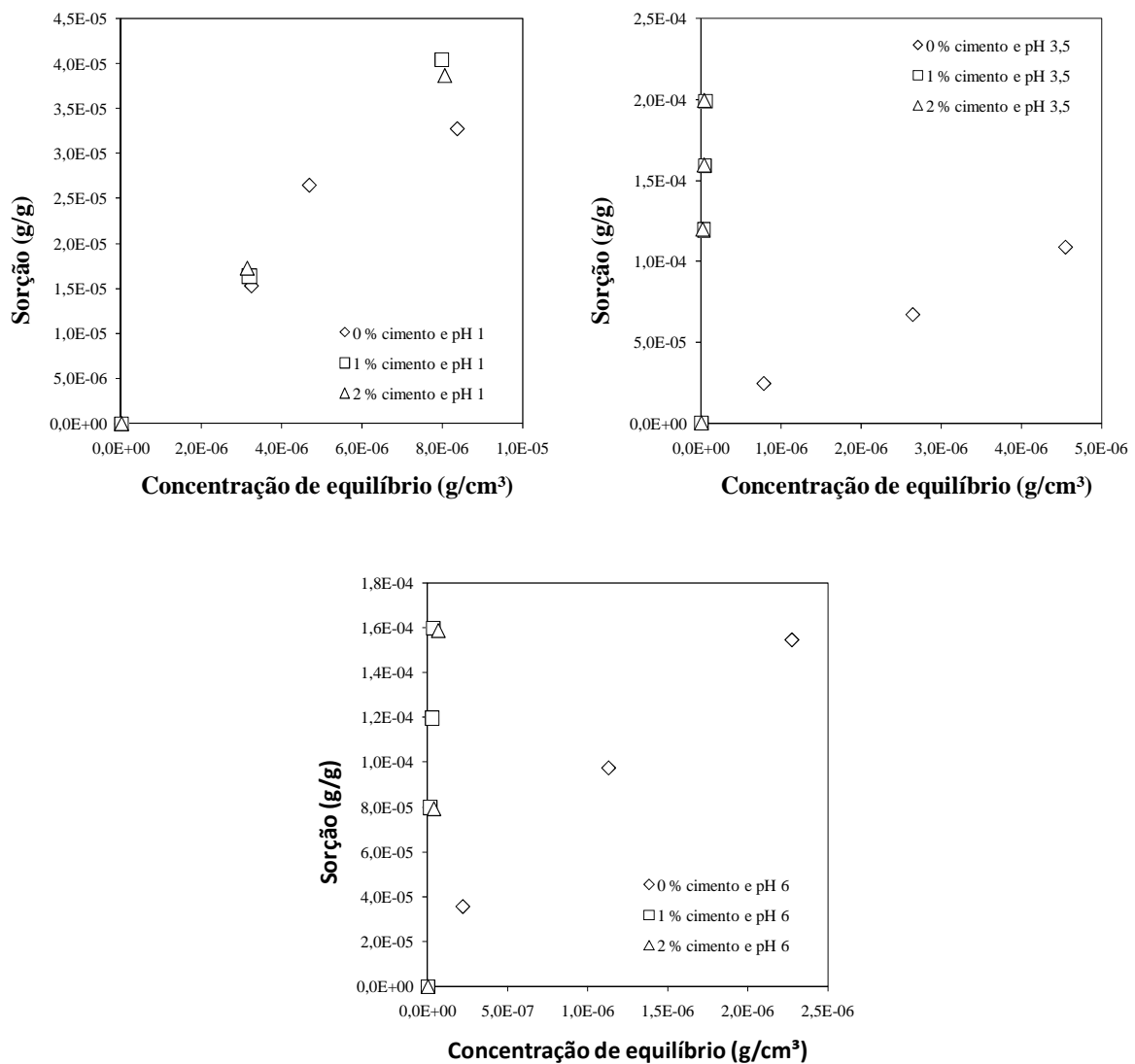


Figura 33: Isotermas obtidas para o cádmio em função do pH

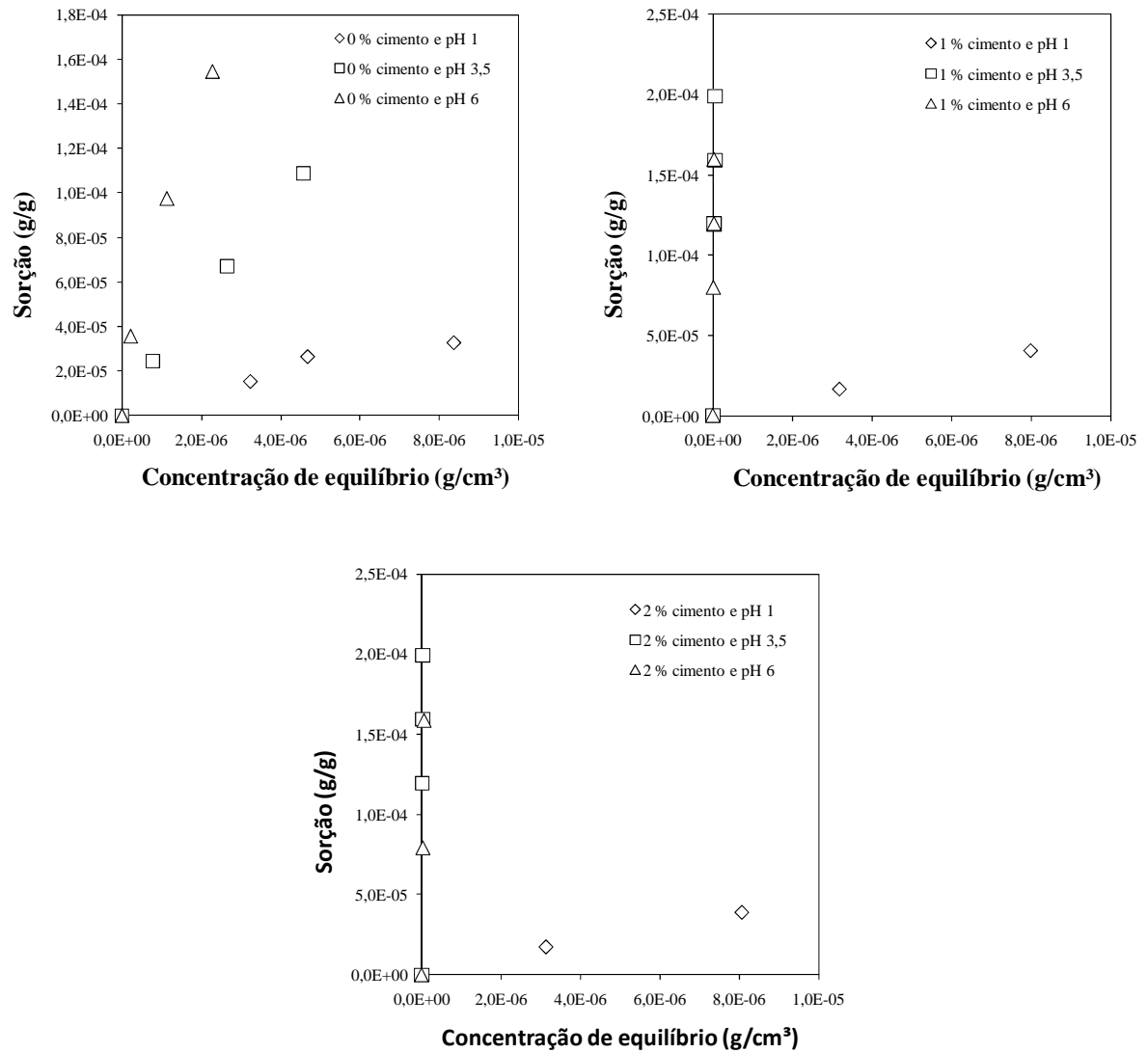


Figura 34: Isothermas obtidas para o cádmio em função da % de cimento

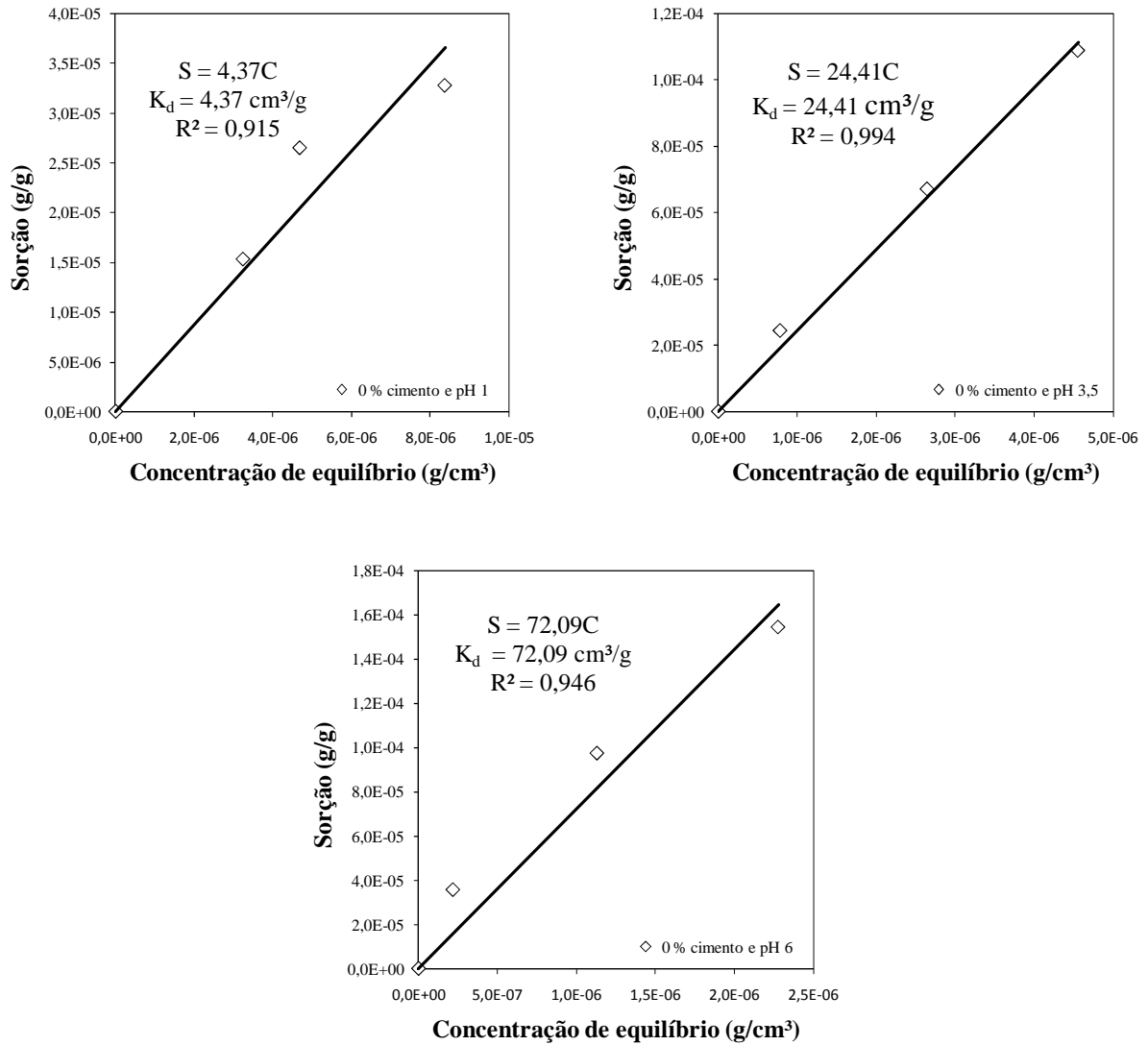


Figura 35: Isotherma do cádmio para 0% de cimento

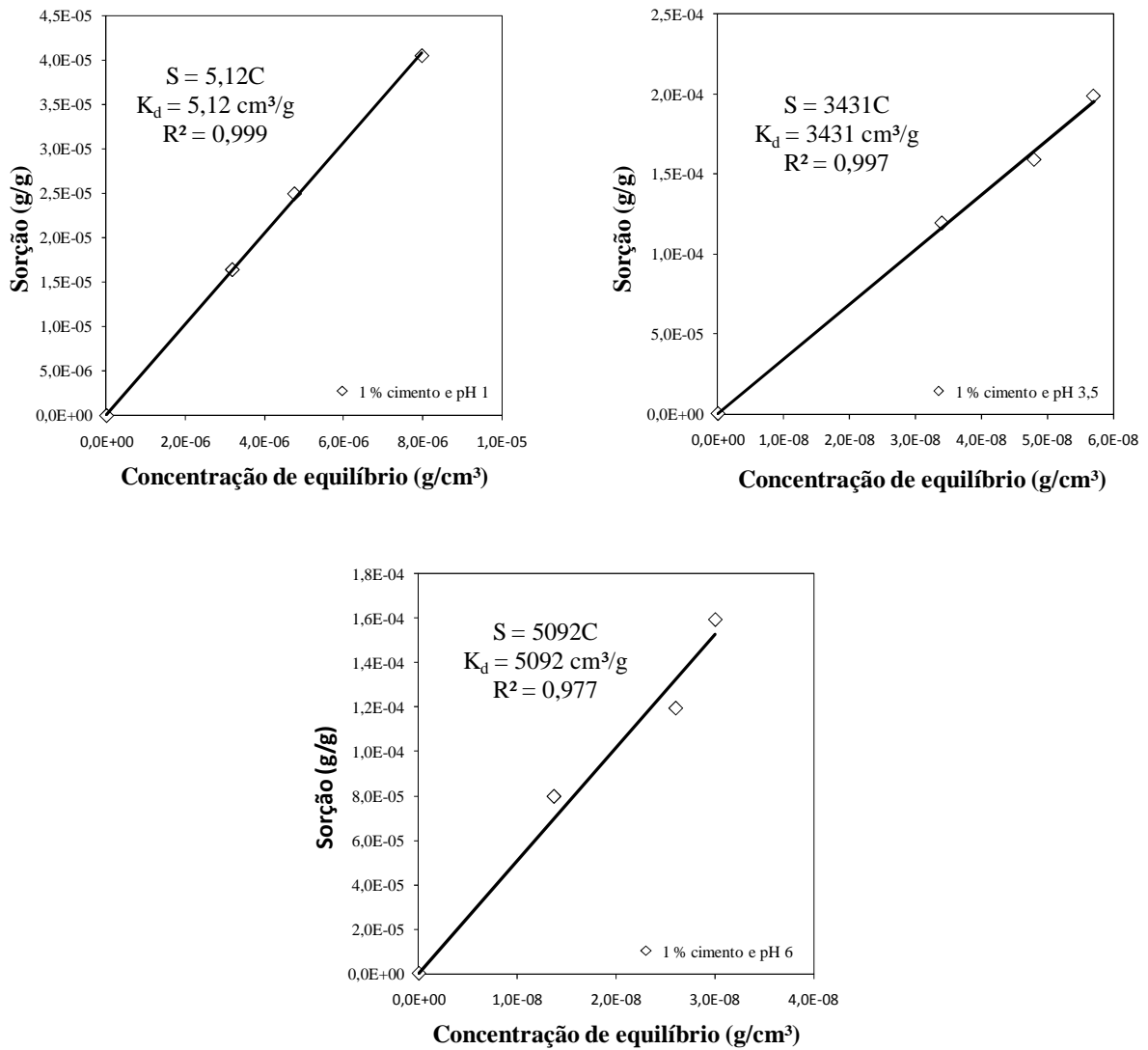


Figura 36: Isotherma do cádmio para 1% de cimento

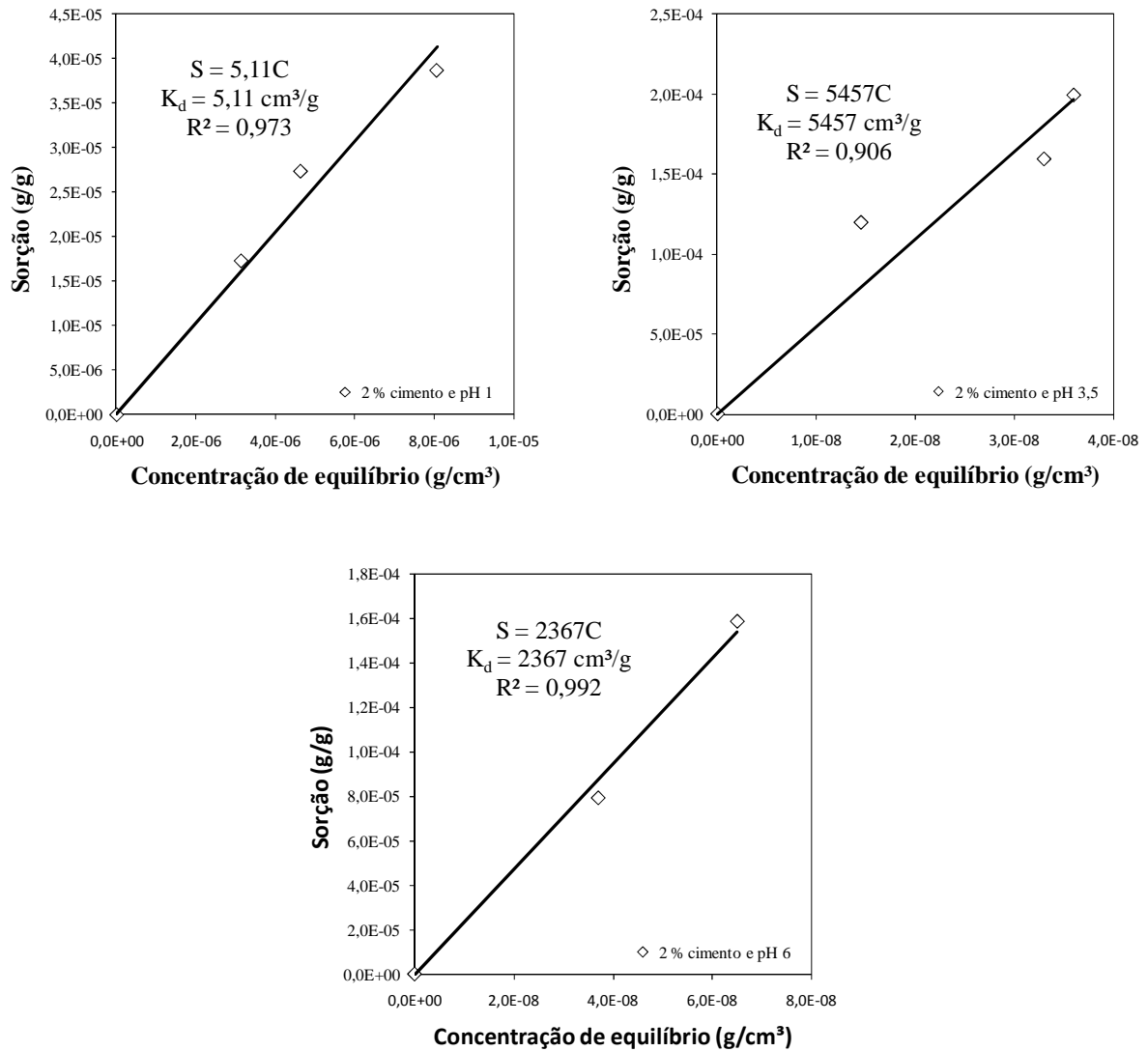


Figura 37: Isotherma do cádmio para 2% de cimento

Tabela 10: Valores de K_d obtidos para o cádmio a partir dos ensaios de batelada

% de cimento	pH	K_d (cm ³ /g)
0	1	4,37
0	3,5	24,41
0	6	72,09
1	1	5,12
1	3,5	3431,00
1	6	5092,00
2	1	5,11
2	3,5	5457,00
2	6	2367,00

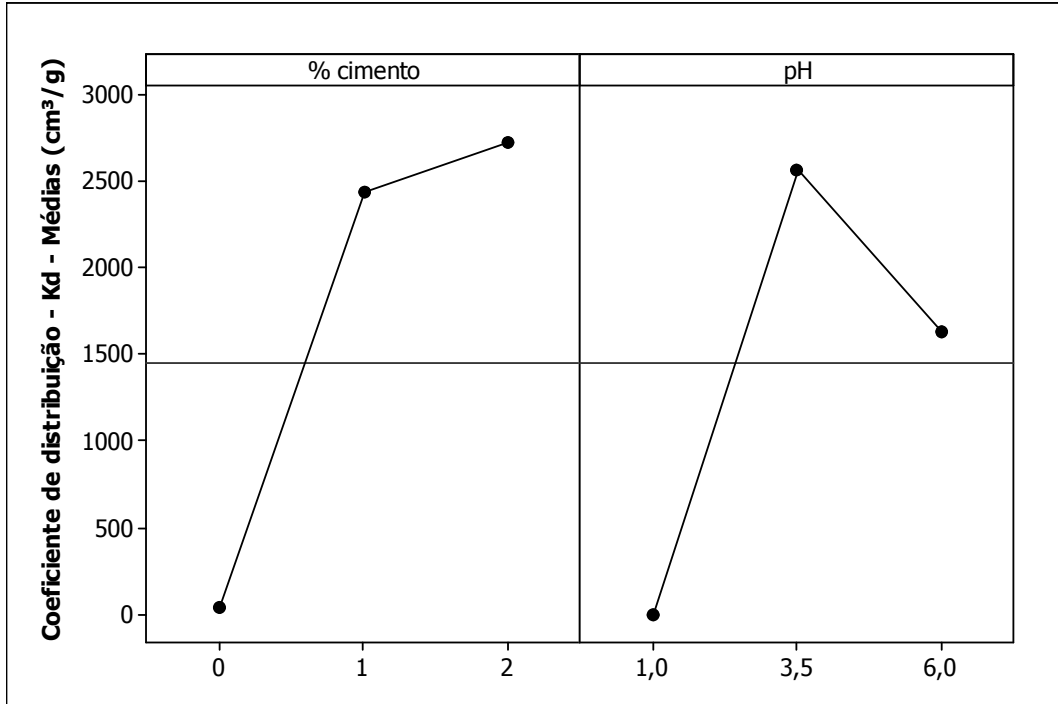


Figura 38: Gráfico de efeitos principais para K_d (cádmio – ensaios de batelada)

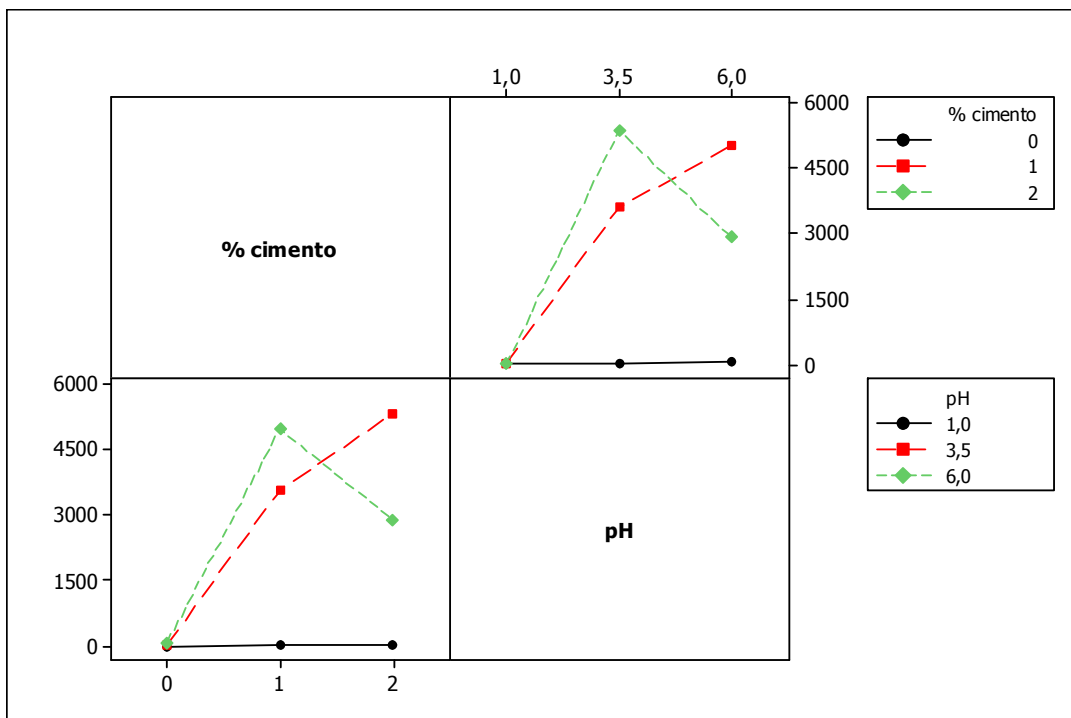


Figura 39: Matriz de interação para K_d (cádmio – ensaios de batelada)

Tabela 11: Análise estatística para K_d (cádmio – ensaios de batelada)

Fator	GL	SQ	QM	F	P
pH	2	31623095	15811547	93,03	<0,001
% de cimento	2	31918491	15959246	93,90	<0,001
pH*% de cimento	4	21497968	5374492	31,62	<0,001
Erro	9	1529646	16996		
Total	17				

(*GL – Graus de liberdade; SQ – Soma dos quadrados; QM – Média quadrada; Valor F calculado.)

O resultado da análise estatística da variável K_d indicou a significância (valor P) para os fatores de controle pH e % de cimento e da interação entre pH e % de cimento (valores $p \leq 0,001$).

Na análise qualitativa dos efeitos principais (figura 38), observa-se que os maiores valores de K_d ocorreram para 2% de cimento e pH 3,5, indicando que, em geral, o incremento tanto do pH como do teor de cimento favorecem o incremento do valor do parâmetros. Com relação à figura 39, fica clara a presença de interação, pois a variação de K_d com o teor de cimento é distinta para os diferentes níveis do fator pH, sendo inclusive inversa para pH 3,5 e pH 6. Para pH 1, nota-se que a adição de cimento, aparentemente, não influencia nos valores de K_d .

4.2.2.1.2 Chumbo

Para o metal chumbo, apenas puderam ser obtidas as isotermas para pH 1, em função de que a concentração disponível de metal em solução após o ensaio resultou em zero para os demais tratamentos ensaiados. Na figura 40 estão apresentadas as isotermas obtidas para o metal chumbo, pH 1 e as diferentes % de cimento. Na figura 41 apresentam-se as isotermas individuais para cada teor de cimento e pH 1, mostrando o ajuste linear realizado e os valores de K_d obtidos. Na tabela 12 está apresentado o resumo dos valores de K_d .

Tabela 12: Valores de K_d obtidos para o chumbo a partir dos ensaios de batelada

% de cimento	pH	K_d (cm³/g)
0	1	2,37
1	1	1,95
2	1	2,05

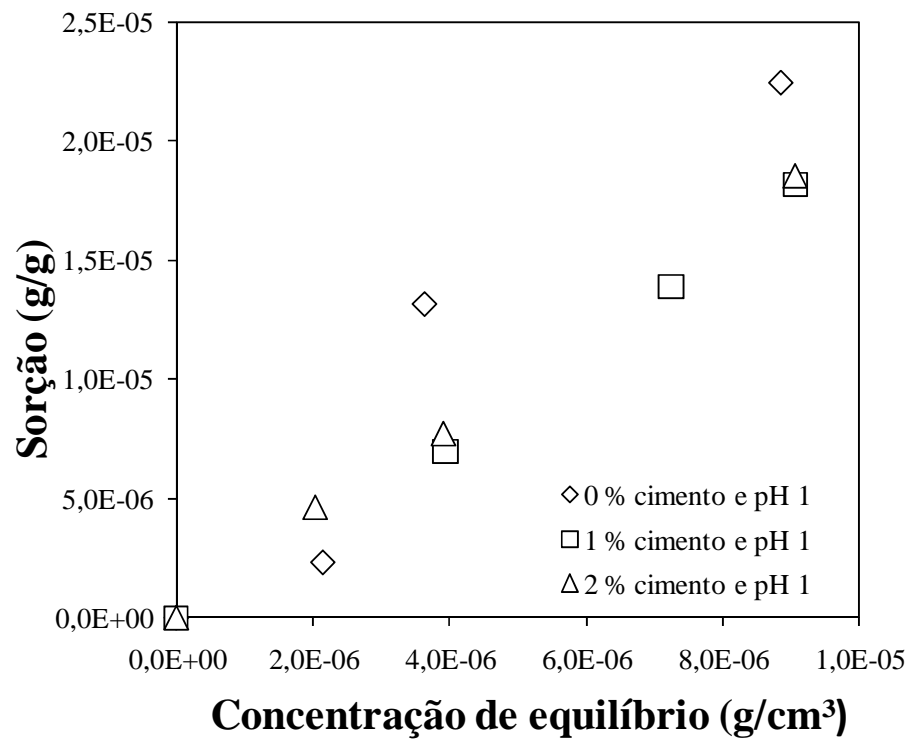


Figura 40: Isotermas obtidas para o chumbo em função da % de cimento (pH 1)

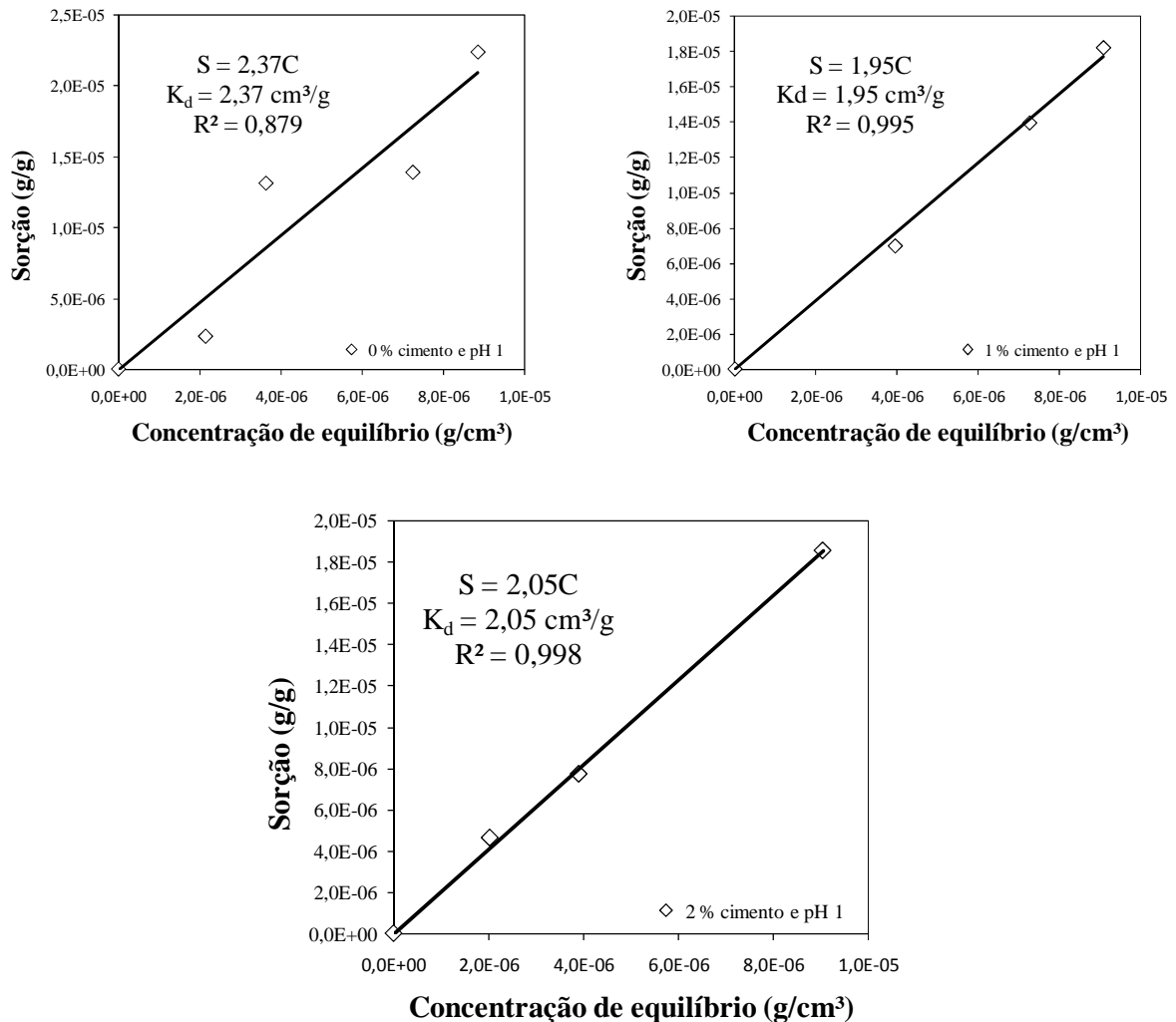


Figura 41: Isothermas do chumbo para pH 1

Não foi possível a realização de análise estatística para verificação da significância das diferenças observadas nas respostas em relação aos fatores de controle investigados. No entanto, observou-se um comportamento semelhante ao apresentado pelo metal cádmio, ou seja, a adição de cimento não influenciou os valores de K_d para o pH igual a 1. Para as demais combinações entre pH e % de cimento, o comportamento observado (concentração nula) é explicado pela existência de reações de precipitação que ocorrem devido a elevação do pH, que provoca a indisponibilização de chumbo livre em solução. Esse comportamento está possivelmente relacionado ao procedimento realizado, o qual não foi capaz de separar as parcelas de precipitação e adsorção, uma vez que a concentração do equilíbrio nula não significa total retenção pelas partículas de solo e sim precipitação na solução devido à elevação do pH. Desta forma, os resultados dos ensaios de batelada, tanto para o chumbo

como para o cádmio, não refletem o real significado do coeficiente de partição K_d , fisicamente.

Em comparação, pode-se dizer que o efeito da precipitação foi muito maior para o chumbo, porém os resultados obtidos para o cádmio podem também estar influenciados por processos de precipitação química, resultando em valores de K_d maiores que os verdadeiros. Portanto, neste trabalho, os valores obtidos nos ensaios de batelada foram desconsiderados do processo de cálculo dos demais parâmetros de transporte e substituídos pelos valores obtidos a partir do balanço de massa, através da análise dos perfis dos corpos de prova dos ensaios de difusão, descrita nos itens subseqüentes.

4.2.2.2 Ensaios de difusão

Em seguida, estão apresentados os resultados dos parâmetros de transporte calculados, a partir dos ensaios de difusão, realizados para todos os tratamentos, de acordo com o planejamento experimental.

4.2.2.2.1 Cádmio

Na tabela 13 estão apresentados os parâmetros obtidos para o cádmio nos ensaios de difusão, para cada combinação de % de cimento, carga e pH. Na figura 42 estão apresentados os ajustes realizados, a partir da modelagem analítica, para obtenção de D^* . Nos gráficos estão também apresentados os ajustes realizados a partir da modelagem numérica, utilizando os parâmetros obtidos na solução analítica. Na figura 43, está apresentado um exemplo da retroanálise realizada no software Geoslope[®], a partir da qual foram elaborados os gráficos dos ajustes.

Tabela 13: Parâmetros para o cádmio a partir da solução analítica do ensaio de difusão

Teor de Cimento (%)	Carga Aplicada (kPa)	pH da Solução	Nº Ensaio - Ordem Padrão	Concentração equilíbrio (mg/L)*	Adsorção (mg/kg)*	K_d (cm ³ /g)	R_d	D^* (m ² /s)
FASE I								
1	250	3,5	9**	-	74,47	27,60	111,25	$3,47 \cdot 10^{-10}$
1	250	3,5	10	2,70	45,37	16,82	65,78	$3,76 \cdot 10^{-10}$
2	500	6	8**	7,76	11,21	1,44	7,10	$1,16 \cdot 10^{-10}$
2	0	6	6	2,58	46,94	18,17	64,80	$3,47 \cdot 10^{-10}$
2	0	1	2	9,47	1,04	0,11	1,40	$1,74 \cdot 10^{-10}$
2	500	1	4	9,41	1,73	0,18	1,65	$2,89 \cdot 10^{-10}$
0	0	6	5	5,24	29,96	5,71	21,35	$3,47 \cdot 10^{-10}$
0	500	6	7	8,16	10,13	1,24	5,40	$8,10 \cdot 10^{-10}$
0	0	1	1	9,35	1,80	0,19	1,67	$1,50 \cdot 10^{-10}$
0	500	1	3	9,67	0,33	0,04	1,13	$8,10 \cdot 10^{-10}$
1	250	3,5	11	5,91	25,69	4,34	17,00	$2,20 \cdot 10^{-10}$
1	250	3,5	12	3,40	41,22	12,12	45,72	$3,13 \cdot 10^{-10}$
FASE II								
1	250	3,5	20**	-	74,19	27,49	99,08	$9,84 \cdot 10^{-10}$
1	250	6	18	1,48	54,02	36,62	147,30	$6,94 \cdot 10^{-10}$
0	250	3,5	13	3,80	34,89	9,44	38,70	$2,89 \cdot 10^{-10}$
1	500	3,5	16	3,20	39,22	12,25	51,75	$4,05 \cdot 10^{-10}$
1	250	3,5	21	4,60	30,60	6,17	27,95	$2,89 \cdot 10^{-10}$
1	0	3,5	15	5,73	22,86	3,99	17,55	$4,63 \cdot 10^{-10}$
2	250	3,5	14	1,59	49,83	31,24	131,90	$8,68 \cdot 10^{-10}$
1	250	1	17	8,07	3,89	0,43	2,53	$1,04 \cdot 10^{-10}$
1	250	3,5	19**	8,41	8,26	0,98	5,10	$7,52 \cdot 10^{-11}$

(*Equivalente à primeira camada do corpo de prova seccionado após ensaio. Utilizados para cálculo de K_d . **Ensaio suprimido em tratamento estatístico)

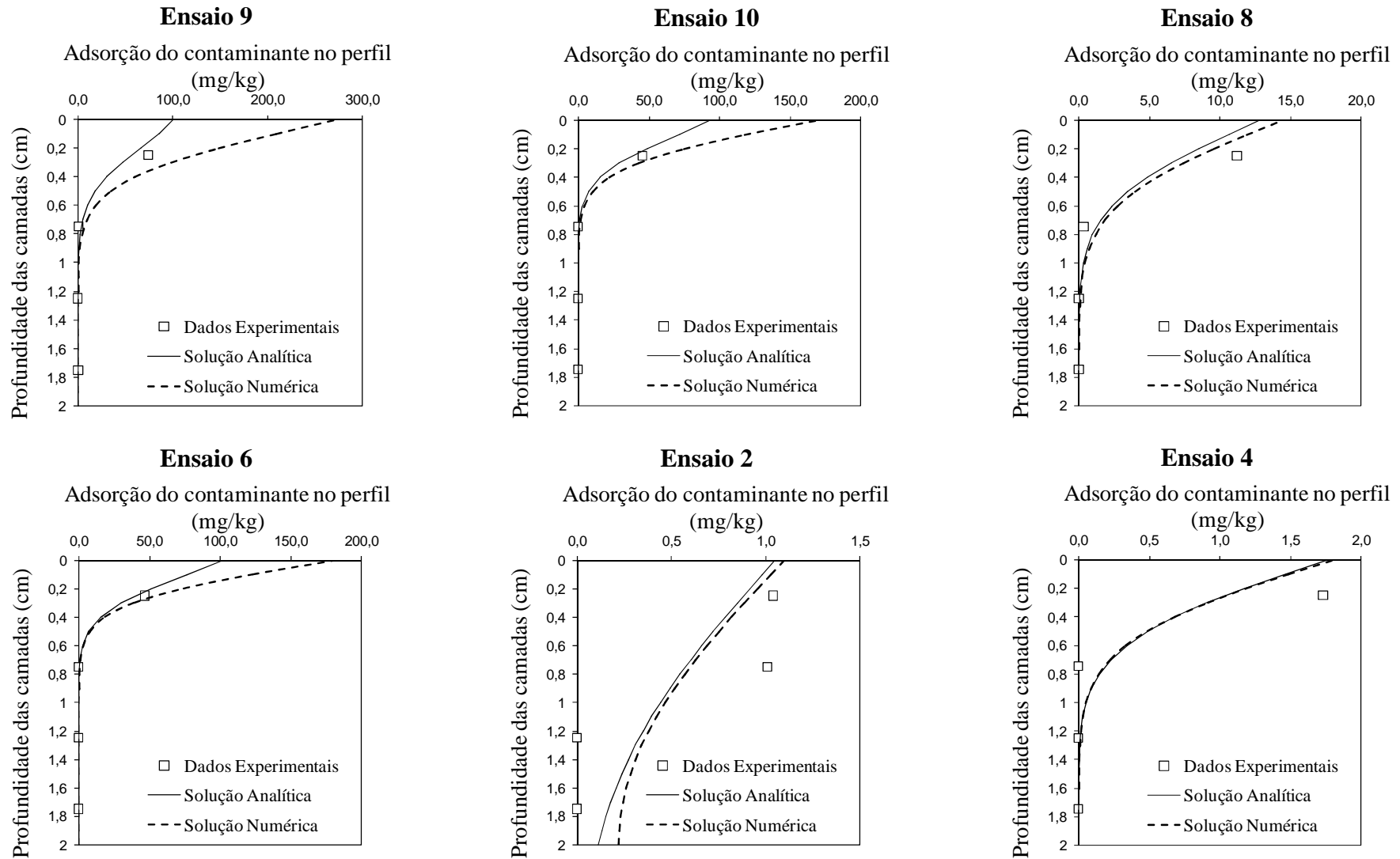


Figura 42: Ajustes por solução analítica e numérica para determinação de D^* do metal cádmio

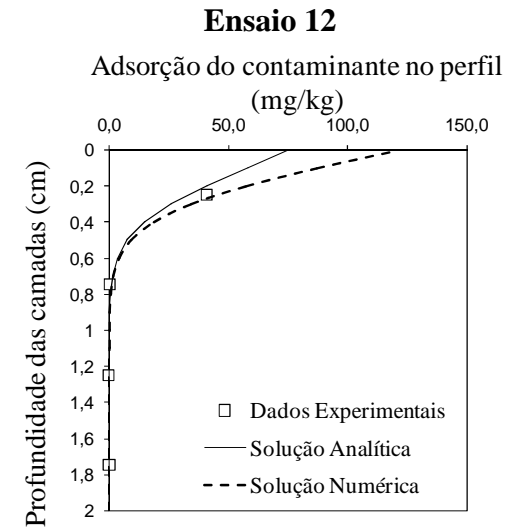
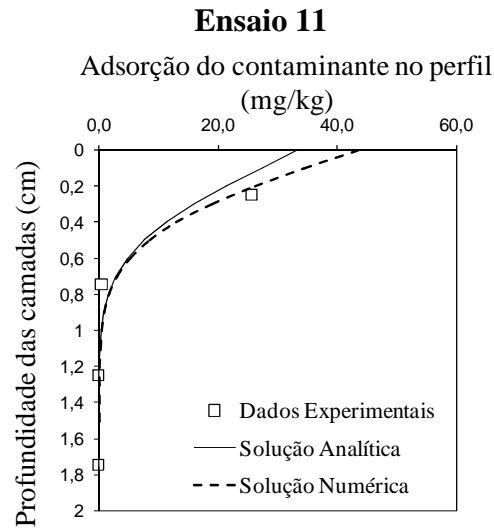
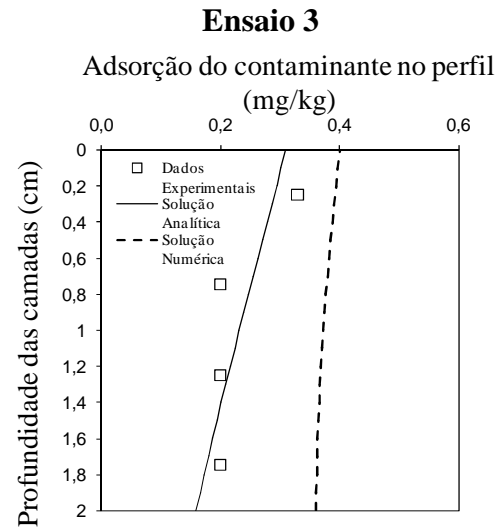
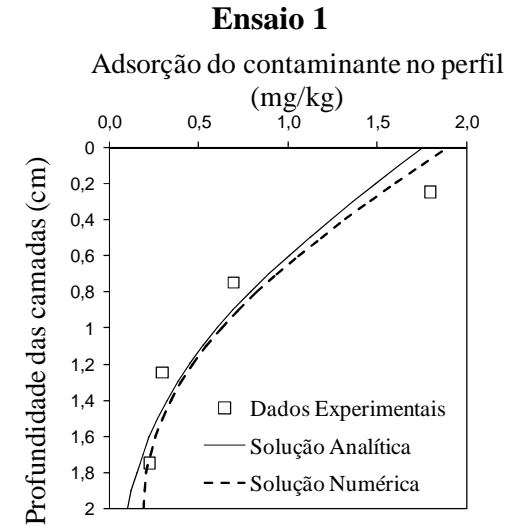
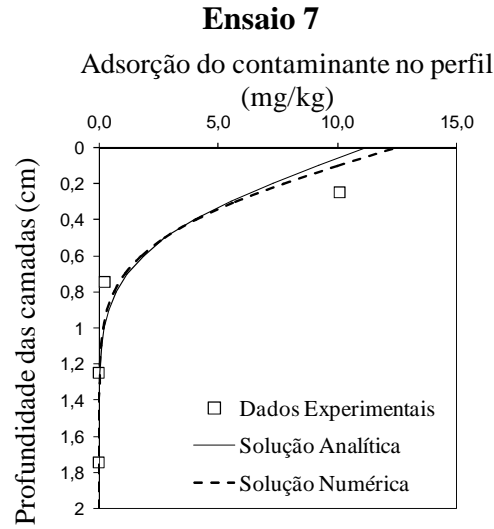
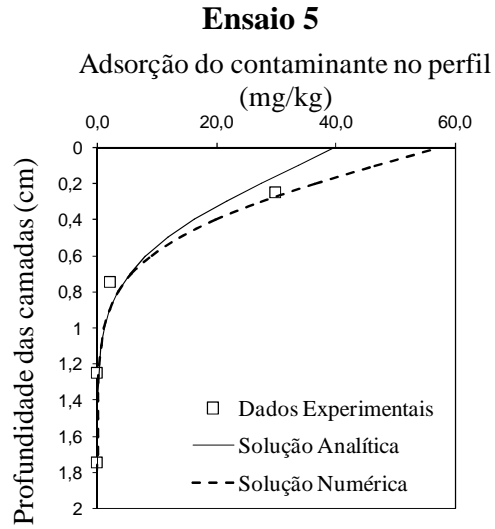


Figura 42: Continuação

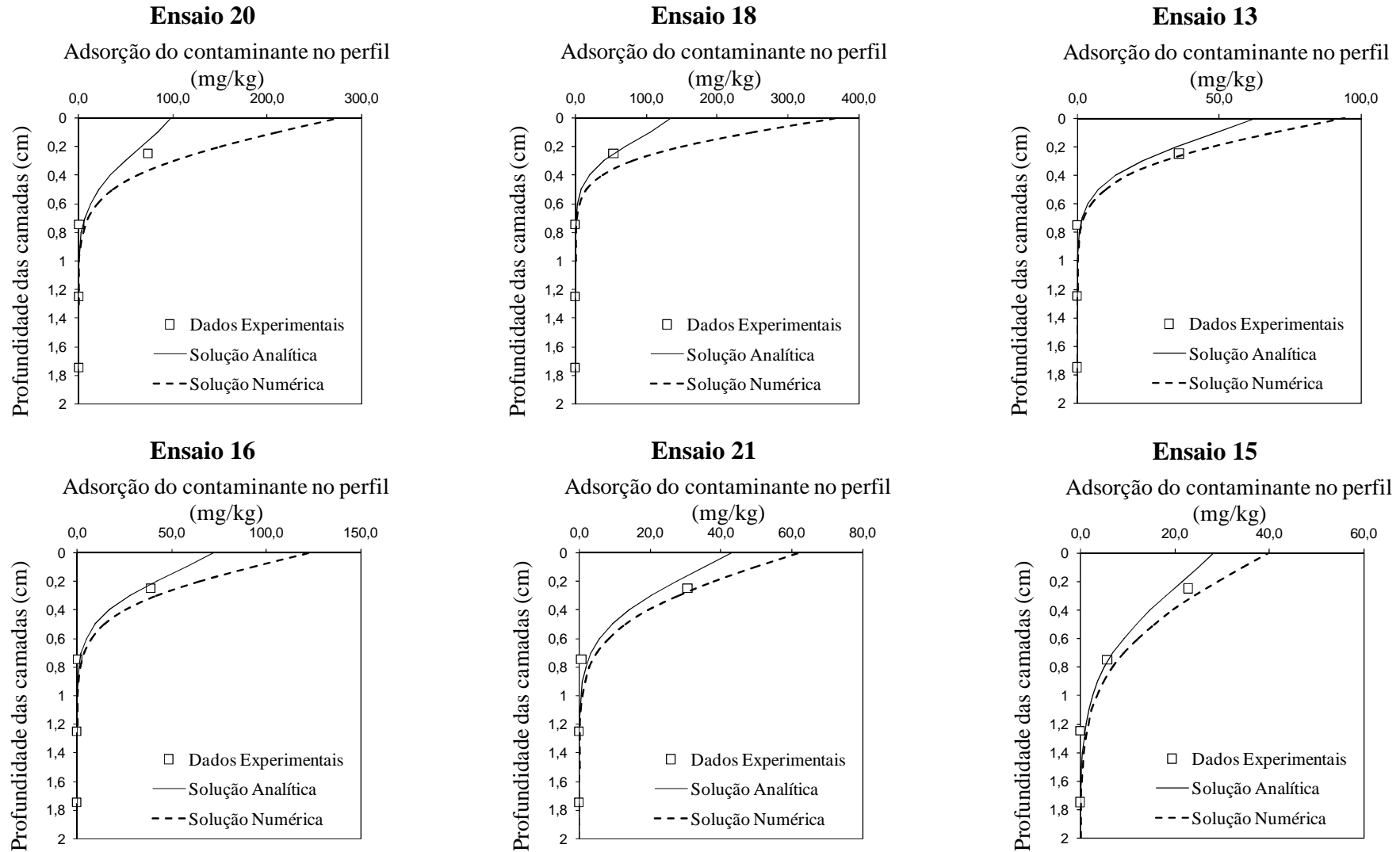


Figura 42: Continuação

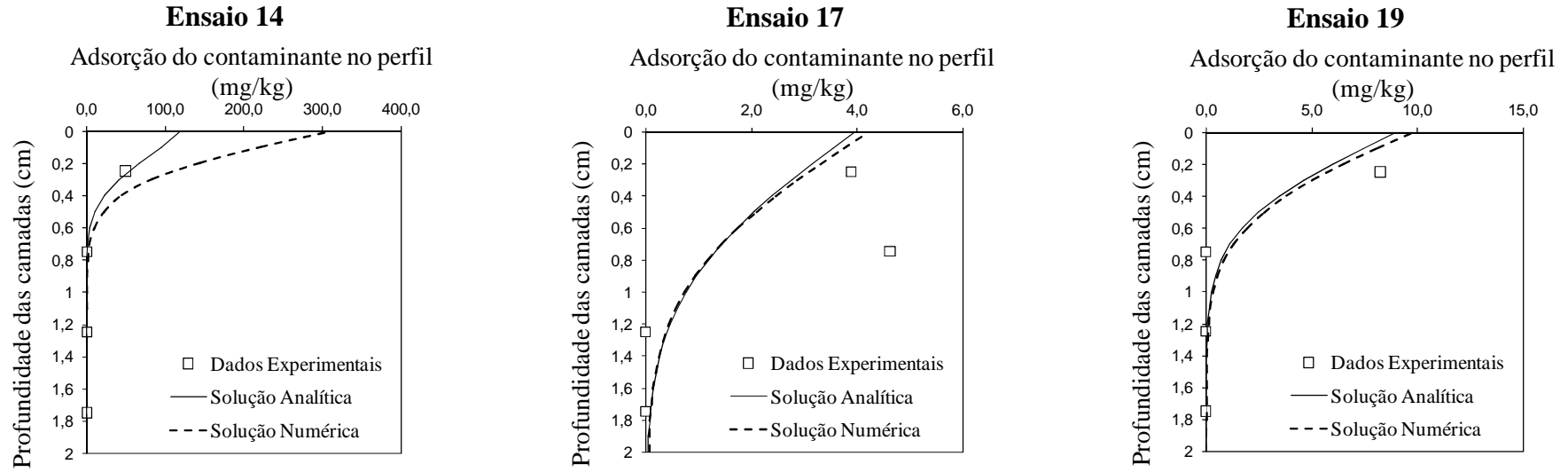


Figura 42: Continuação

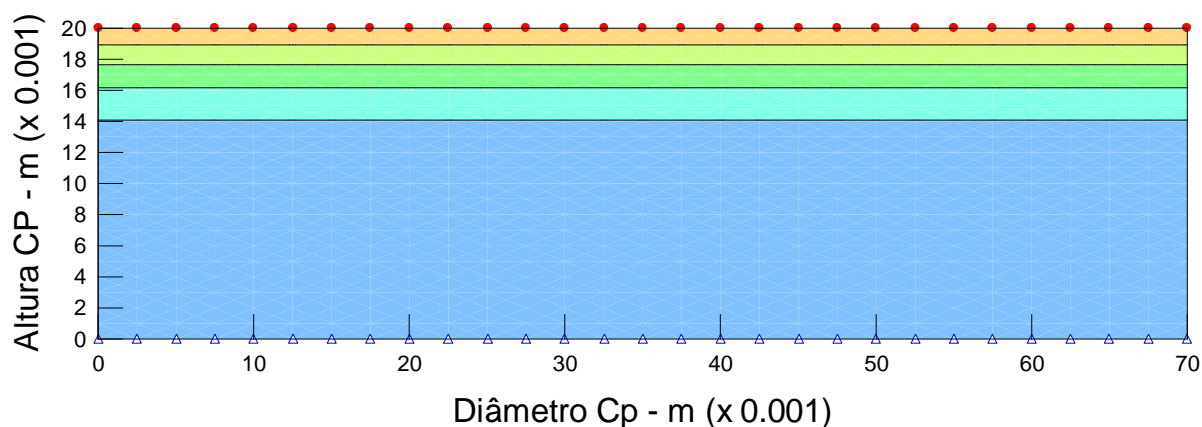


Figura 43: Exemplo de retroanálise para cálculo de parâmetro no Geoslope[®], ensaio 19, Cd

Nas figuras 44 a 46 estão apresentados os gráficos de efeitos principais que permitem uma avaliação qualitativa dos efeitos médios de cada fator de controle investigado (pH, % de cimento e carga aplicada) sobre as variáveis de resposta apresentadas na tabela 13 (K_d , R_d e D^*). Nas figuras 47 a 49 estão apresentados os gráficos de dois fatores (matrizes de interações), os quais permitem a avaliação qualitativa de eventuais interações de segunda ordem entre os fatores de controle.

É importante salientar que para análise que será apresentada na seqüência foram suprimidos os ensaios 9, 8, 19 e 20, pois os mesmos apresentaram valores discrepantes em uma análise qualitativa dos gráficos, previamente realizada. Os ensaios 9, 19 e 20 são repetições de pontos centrais do projeto compósito que servem para verificação da variabilidade dos experimentos. Eles foram suprimidos porque o coeficiente de variação verificado foi 86%. Após a supressão, o coeficiente de variação reduziu-se a 58%. O ensaio 8 é uma combinação 2% de cimento, 500 kPa e pH 6, o qual resultou em valores muito discrepantes na análises dos gráficos de efeitos principais e nas matrizes de interação.

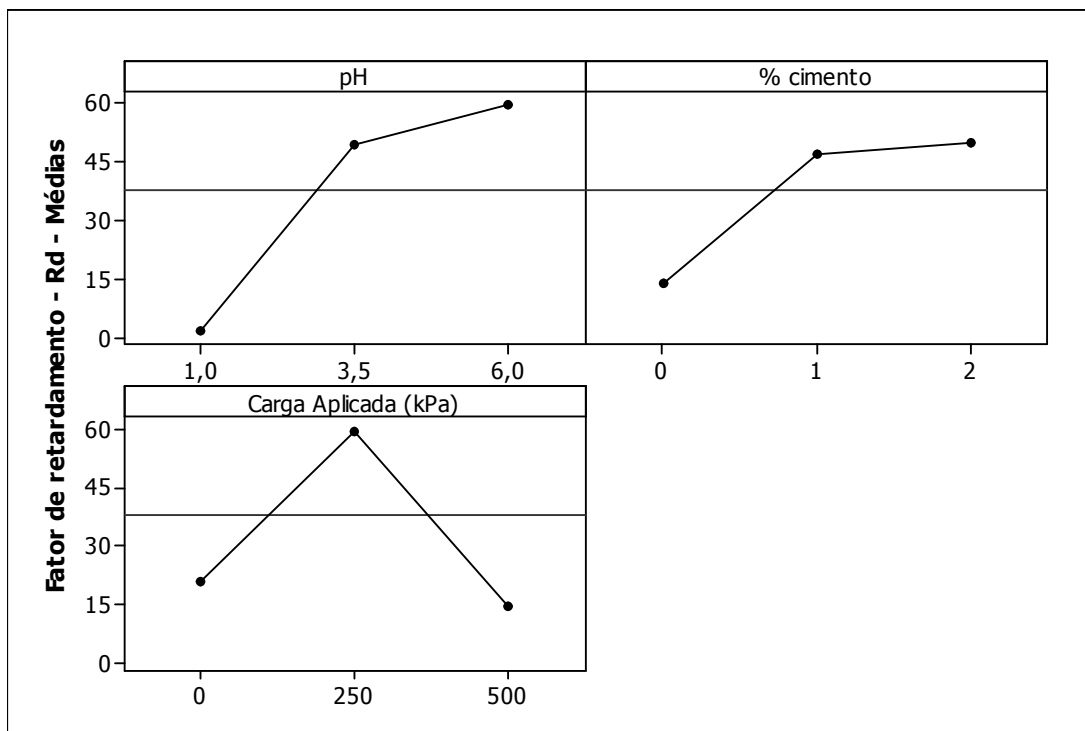


Figura 44: Gráficos de efeitos principais para R_d (cádmio)

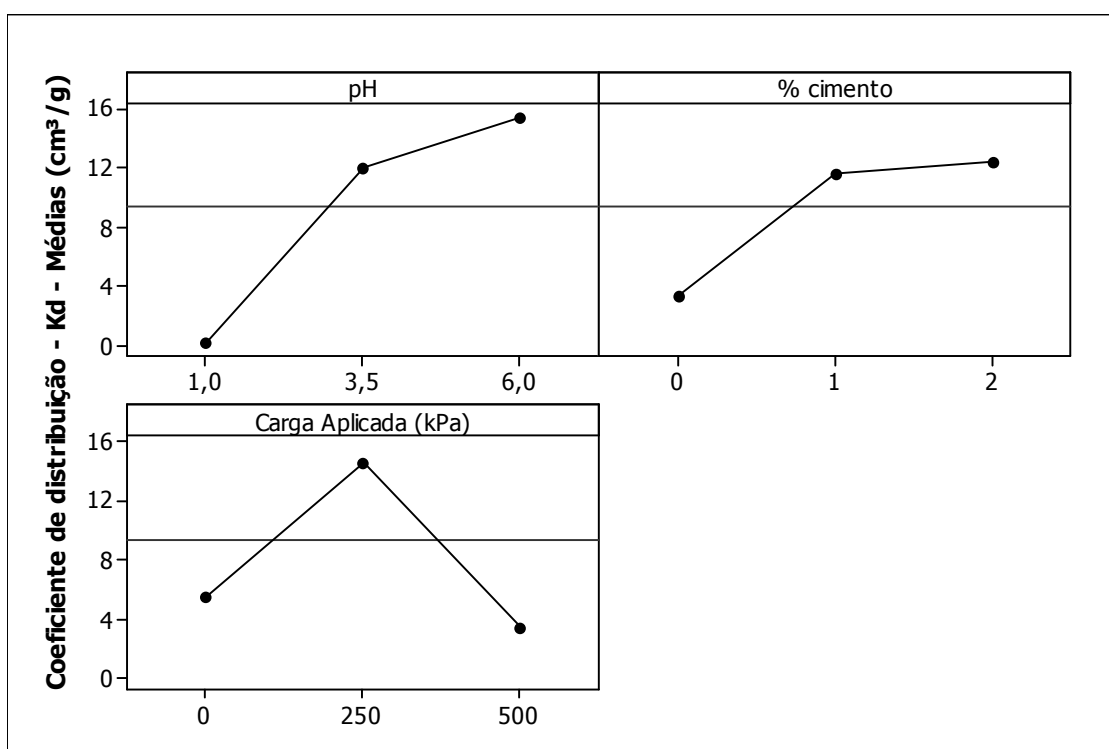


Figura 45: Gráficos de efeitos principais para K_d (cádmio)

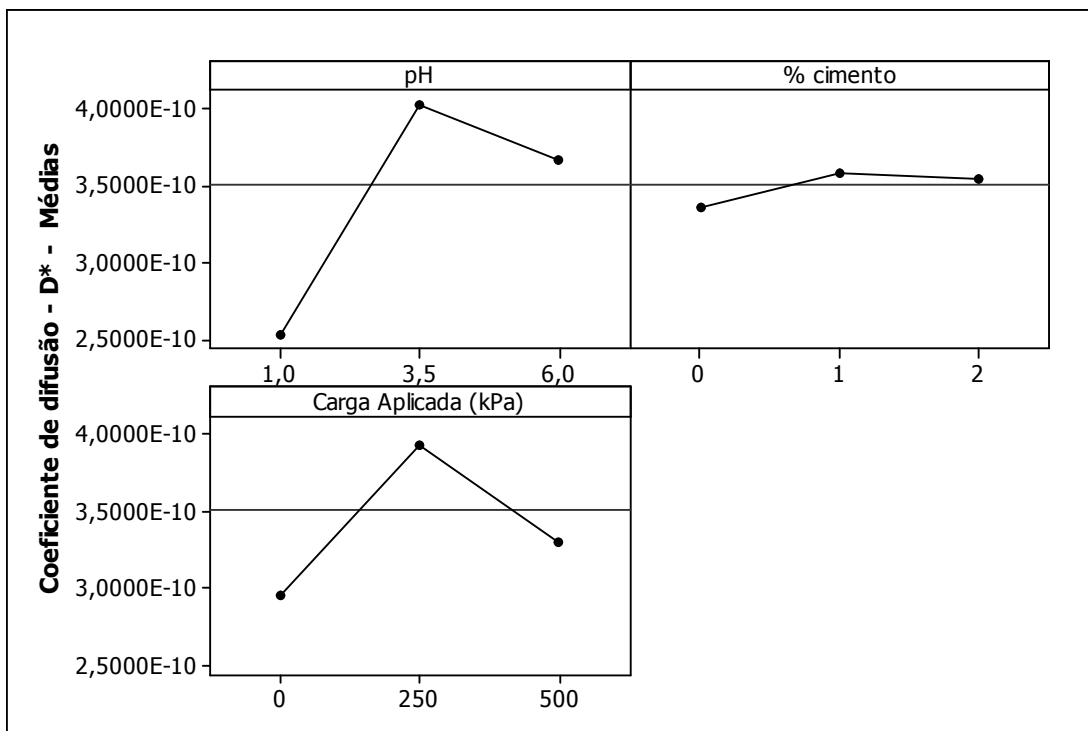


Figura 46: Gráfico de efeitos principais para D^* (cádmio)

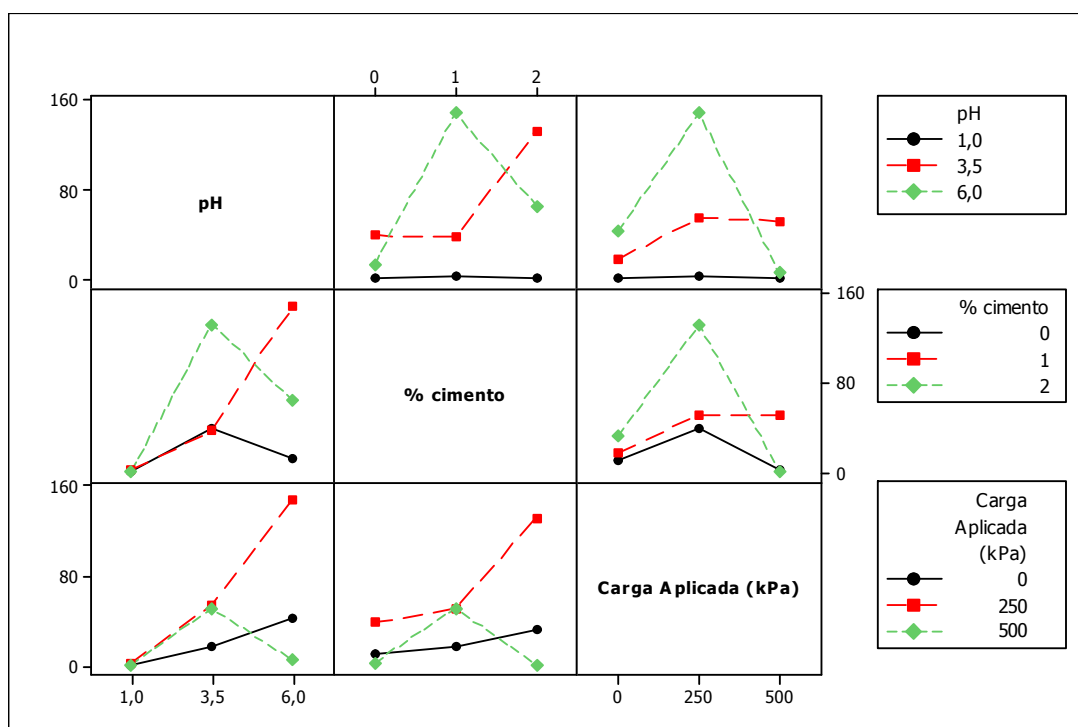


Figura 47: Matriz de interação para R_d (cádmio)

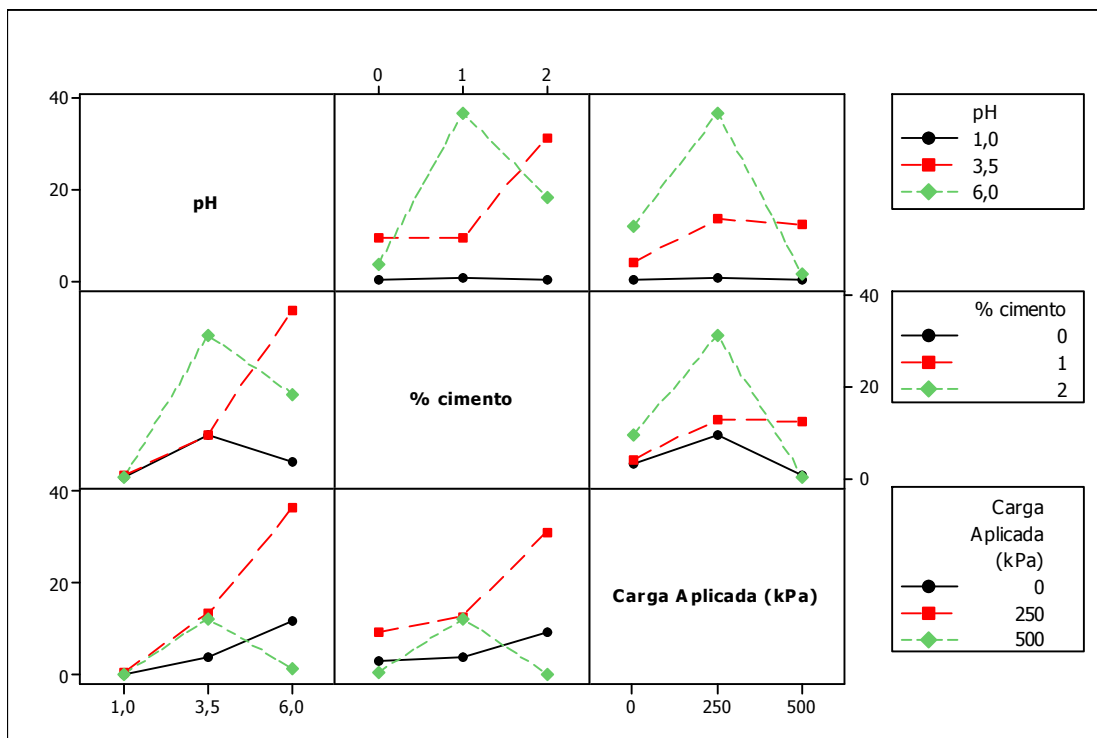


Figura 48: Matriz de interação para K_d (cm^3/g) (cádmio)

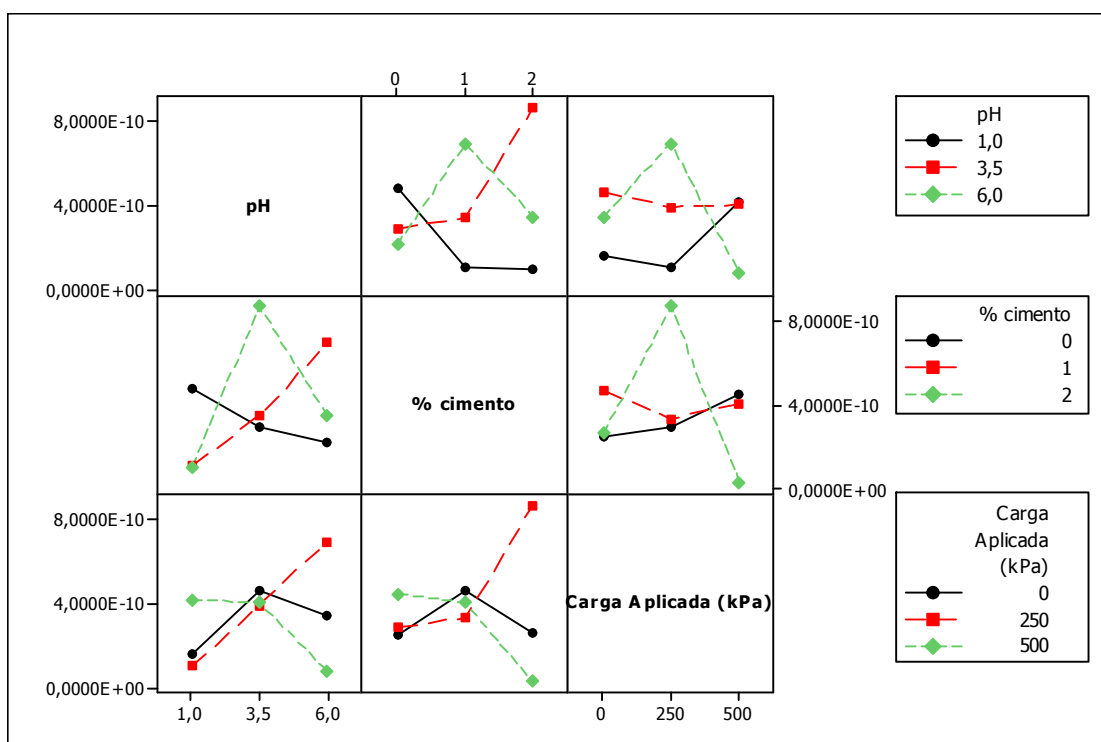


Figura 49: Matriz de interação para D^* (m^2/s) (cádmio)

Na tabela 14 apresenta-se o resumo da análise de variância realizada, a qual foi baseada no projeto experimental delineado. Nesta tabela são apresentados somente os valores P os efeitos (principais e interações) e variáveis de resposta avaliadas.

Tabela 14: Resultado da análise de variância para os ensaios de difusão com cádmio

Efeitos	K_d (cm ³ /g)	R_d	D^* (m ² /s)
		Valor P	
pH	0,01	0,02	0,62
% de cimento	0,05	0,06	0,91
carga aplicada	0,39	0,36	0,84
pH*pH	0,77	0,84	0,60
% de cimento*% de cimento	0,54	0,52	0,67
carga aplicada*carga aplicada	0,14	0,15	0,73
pH*% de cimento	0,11	0,13	0,34
pH*carga aplicada	0,50	0,46	0,51
% de cimento*carga aplicada	0,35	0,34	0,65

(*Equivalente à primeira camada do corpo de prova seccionado após ensaio.)

Os fatores pH e % de cimento apresentaram-se como significativos (valores $P \leq 0,05$), para a resposta K_d . Apesar de que para R_d foi verificado valor $P = 0,06$, também foi considerado a significância. Já para a resposta de D^* nenhum dos fatores de controle apresentou-se como significativo.

Na análise qualitativa dos efeitos principais (figuras 44 e 45), observa-se que, para as respostas R_d e K_d , os maiores valores ocorreram para 2% de cimento, pH 6 e 250 kPa de carga aplicada, indicando aparentemente que o incremento tanto do pH como do teor de cimento favorecem o incremento dos valores dos parâmetros. No caso da carga aplicada, considerando que o seu efeito não foi significativo, pode-se dizer que as oscilações observadas em R_d e K_d são fruto do erro experimental.

Com relação às matrizes de interação (figuras 47 e 48), para R_d e K_d , não fica claro se a mudança e disparidade do comportamento conjunto dos fatores pH, % de cimento e carga aplicada é fruto de alguma interação verdadeira ou do erro aleatório. Considerando a significância estatística, pode-se dizer que as disparidades observadas são fruto do erro experimental.

Já para D^* (figura 46), os maiores valores ocorreram para a combinação de 1% de cimento, pH 3,5 e 250 kPa de carga aplicada. Porém, em decorrência da não significância estatística, pode-se dizer que as oscilações observadas em D^* são fruto do erro aleatório.

Com relação às matrizes de interação (figura 49), para o D^* não fica evidente, a primeira vista, se o efeito conjunto dos fatores pH, % de cimento e carga aplicada é fruto de alguma interação verdadeira ou do erro aleatório. Considerando a significância estatística, pode-se dizer que as disparidades observadas são fruto do erro experimental.

Na tabela 15 visualiza-se a significância dos modelos de regressão ajustados a partir da análise de variância realizada. A tabela 16 apresenta os coeficientes obtidos para o modelo de regressão que apresentou significância de acordo com a tabela 15 e para os fatores que apresentaram significância de acordo com a tabela 14. Para o caso do cádmio, o modelo linear foi o que se apresentou mais significativo para R_d e K_d , refletindo os efeitos lineares e aditivos do pH e do teor de cimento sobre os parâmetros avaliados.

Na tabela 16 os coeficientes β apresentados fazem parte de uma equação genérica do tipo apresentado na equação 14. Nesta equação x_1 equivale ao fator pH e x_2 ao fator % de cimento. Os termos $x_1.x_2$ representam interações de segunda ordem e os termos x_1^2 , x_2^2 , representam os termos quadráticos. Vale ressaltar que, apesar da significância do modelo linear, os coeficientes de determinação R^2 da regressão linear foram muito baixos (0,32 a 0,35), o que possivelmente seja explicado pela presença de valores discrepantes ao modelo ajustado, os quais são fruto do erro aleatório. Na figura 50 está apresentado o gráfico de linhas de contorno para K_d e R_d construído a partir do ajuste dos modelos de regressão significativos apresentados na tabela 16. A análise gráfica reforça o comportamento discutido anteriormente.

Tabela 15: Significância dos modelos de regressão (cádmio)

Modelo de regressão	K_d (cm ³ /g)	R_d	D^* (m ² /s)
	Valor P		
Linear	0,057	0,075	0,961
Quadrático	0,472	0,494	0,892
Linear + interação	0,398	0,442	0,479

Tabela 16: Coeficientes obtidos para o modelo de regressão (cádmio)

y	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2
K_d	-7,5	3,41	5,76	-	0,35
R_d	-27,5	13,1	22,8	-	0,32
D^*	$3,51 \cdot 10^{-10}$	-	-	-	-

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + \beta_4 (x_1)^2 + \beta_5 (x_2)^2 \quad (14)$$

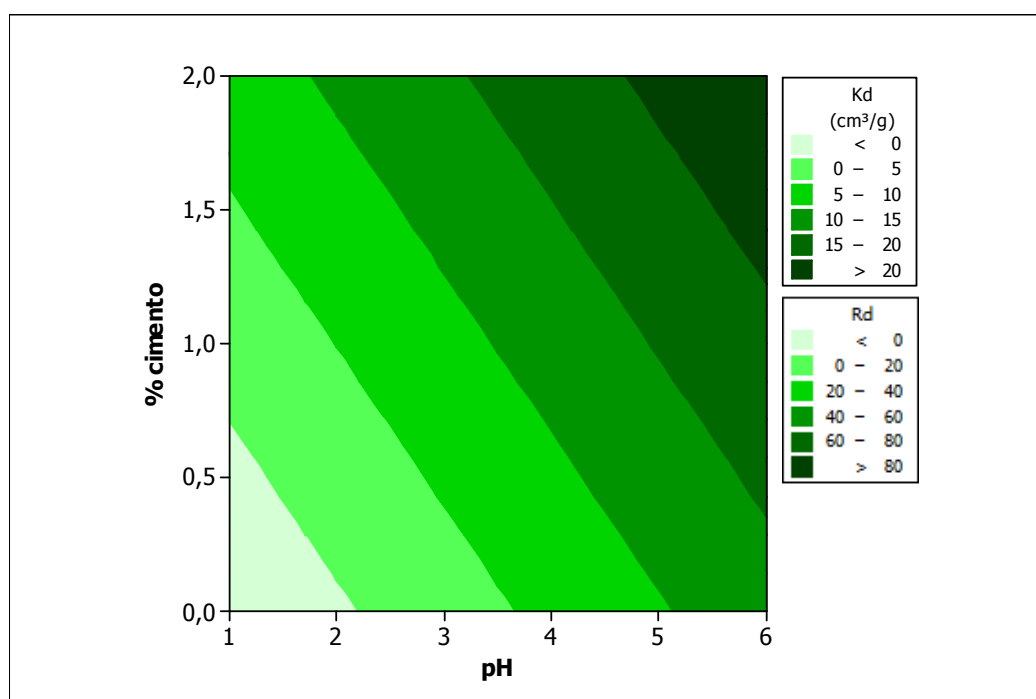


Figura 50: Linhas de contorno para o modelo de regressão linear de K_d e R_d (cádmio)

Na tabela 17 estão apresentados os valores médios dos parâmetros R_d e K_d obtidos para cádmio, considerando que a carga vertical não apresenta influência, conforme resultado da análise estatística. O valor médio encontrado para D^* , considerando que nenhum dos fatores apresentou influência foi de $3,51 \cdot 10^{-10}$ m²/s.

Tabela 17: Valores médios dos parâmetros R_d e K_d para o cádmio

% de Cimento	pH	R_d	K_d (cm ³ /g)
0	1	1,40	0,11
0	3,5	38,7	9,44
0	6	13,37	3,47
1	1	2,53	0,43
1	3,5	37,62	9,28
1	6	147,30	36,62
2	1	1,52	0,14
2	3,5	131,90	31,24
2	6	64,80	18,17

4.2.2.2.2 Chumbo

Na tabela 18 estão apresentados os parâmetros obtidos para o chumbo nos ensaios de difusão, para cada combinação % de cimento, carga aplicada e pH. Na figura 51 apresentam-se os ajustes realizados, a partir da modelagem analítica, para obtenção de D^* . Nos gráficos estão também apresentados os ajustes realizados a partir da modelagem numérica, utilizando os parâmetros obtidos na solução analítica. Na figura 52 é apresentado um exemplo da retroanálise realizada no software Geoslope[®], a partir do qual foram elaborados os gráficos de ajustes.

Tabela 18: Parâmetros para o chumbo a partir da solução analítica do ensaio de difusão

Teor de Cimento (%)	Carga Aplicada (kPa)	pH da Solução	Ordem Padrão	Concentração equilíbrio (mg/L)*	Adsorção (mg/kg)*	K_d (cm ³ /g)	R_d	D^* (m ² /s)
FASE I								
1	250	3,5	9	4,95	32,12	6,48	27,10	2,89.10 ⁻¹⁰
1	250	3,5	10	6,75	25,07	3,72	16,35	8,10.10 ⁻¹⁰
2	500	6	8	5,83	25,07	4,30	18,30	1,74.10 ⁻¹⁰
2	0	6	6	6,86	18,80	2,74	11,95	1,45.10 ⁻¹⁰
2	0	1	2	6,74	20,37	3,02	13,18	6,94.10 ⁻¹⁰
2	500	1	4	5,82	27,42	4,71	20,45	2,89.10 ⁻¹⁰
0	0	6	5	-	68,15	47,91	200,00	2,89.10 ⁻¹⁰
0	500	6	7	-	57,18	47,91	192,65	1,45.10 ⁻¹⁰
0	0	1	1	8,41	8,62	1,02	4,93	1,74.10 ⁻¹⁰
0	500	1	3	8,94	4,70	0,53	3,10	1,16.10 ⁻¹⁰
1	250	3,5	11	6,52	21,15	3,24	14,05	3,47.10 ⁻¹⁰
1	250	3,5	12	5,92	25,07	4,23	17,20	5,79.10 ⁻¹⁰
FASE II								
1	250	3,5	20	7,68	12,4	1,61	7,70	1,16.10 ⁻¹⁰
1	250	6	18	1,17	43,4	37,20	156,95	9,29.10 ⁻¹⁰
0	250	3,5	13		65,1	35,63	150,00	8,10.10 ⁻¹⁰
1	500	3,5	16		80,6	56,51	220,00	1,79.10 ⁻¹⁰
1	250	3,5	21	7,21	13,43	1,87	8,25	1,04.10 ⁻¹⁰
1	0	3,5	15	5,077	26,87	5,29	23,00	3,47.10 ⁻¹⁰
2	250	3,5	14	5,623	25,83	4,59	20,15	2,31.10 ⁻¹⁰
1	250	1	17	9,08	4,13	0,45	2,86	5,21.10 ⁻¹⁰
1	250	3,5	19	3,476	36,17	10,41	44,35	5,75.10 ⁻¹⁰

(*Equivalente à primeira camada do corpo de prova seccionado após ensaio. Utilizados para cálculo de K_d .)

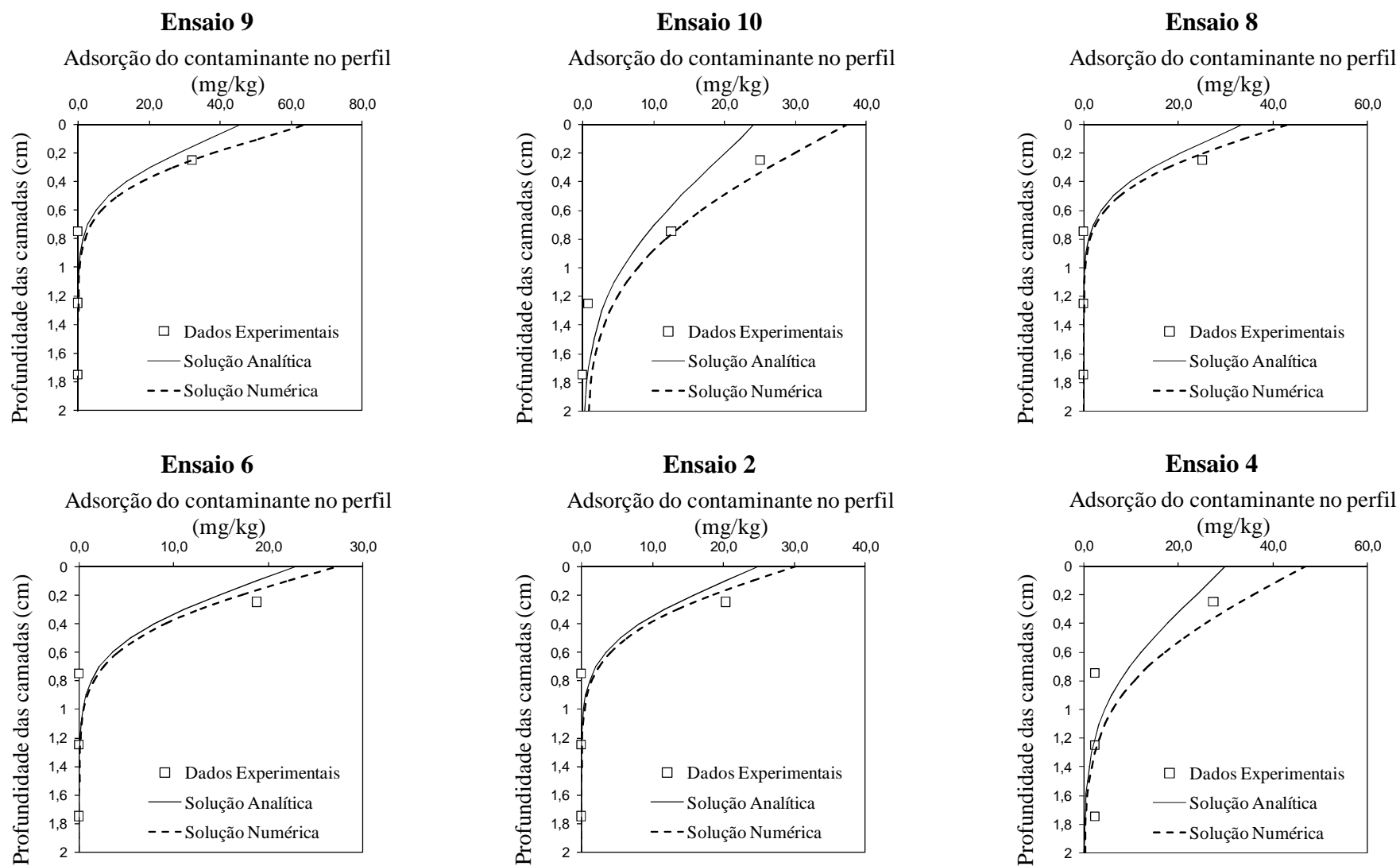


Figura 51: Ajustes por solução analítica e numérica para determinação de D^* do metal cádmio

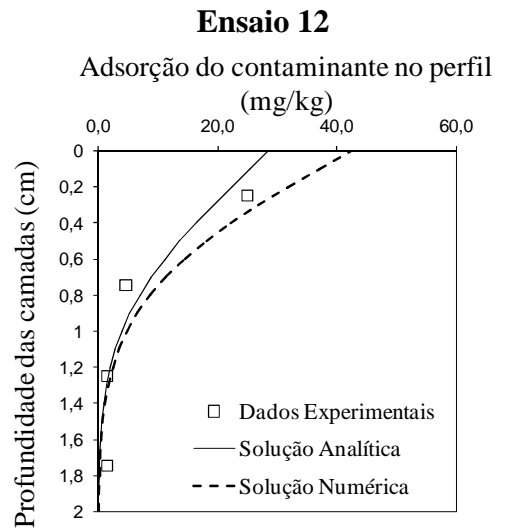
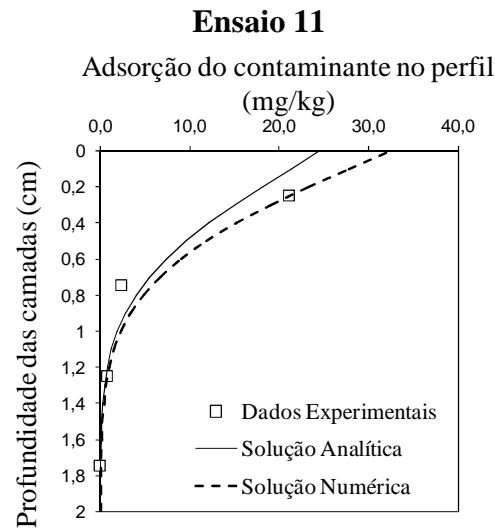
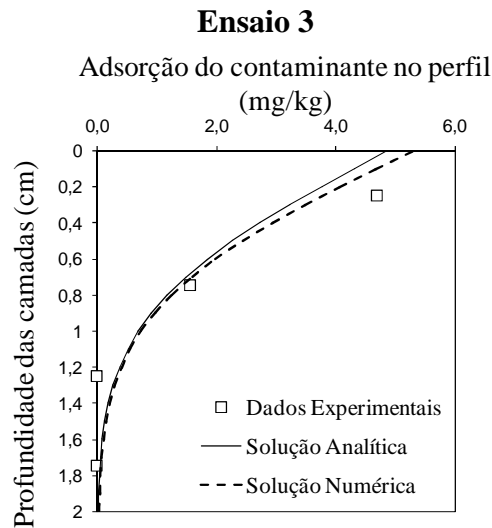
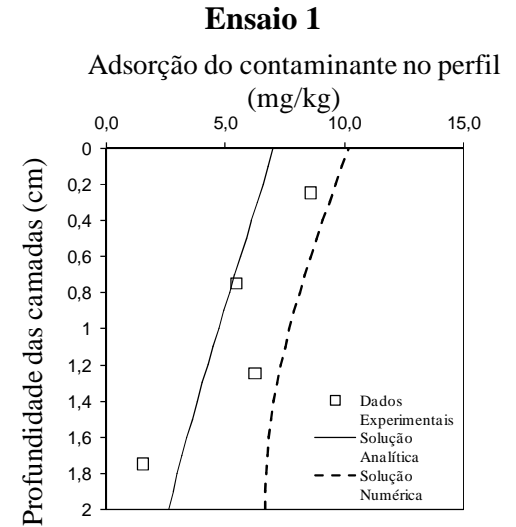
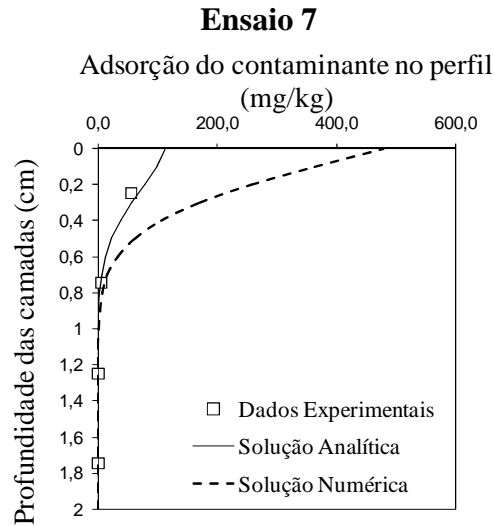
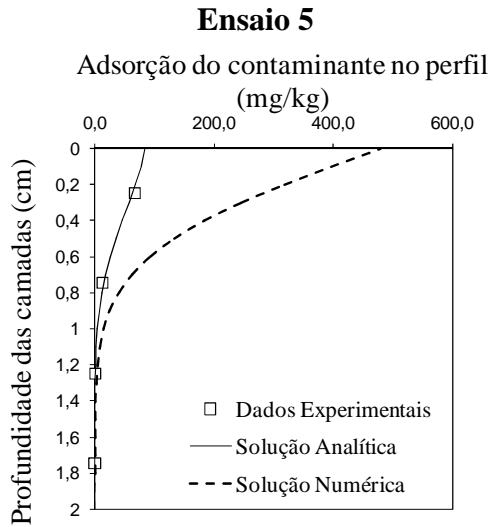


Figura 51: Continuação

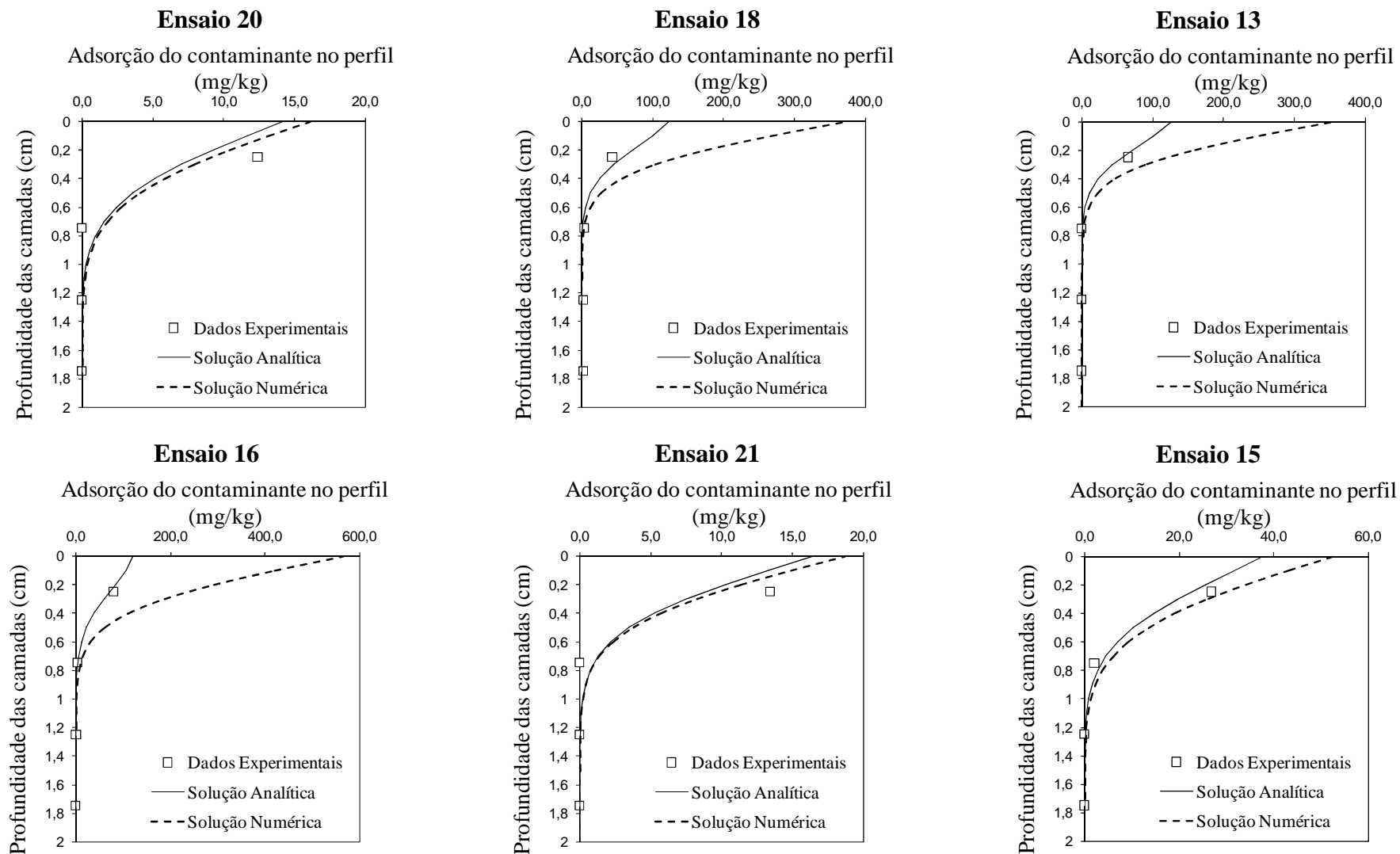


Figura 51: Continuação

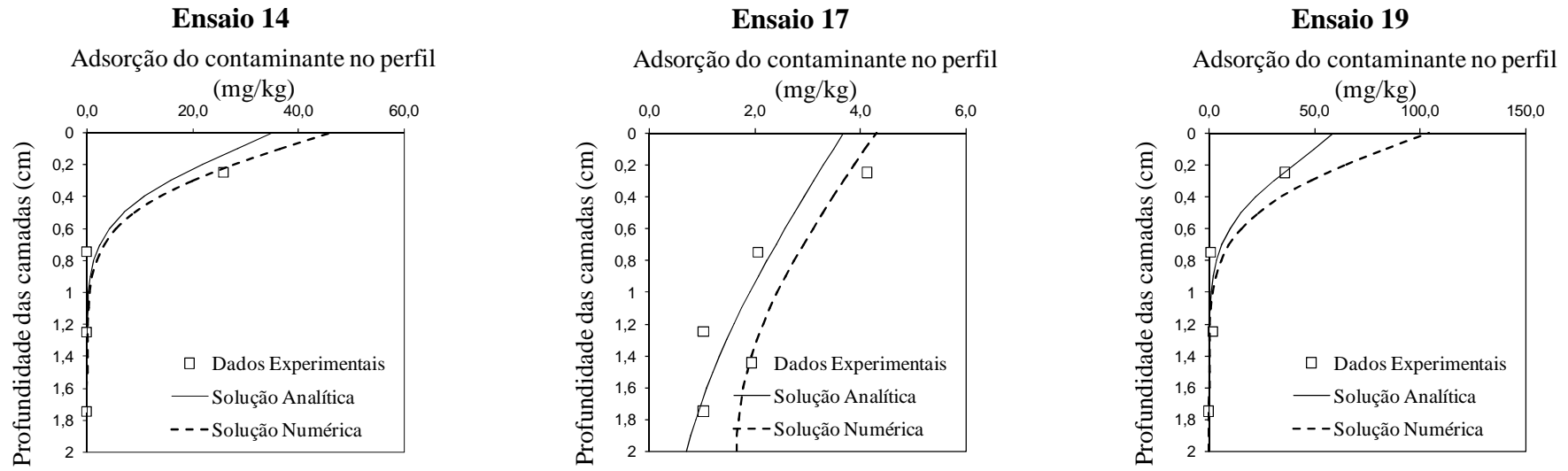


Figura 51: Continuação

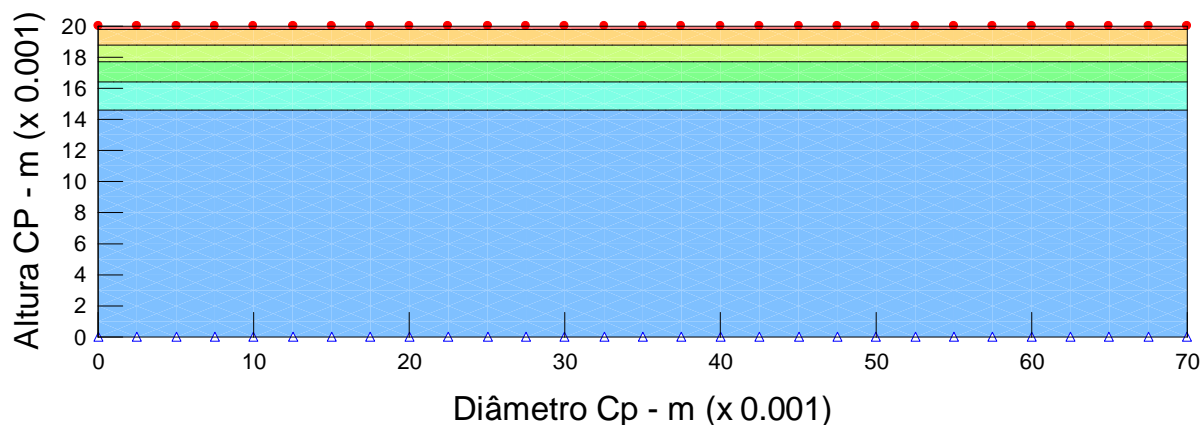


Figura 52: Exemplo de retroanálise para cálculo de parâmetro no Geoslope® (ensaio 19 – chumbo)

Nas figuras 53 a 55 apresentam-se os gráficos de efeitos principais que permitem uma avaliação qualitativa dos efeitos médios de cada fator de controle investigado (pH, % de cimento e carga aplicada) sobre as variáveis de resposta apresentadas na tabela 18 (K_d , R_d e D^*). Nas figuras 56 a 58 estão apresentados os gráficos de dois fatores (matrizes de interações), os quais permitem a avaliação qualitativa de eventuais interações de segunda ordem entre os fatores de controle.

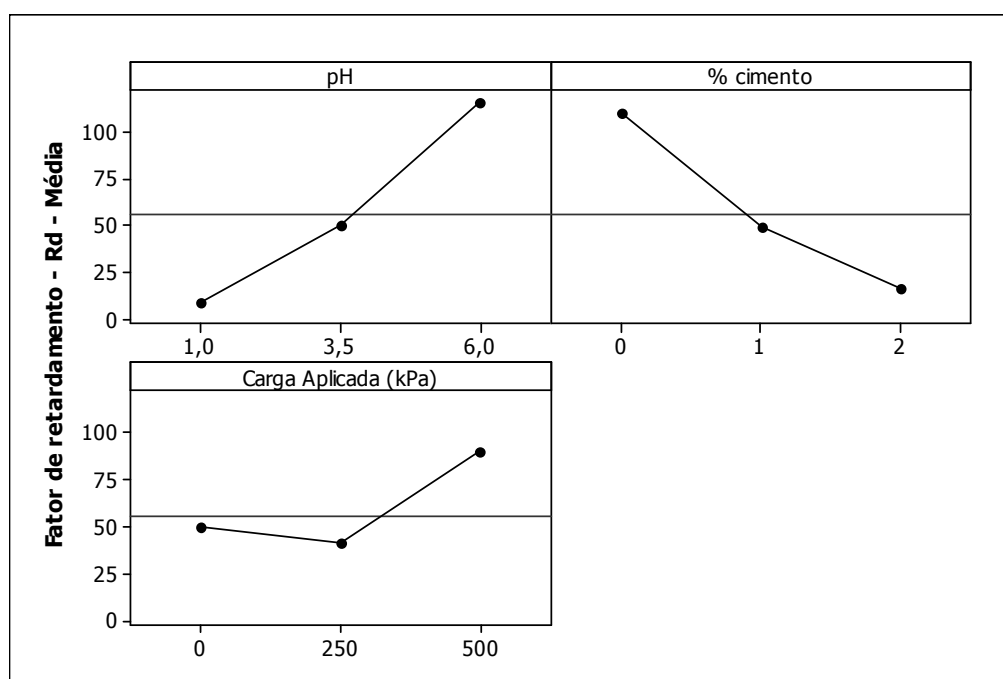
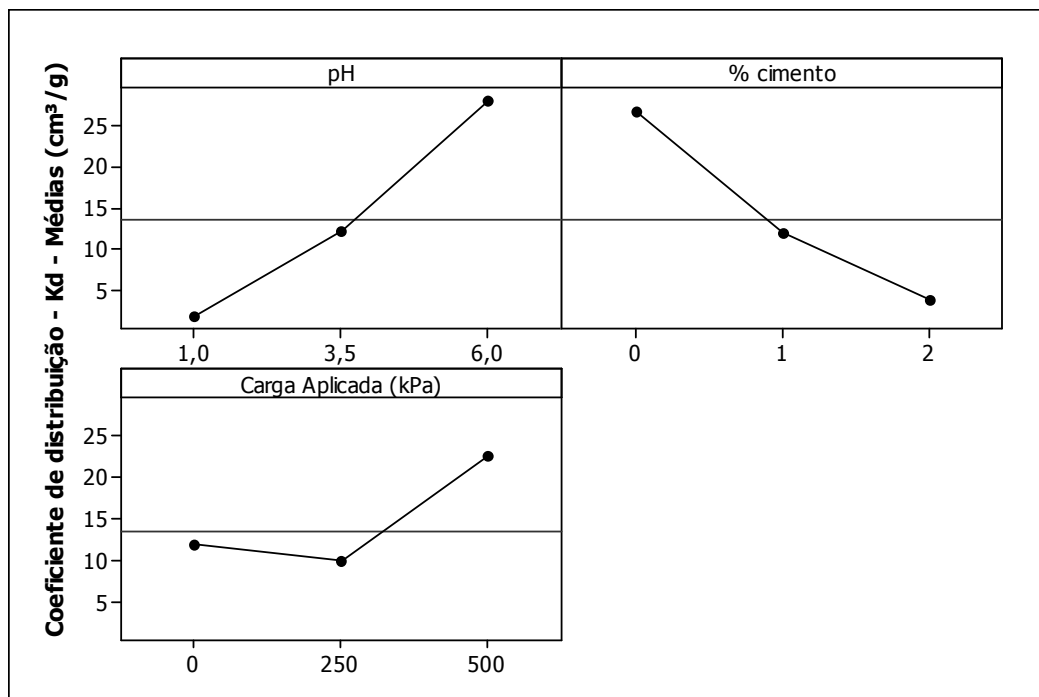
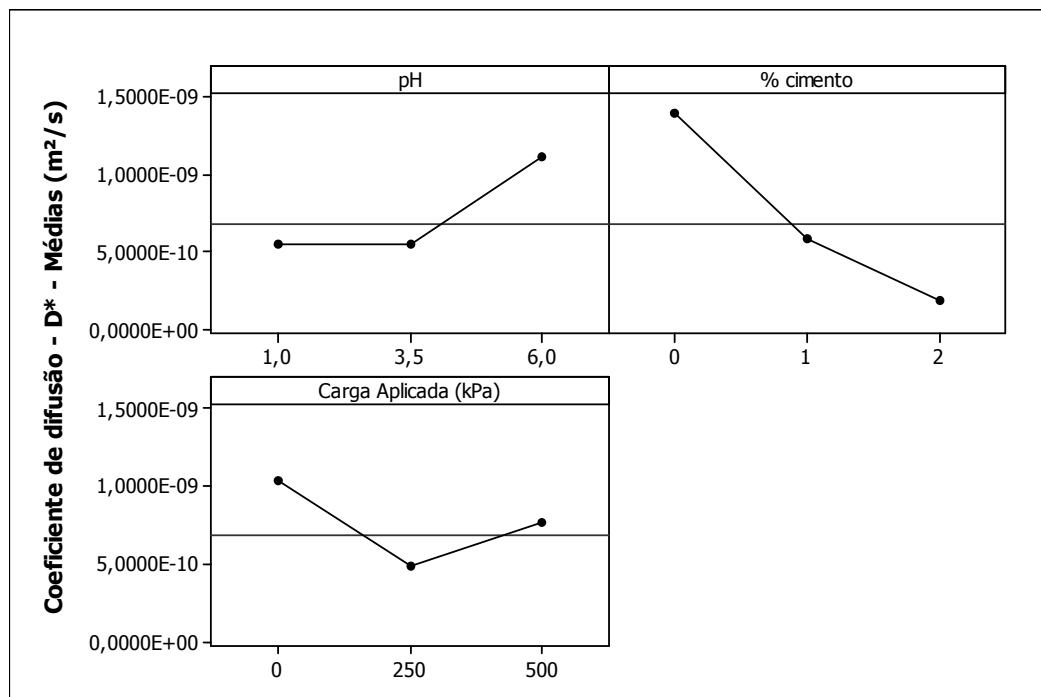


Figura 53: Gráficos de efeitos principais para R_d (chumbo)Figura 54: Gráficos de efeitos principais para K_d (chumbo)Figura 55: Gráfico de efeitos principais para D^* (chumbo)

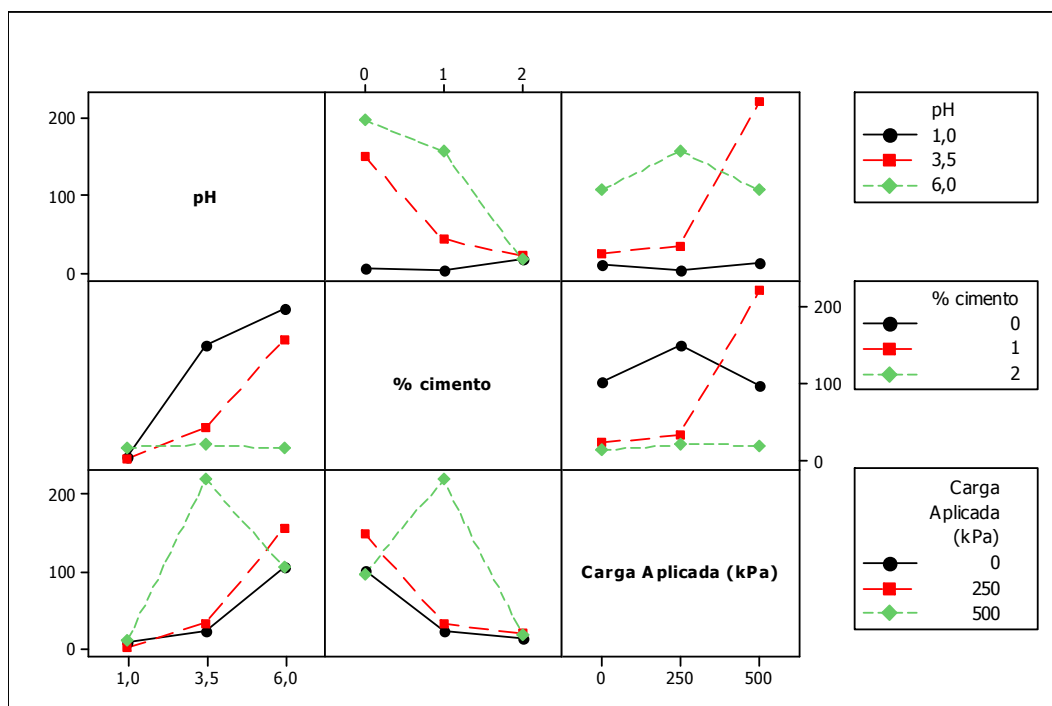


Figura 56: Matriz de interação para R_d (chumbo)

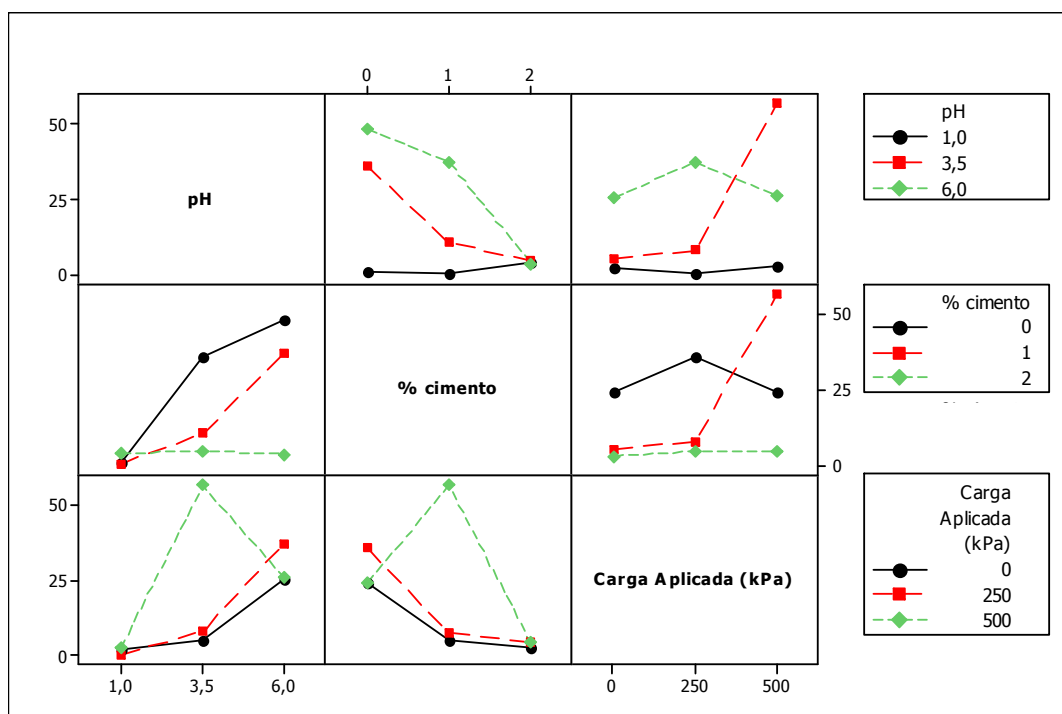


Figura 57: Matriz de interação para K_d (cm^3/g) (chumbo)

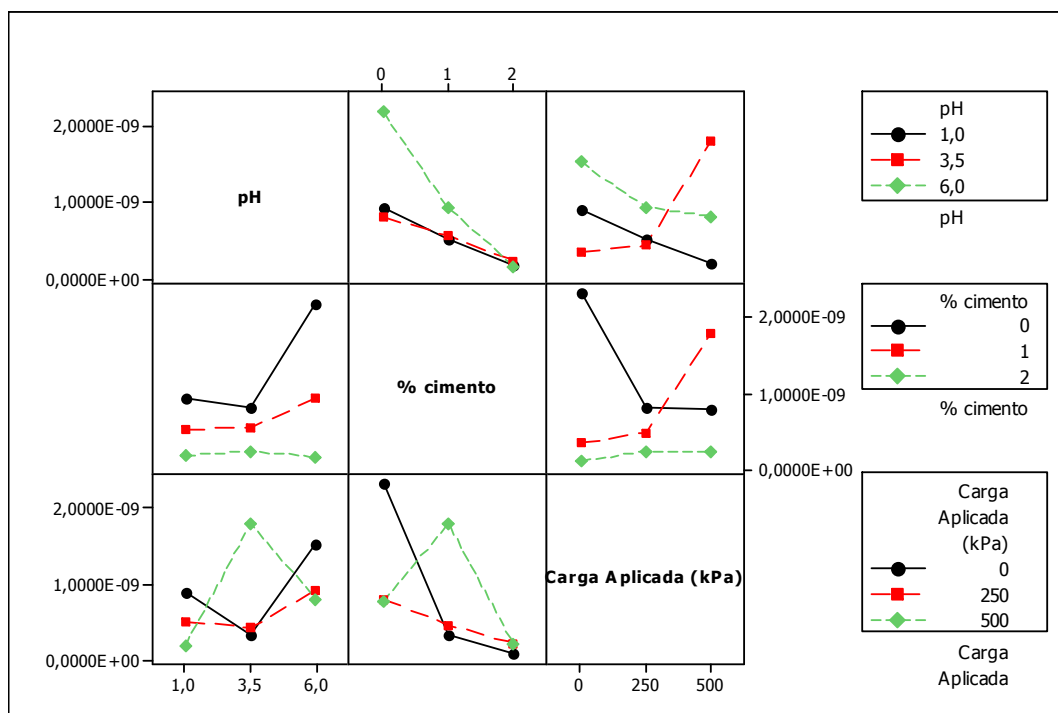


Figura 58: Matriz de interação para D^* (m^2/s) (chumbo)

Na tabela 19 apresenta-se o resumo da análise de variância realizada, a qual foi baseada no projeto experimental delineado. Nesta tabela são apresentados somente os valores P os efeitos (principais e interações) e variáveis de resposta avaliados.

Tabela 19: Resultado da análise de variância para os ensaios de difusão com chumbo

Efeitos	K_d (cm^3/g)	R_d	D^* (m^2/s)
	Valor P		
pH	0,01	0,01	0,10
% de cimento	0,03	0,02	0,003
carga aplicada	0,25	0,28	0,40
pH*pH	0,78	0,83	0,77
% de cimento*% de cimento	0,90	0,95	0,71
carga aplicada*carga aplicada	0,28	0,33	0,18
pH*% de cimento	0,04	0,03	0,10
pH*carga aplicada	0,99	0,97	0,99
% de cimento*carga aplicada	0,93	0,89	0,04

Os fatores pH e % de cimento, bem como a interação entre eles apresentaram-se como significativos (valores $p \leq 0,03$) para as respostas K_d e R_d . O efeito de interação entre os fatores provoca uma mudança na resposta quando há a atuação simultânea de ambos os fatores. Já para a resposta D^* , o fator % de cimento e a interação entre % de cimento e carga aplicada apresentaram-se como significativos ($p \leq 0,03$ e $p \leq 0,04$, respectivamente).

Na análise qualitativa dos efeitos principais (figuras 53 e 54), observa-se que, para as respostas R_d e K_d , os maiores valores ocorreram para 0% de cimento, pH 6 e 500 kPa de carga aplicada, indicando aparentemente que o incremento do pH e o decréscimo do teor de cimento favoreceram o incremento dos valores dos parâmetros. No caso da carga aplicada, considerando que o seu efeito não foi significativo, pode-se dizer que as oscilações observadas em R_d e K_d são fruto do erro aleatório.

Com relação às matrizes de interação (figuras 56 e 57), observa-se claramente o efeito da interação entre pH e % de cimento, pois o efeito do pH nos valores de R_d e K_d muda para os diferentes níveis do teor de cimento. Por exemplo, comparando os comportamentos para 1% e 2% de cimento, observa-se uma clara mudança nas inclinações das curvas de variação de R_d e K_d com o pH. Em outras palavras, quanto maior o teor de cimento, menor é a influência do pH na variação de K_d e R_d .

Já para D^* (figura 55), os maiores valores ocorreram para a combinação 0% de cimento, pH 6 e 0 kPa de carga aplicada, sendo observado o mesmo comportamento com relação ao teor de cimento que para R_d e K_d , ou seja, o decréscimo do teor de cimento favorece o incremento de D^* . No caso do pH e da carga aplicada, em decorrência da não significância estatística, pode-se dizer que as oscilações observadas em D^* são fruto do erro experimental.

Com relação à matriz de interação (figura 58), observou-se uma interação entre % de cimento e carga aplicada, de maneira mais pronunciada para os teores de 0% e 1% de cimento, com a inversão da inclinação das curvas de variação de D^* com a carga aplicada. No entanto, embora que a análise estatística tenha corroborado a significância desta interação, não foi observada qualquer variação do índice de vazios dos corpos de prova, possivelmente porque o nível de tensões aplicado foi inferior à tensão de pré-adensamento imposta pela compactação do solo. Além disso, tanto no monitoramento da solução contaminante como nos

ensaios de difusão com cádmio não se observou efeito significativo da carga aplicada ou de qualquer interação envolvendo este fator de controle. Nesse sentido, e na ausência de outras evidências, optou-se por desconsiderar a interação entre % de cimento e carga aplicada.

Na tabela 20 está apresentada análise de significância dos modelos de regressão ajustados a partir da análise de variância realizada. Na tabela 21 apresentam-se os coeficientes obtidos para os modelos de regressão que apresentaram maior significância de acordo com a tabela 20 e para os fatores que apresentaram significância de acordo com a tabela 19. Para o caso do chumbo, o modelo linear foi o que se apresentou mais significativo para R_d , K_d e D^* , apesar de que houve interação significativa entre pH e % de cimento, conforme apresentado na tabela 19 e discutido anteriormente. Possivelmente, a presença da interação tenha sido mascarada pelo modelo linear.

Na tabela 21, os coeficientes β fazem parte de uma equação genérica do tipo apresentado na equação 14. Nas figuras 59 e 60 estão apresentados o gráficos de linhas de contorno para K_d/R_d e o gráfico de ajuste linear para D^* , construídos a partir do ajuste dos modelos de regressão linear com interação apresentado na tabela 21, em virtude da significância da interação pH e % cimento observada. A análise gráfica reforça o comportamento discutido anteriormente.

Tabela 20: Significância dos modelos de regressão ajustados (chumbo)

Modelo de regressão	K_d (cm ³ /g)	R_d Valor P	D^* (m ² /s)
Linear	0,015	0,013	0,009
Quadrático	0,667	0,71	0,328
Linear + interação	0,190	0,175	0,083

Tabela 21: Coeficientes obtidos para o modelo de regressão (chumbo)

y	β_0	β_1	β_2	β_3	R^2
K_d	-10,00	9,96	5,25	-4,74	0,523
R_d	-40,35	40,81	21,23	-19,40	0,547
D^*	$1.29 \cdot 10^{-9}$	-	$6,10 \cdot 10^{-10}$	-	0,317

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + \beta_4 (x_1)^2 + \beta_5 (x_2)^2 \quad (14)$$

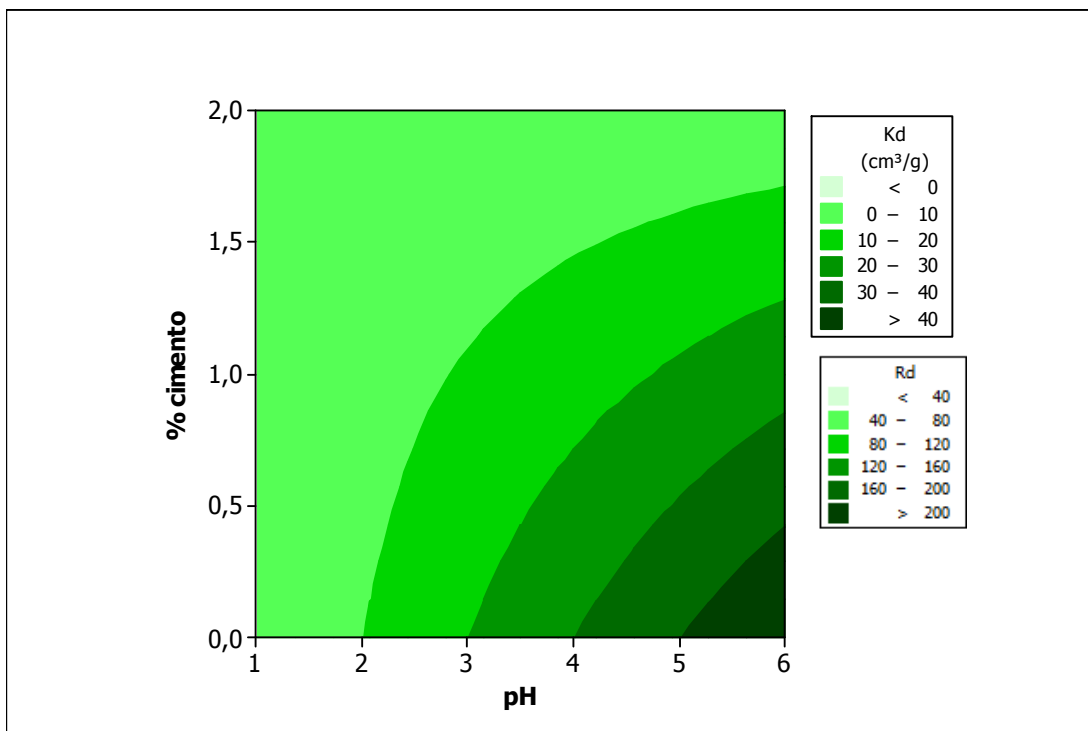


Figura 59: Linhas de contorno para o modelo de regressão linear com interações para K_d e R_d (chumbo)

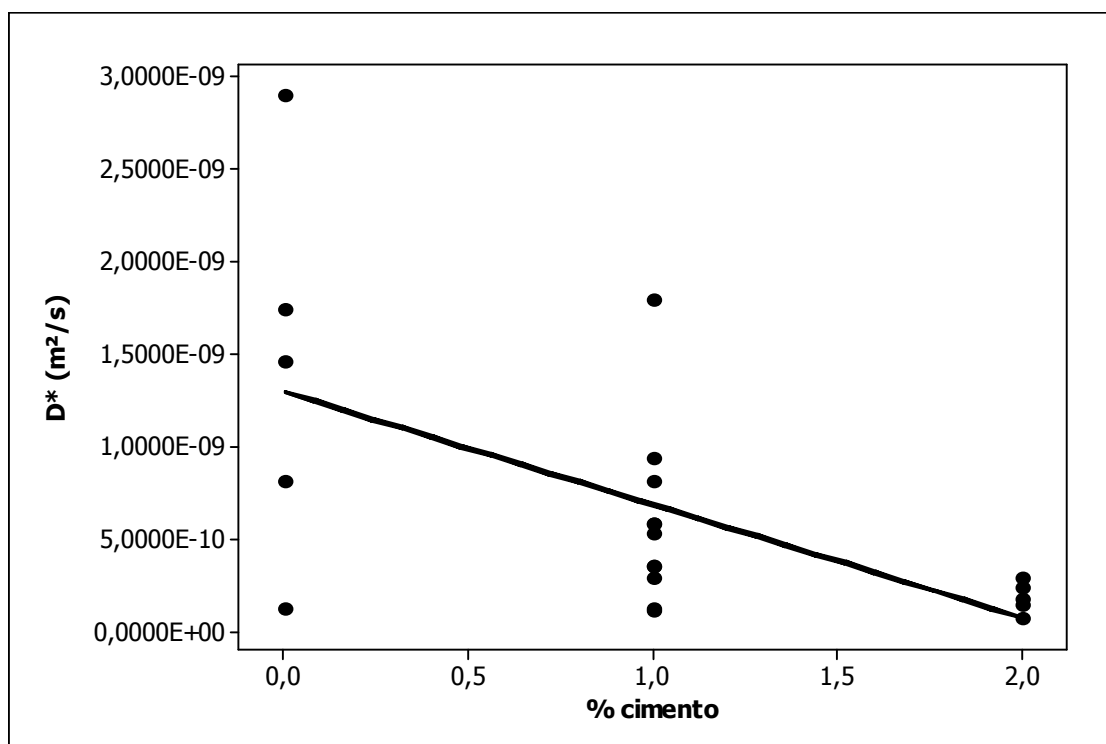


Figura 60: Modelo de regressão linear para D^* (chumbo)

Na tabela 22 estão apresentados os valores médios dos parâmetros R_d e K_d obtidos para chumbo, considerando que a carga vertical não apresenta influência. Para D^* foi apresentado o valor médio para cada porcentagem de cimento, considerando de pH e carga vertical não apresentaram influência.

Tabela 22: Valores médios dos parâmetros R_d , K_d e D^* para o chumbo

% de Cimento	pH	R_d	K_d (cm ³ /g)	D^* (m ² /s)
0	1	4,01	0,78	
0	3,5	150,00	35,63	1,30.10 ⁻⁹
0	6	196,33	47,91	
1	1	2,86	0,45	
1	3,5	42,00	10,37	6,67.10 ⁻¹⁰
1	6	156,95	37,20	
2	1	16,81	3,87	
2	3,5	20,15	4,59	1,90.10 ⁻¹⁰
2	6	15,13	3,52	

4.2.2.3 Comparação entre metais

Com relação ao comportamento observado para os valores de K_d , R_d e D^* nos ensaios com chumbo, pode-se explicar a existência de interação entre os fatores pH e % de cimento, em função de que a adição de cimento favorece a brusca elevação do pH, desencadeando reações de precipitação imediatas em solução. Essas reações acabam provocando a redução da disponibilidade de chumbo para os processos de adsorção e, portanto, a redução de K_d e R_d para altos valores de pH e % de cimento. Tal fato também explica o comportamento do D^* que, estatisticamente, sofreu redução com a elevação do teor de cimento, indicando que o chumbo precipitado torna-se indisponível para a difusão no solo. O comportamento evidenciado é corroborado pelo monitoramento da solução contaminante nos ensaios em que altos valores de pH e % de cimento acarretaram a queda da concentração inicial na solução para valores iguais a zero, resultado do aumento do pH para valores em torno de 7 a 8, conforme apresentando na figura 32. Além disso, os ensaios de batelada indicaram o mesmo comportamento para o chumbo, que resultou em concentrações nulas para valores de pH acima de 3,5, com adição de cimento.

No caso do cádmio, é provável que as reações de precipitação tenham ocorrido de forma menos pronunciada na faixa de pH estudada e que predominem somente para valores de pH mais elevados. O comportamento observado nos ensaios mostra que há aumento dos

valores de K_d e R_d com o incremento tanto de valores de pH como de teores de cimento. Esse comportamento é explicado pelo aumento da disponibilidade de cádmio para as reações de adsorção. O fato de D^* não ser influenciado estatisticamente pelo pH e pela % de cimento é explicado pela não ocorrência de reações de precipitações que tornem o metal indisponível para o processo difusivo. Em comparação com os ensaios de batelada, o mesmo comportamento foi evidenciado, pois não houve precipitação total em solução como para houve para o chumbo, para valores de pH e % de cimento elevados, o que novamente indica que o cádmio sofreu menos influência do processo de precipitação química. Em relação ao monitoramento da solução contaminante, em virtude das disparidades, não foi possível detectar grandes diferenças no comportamento entre cádmio e chumbo.

Também é importante mencionar que tanto para o cádmio como para o chumbo, nos ensaios realizados com pH 1, o incremento de K_d e R_d com o acréscimo do teor de cimento, foi pequeno. Isso permite concluir que o fator % de cimento tem contribuição secundária em relação ao fator pH, conforme observado nas análises estatísticas e corroborado pelo monitoramento do pH na solução contaminante, o qual mostrou-se praticamente constante ou com leve incremento durante os ensaios (figuras 28 e 32). Além disso, os ensaios de batelada revelaram pequenos incrementos em K_d e R_d para o pH igual a 1, ocorrendo apenas entre 0% e 1%. Esse comportamento é explicado porque a adição de cimento para este pH não foi capaz de elevar o pH e aumentar as reações de adsorção. Já para o pH 3,5, observou-se que a taxa de aumento de K_d e R_d com a % de cimento foi maior, porém, neste caso, conforme mostram as figuras 28 e 32, a elevação do pH não parece ser função do teor de cimento e sim do equilíbrio com o solo. Uma explicação plausível para isso é que, para tal nível de pH, as reações de adsorção no cimento são mais pronunciadas que para o pH 1.

Assim, pode-se dizer, de maneira geral, que o efeito do teor de cimento parece: (1) influenciar de forma menos pronunciada que o fator pH, as reações de adsorção, como ocorreu para o chumbo com pH 3,5 e para o cádmio de maneira geral; (2) resultar em um instantâneo e rápido aumento do pH, fazendo com que as reações de adsorção sejam prejudicadas pela precipitação química, como ocorreu para o chumbo com 2% de cimento e pH 6.

Em relação à carga aplicada não foi observado efeito sobre os parâmetros K_d , R_d e D^* , possivelmente porque as tensões aplicadas tenham sido inferiores à tensão de pré-

adensamento induzida pela compactação e, portanto, não houve consolidação e mobilização das deformações. Isso é corroborado pelos estudos de Lo et al. (2003) que estudaram o efeito das tensões sobre o transporte de cádmio em ensaio de coluna. Os autores observaram que as tensões afetaram o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), em decorrência da consolidação da amostra de solo com a percolação do contaminante, mas não afetaram o coeficiente de distribuição (K_d).

O comportamento observado em relação ao pH e ao teor de cimento é corroborado na literatura por vários autores. As reações de precipitação podem ocorrer tanto em solução como nas frações do solo. Segundo Yong et al. (1992) e Yong (2001), a precipitação no solo pode ocorrer em associações com carbonatos, óxidos e hidróxidos, o que é análogo à precipitação em solução. As figuras 61 e 62 apresentam a especiação de cádmio e chumbo, respectivamente nas frações do solo, de acordo com o pH, para o argilomineral Ilita (RAYMOND, 2000).

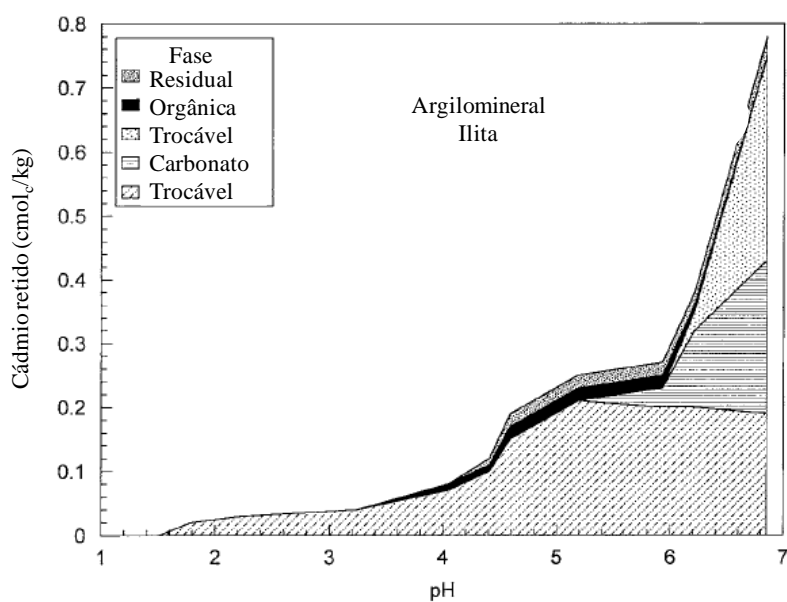


Figura 61: Especiação do cádmio para o argilomineral Ilita de acordo com o pH (Raymond, 2001)

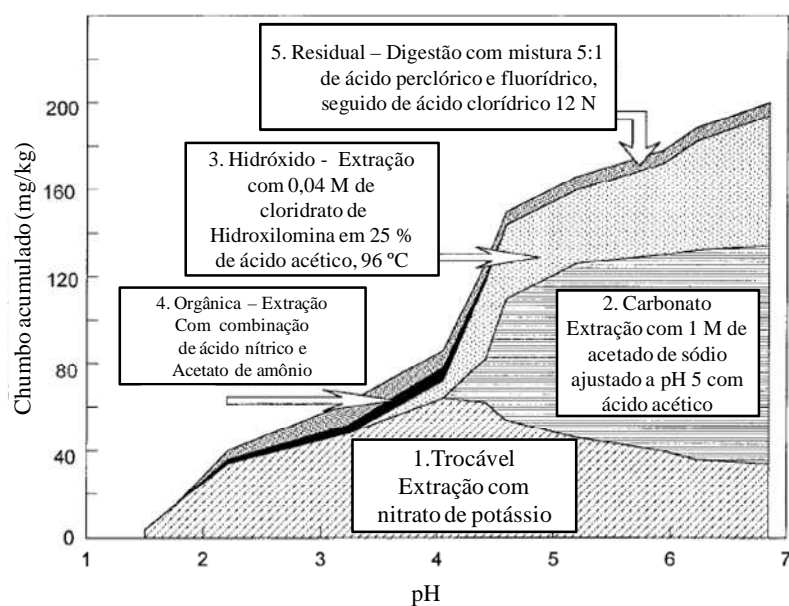


Figura 62: Especificação do chumbo para o argilomineral Iilita de acordo com o pH (Raymond, 2001)

Nas figuras 61 e 62, segundo Raymond (2001), para solos argilosos com predominância de ilita, o chumbo é retido na fração hidróxido a partir de pH 3,5 e na fração carbonato a partir de pH 4. Já para os mesmos solos, o cádmio é retido na fração hidróxido a partir de pH 6 e na fração carbonato, a partir de pH 5, ratificando a hipótese de ocorrência de reações de precipitação em valores de pH mais elevados. Segundo o mesmo autor, no caso de ambos os metais, a partir dos níveis de pH citados, ocorre a predominância de reações de precipitação sobre a fração disponível para troca iônica, orgânica e residual e em comparação aos dois metais, a associação às frações hidróxidos e carbonatos ocorrem em maior intensidade para o chumbo. Esse mesmo comportamento também foi verificado por Morera et al. (2001). No caso específico do chumbo, Yong et al. (2001) obtiveram a predominância na seguinte ordem de frações: Carbonatos > hidróxidos > trocável > orgânica > residual.

Como observado nos ensaios, a forte influência do pH no aumento de K_d e R_d , em consequência da retenção, é corroborada por diversos estudos na literatura, como Costa (2002), Meurer et al. (2006) e Jesus (2004). De maneira geral, há a constatação de que o incremento do pH pode favorecer a precipitação de metais, o aumento da troca iônica ou adsorção trocável e o aumento da adsorção específica. Segundo Wowk e Melo (2005), sob condições ácidas, a adsorção é mais significativa, em comparação com as reações de

solubilidade, precipitação e complexação, as quais têm mais influência na região neutra ou alcalina.

Segundo Meurer et al. (2006), o processo de adsorção pode ser influenciado pelo pH. Em solos com cargas elétricas dependentes do pH, como é caso do solo ensaiado, com argilomineral caulinita (1:1), a adsorção cresce com o aumento do pH, pois ocorre o aumento do nível de dissociação de hidroxila (OH⁻) nas extremidades e nas superfícies das partículas de minerais ou matéria orgânica, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas. Essa menção concorda com os resultados obtidos neste trabalho que evidenciaram aumento da adsorção, representada por K_d , com o incremento do pH. Nesses processos, de acordo com Yong (2001), há aumento da disponibilidade de grupos hidroxil (OH⁻) e quebra de ligações argilominerais, formando complexos de íons metálicos e precipitação com hidróxidos e sais insolúveis. De acordo com Adebowale et al. (2006), a explicação para o aumento da adsorção é que, com o incremento do pH, íons H⁺, cada vez em menor quantidade, competem em menor proporção com os íons metálicos.

Em relação aos valores dos parâmetros de transporte observa-se, de maneira geral, nas tabelas 17 e 22, que o metal chumbo possui valores de R_d e K_d com maior ordem de magnitude que o metal cádmio. Comparando ambos os metais, observa-se que o chumbo mostrou-se até 14 vezes maior, no caso de 0% de cimento e pH 6. Considerando o mínimo de reações de precipitação em solução e valores de R_d e K_d que refletem puramente reações de adsorção, para pH 1 e 0% de cimento, os valores para chumbo apresentaram-se cerca de 2,8 vezes maior. No caso de D^* os valores para o metal chumbo também se apresentaram maiores que para o metal cádmio, sendo que para 0% de cimento o valor de D^* se mostrou 3,7 vezes maior.

O comportamento em relação à D^* , comparando o chumbo ao cádmio, está de acordo com os valores do coeficiente de difusão molecular apresentados na tabela 1 (adaptada de Mitchell (2003) e Shackelford e Daniel (1991a)), os quais são correlacionados ao coeficiente de difusão efetiva. Pelo que se verifica na tabela, o valor para chumbo apresenta-se superior ao de cádmio.

O comportamento observado em relação aos metais nos ensaios de difusão, para os parâmetros R_d e K_d refletem a mobilidade dos mesmos no solo. Neste caso, chumbo

apresentou menor mobilidade do que cádmio. O mesmo comportamento foi observado nos ensaios de batelada.

Em relação à mobilidade em solos, Costa et al. (2007) calculou o fator mobilidade para os metais chumbo e cádmio. Tal fator corresponde ao potencial dos metais serem partidos ou não na fase sólida, sendo que valores altos representam baixa capacidade de retenção. Para um Latossolo Vermelho distrófico típico, o qual se assemelha ao estudado neste trabalho, o autor obteve fatores mobilidade para cádmio de 30% e para chumbo de 0% – 5%, corroborando também os resultados obtidos neste trabalho.

Guilherme et al. (2002) também salienta que o cádmio possui maior mobilidade que o chumbo. Além disso, na série de preferência de adsorção apresentada por Costa (2002) e Young et al. (1992), o cádmio é considerado o de menor adsorção e o chumbo o de maior potencial de adsorção, novamente concordando com os resultados obtidos neste trabalho.

Segundo Drever (1997 apud SHARMA e REDDY, 2004) (ver figura 6), o chumbo sofre maior adsorção do que o cádmio para um mesmo pH e o aumento de sua retenção é marcante com o aumento do pH, conforme verificado nesta pesquisa.

Alguns estudos na literatura também concordam com o enunciado acima. Nascentes (2006), em estudo da mobilidade de seis metais pesados (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) durante percolação de uma solução contaminante multiespécies, em um solo residual compactado, concluiu que a sequência de mobilidade foi: $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+}$, demonstrando que o cádmio apresenta maior mobilidade que o chumbo, o qual foi classificado como de menor mobilidade entre todos.

Analisando a magnitude dos parâmetros de transporte K_d e R_d em relação ao pH, comportamentos semelhantes foram obtidos na literatura. Pierangeli et al. (2005), em seus estudos, concluíram que a elevação do pH aumentou a adsorção de cádmio, seguindo uma tendência exponencial. Os autores evidenciaram um incremento na adsorção de 30% quando o pH se elevou de 4,5 a 6,5. Considerando somente o teor de 0% de cimento, a adsorção observada pelos autores foi inferior, para as faixas de pH 1 a 3,5, àquela observada neste estudo, em que os parâmetros se elevaram cerca de 30 vezes para ambos os metais. Já para a faixa de pH de 3,5 a 6, a adsorção foi maior que neste estudo, no qual foi observado cerca de

1% de aumento para chumbo, enquanto que para o cádmio não pôde-se concluir em virtude do efeito de precipitação.

Ainda com relação à magnitude dos parâmetros K_d e R_d , Lee et al. (1998) estudaram a adsorção do chumbo em solos e a influência pelo pH, através de ensaios de batelada. Foram estudados 15 solos. Para pH 3, os valores de K_d observados variaram de 10,8 cm³/g a 63,9 cm³/g e para pH 5, de 51,2 cm³/g a 797,9 cm³/g. Considerando pH 3,5 e 0% de cimento, os valores ficaram abaixo dos obtidos neste estudo. Já para pH 6 e 0% de cimento, os valores obtidos encontram-se próximos ao extremo inferior da faixa obtida pelos autores. Os autores conseguiram traçar um modelo linear de $\log K_d$ em função do pH. Para as faixas de pH estudadas de 3 a 8,5, o modelo descreve um incremento de K_d com o aumento do pH, caracterizando um aumento na adsorção. Porém, este modelo é diferente do obtido nessa pesquisa, que se apresentou linear para K_d .

Em relação ao coeficiente de difusão efetiva (D^*), os valores obtidos para o cádmio neste trabalho são inferiores aos obtidos por Azevedo et al. (2005) em estudo com Latossolo de horizonte B compactado. Os autores obtiveram o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_h), o qual correspondeu à D^* pelas baixas velocidades de fluxo. Os valores de D_h obtidos pelo autor variaram de $2,13 \cdot 10^{-8}$ m²/s a $3,07 \cdot 10^{-8}$ m²/s. Já Floss (2008), em estudo do transporte de cádmio em um Latossolo de Passo Fundo – RS, semelhante ao ensaiado neste estudo, observou um valor de D^* de $7 \cdot 10^{-10}$ m²/s, maior do que o obtido nesta pesquisa (de $3,51 \cdot 10^{-10}$ m²/s), porém mais próximo.

No caso da adição de cimento, estudos de Knop (2007) sobre o comportamento de *liners* de solo de arenito botucatu com e sem cimentação submetidos à percolação ácida e à carregamento estático, evidenciaram incrementos nos parâmetros R_d e K_d com o teor de cimentação. Os autores calcularam R_d e K_d para a migração de ácido sulfúrico pelo *liner*. Os parâmetros sofreram aumento com a adição de 1% e 2% de cimento. Os valores de R_d tiveram incremento de 1,13 a 7,04 e os valores de K_d de 0,01 cm³/g a 0,75 cm³/g, demonstrando concordância com o que aconteceu com o cádmio nesta pesquisa e com o chumbo para pH 1. No entanto, os valores obtidos pelo autor e o comportamento diferiram em decorrência de ser outro tipo de contaminante e do forte grau de acidificação da solução. O que é importante mencionar, no entanto, é que o efeito da cimentação propiciou o aumento dos parâmetros, corroborando a contribuição do cimento evidenciada nesta pesquisa.

Um estudo semelhante foi conduzido por Jesus et al. (2007) que determinaram os parâmetros de transporte de diversos metais em um solo residual compactado com adição de cal, a partir de ensaios de difusão. Os autores concluíram que a adição de cal aumentou o pH da mistura e propiciou a retenção de metais por precipitação. O coeficiente de difusão molecular para o metal Cd foi de $1,7 \cdot 10^{-10}$ m²/s, muito próximo do valor obtido nesta pesquisa.

Outro estudo foi conduzido por Gabas (2005) que avaliou a capacidade de retenção de cádmio e chumbo em um solo laterítico compactado, simulando um *liner* de fundo de um aterro de resíduos, através de ensaio de difusão. Os ensaios foram executados com três faixas de pH: 3,0; 5,5 e 8,0. Os parâmetros de transporte obtidos para os ensaios de difusão foram: D^* igual a $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s, para cádmio e chumbo; R_d para o cádmio de 342 a 1025; R_d para o chumbo de 1708 a 6827. O autor concluiu que o chumbo é mais retido que o cádmio e que o pH 3,0 representou a maior retenção para os metais e a condição de maior difusão. Para os pH 5,5 e 8,0 observou-se a precipitação dos metais em solução, o que dificultou a adsorção no solo. Pode-se dizer que o comportamento desta pesquisa foi semelhante com relação à retenção dos metais, que foi maior para o chumbo, e com relação ao desenvolvimento de reações de precipitação que ocorreram para pH mais elevados, dificultando a adsorção. Em relação à magnitude dos parâmetros, pode-se observar valores de R_d muito maiores, o que pode ser atribuído ao efeito da precipitação química discutido anteriormente. Nesse sentido, os valores se assemelharam à ordem de magnitude obtida nos ensaios de batelada, os quais não suprimiram o efeito da precipitação. Em relação à D^* , pode-se dizer que o valor ficou próximo para o cádmio e inferior ao obtido para o chumbo, com 0% cimento.

Chalermyanont et al. (2009) avaliaram o potencial de uso de solos argilosos lateríticos como *liners* de aterros de resíduos para retenção de metais. Foram realizados ensaios de condutividade hidráulica, de batelada e de coluna e foram determinados os parâmetros de transporte D^* e R_d . Os valores de R_d variaram para o chumbo de 50 a 53 e para o cádmio de 10 a 14. Os valores do D^* para o chumbo foram de $1,0-2,0 \cdot 10^{-9}$ m²/s. Já para o cádmio, D^* foi de $6,6-7,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Pela análise dos parâmetros, o chumbo apresentou alta retenção e muito maior que o cádmio, que foi mais móvel. Em comparação com este estudo, os solos lateríticos são semelhantes aos Latossolo. Pode-se dizer que os valores obtidos nesta pesquisa para pH 3,5 e 6, foram superiores ao obtidos por Chalermyanont et al. (2009) que não mencionaram o pH estudado. No entanto, o que é interessante observar é que novamente se corrobora a

Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio

sequência de mobilidade, demonstrando a maior retenção do chumbo do quando comparado ao cádmio. Com relação à D^* , o chumbo apresentou maior valor do que o cádmio, o que também concorda com o obtido nesta pesquisa.

Kugler et al. (2002) estudaram a retenção de poluentes inorgânicos em um solo argiloso caolinítico utilizado como *liner* de um aterro de resíduos, localizado na Áustria. Ensaio de difusão, ensaios de batelada e extrações sequenciais foram realizados com o solo do local para calcular os parâmetros de transporte e determinar a capacidade de retenção. O coeficiente de difusão molecular (D^*) obtido para o chumbo foi de $1,2 \cdot 10^{-11}$ m²/s, inferior ao obtido nesta pesquisa. A análise da mobilidade no solo do local determinou que este apresentou retenção de metais eficiente, porém longe de atingir o seu limite, e que o metal chumbo possui maior potencial de retenção do que o cádmio, novamente concordando com o resultado observado neste trabalho.

Roehl e Czurda (1998) estudaram a difusão e a especiação dos metais cádmio e chumbo em *liners* argilosos. Os autores realizaram ensaios de difusão para calcular os parâmetros de transporte D^* e R_d . O D^* médio para o cádmio foi $2,2 \cdot 10^{-10}$ m²/s e para o chumbo foi $2,34 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Para o cádmio, o valor foi muito próximo ao obtido neste trabalho ($3,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s). O R_d médio para o cádmio foi de 38 e para o chumbo foi de 438. Pela análise dos parâmetros, os autores concluíram que o cádmio apresenta maior mobilidade que o chumbo, o que ratifica o que foi obtido neste estudo, mas não permite uma comparação mais direta em função de que os autores não mencionaram os valores de pH utilizados.

Wu e Li (1998) estudaram a migração de metais em uma mistura areia/bentonita para ser aplicada em uma barreira de fundo de um aterro. Modelagens numéricas foram conduzidas usando condições reativas para estudar a migração de quatro metais: Cd, Pb, Cu e Zn, sob vários pH. Os resultados mostraram, simulando um lixivado contendo os metais em condições neutras, seguinte sequência de mobilidade: Cu > Zn > Pb > Cd. Sob condições ácidas (pH próximo de 4), a sequência de mobilidade foi Cd > Zn > Cu > Pb. Os autores verificaram que o pH teve forte relevância na mobilidade do cádmio e do chumbo. Este estudo também está em consonância com o que foi obtido nesta pesquisa, isto é, para condições ácidas, o cádmio apresenta maior mobilidade que o chumbo e, em condições neutras, o comportamento inverso ocorre, possivelmente porque as reações de precipitação mascararam as reações de adsorção. Isso também aconteceu para os valores de pH de 3,5 e 6, e para 2% de cimento.

As tabelas 23 e 24 apresentam os valores do coeficiente de difusão efetiva aparente (D_A^*) e do fator tortuosidade efetiva (τ_a) obtidos para os metais chumbo e cádmio, respectivamente. Segundo Shackelford (1991), o coeficiente D_A^* é determinado a partir da equação 15. O fator tortuosidade efetiva (τ_a), segundo Shackelford e Daniel (1991a), é obtido em função da equação 16. Conforme a equação 2, neste fator tortuosidade efetiva (τ_a) estão embutidos o fator tortuosidade real, o fator mobilidade, o fator de exclusão e a umidade volumétrica. Para determinação de ambos os parâmetros considerou-se os valores significativos para as combinações ensaiadas, definidos a partir da análise estatística. O D^* utilizado em alguns casos representou a média geral de todas as combinações, uma vez que os fatores de controle não apresentaram influência sobre este parâmetro.

Tabela 23: Valores de D_A^* e τ para o chumbo

% de Cimento	pH	R_d	D^* (m ² /s)	D_A^* (m ² /s)	D_0 (m ² /s)	τ_a
0	1	4,01		$3,24 \cdot 10^{-10}$		
0	3,5	150,00	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$8,67 \cdot 10^{-12}$		1,40
0	6	196,33		$6,62 \cdot 10^{-12}$		
1	1	2,86		$2,33 \cdot 10^{-10}$		
1	3,5	42,00	$6,67 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-11}$	$9,25 \cdot 10^{-10}$	0,72
1	6	156,95		$4,25 \cdot 10^{-12}$		
2	1	16,81		$1,13 \cdot 10^{-11}$		
2	3,5	20,15	$1,90 \cdot 10^{-10}$	$9,42 \cdot 10^{-12}$		0,20
2	6	15,13		$1,26 \cdot 10^{-11}$		

Tabela 24: Valores de D_A^* e τ para o cádmio

% de Cimento	pH	R_d	D^* (m ² /s)	D_A^* (m ² /s)	D_0 (m ² /s)	τ_a
0	1	1,40		$2,51 \cdot 10^{-10}$		
0	3,5	38,7		$9,07 \cdot 10^{-12}$		
0	6	13,37		$2,63 \cdot 10^{-11}$		
1	1	2,53		$1,39 \cdot 10^{-10}$		
1	3,5	37,62	$3,51 \cdot 10^{-10}$	$9,33 \cdot 10^{-12}$	$7,17 \cdot 10^{-10}$	0,48
1	6	147,30		$2,38 \cdot 10^{-12}$		
2	1	1,52		$2,31 \cdot 10^{-10}$		
2	3,5	131,90		$2,66 \cdot 10^{-12}$		
2	6	64,80		$5,42 \cdot 10^{-12}$		

$$D_A^* = \frac{D^*}{R_d} \quad (15) \quad \tau_a = \frac{D^*}{D_0} \quad (16)$$

Conforme apresentado nas tabelas 23 e 24, pode-se perceber que os valores do coeficiente de difusão efetiva aparente (D_A^*) seguem a mesma lógica de R_d , porém inversa e expressam, dessa maneira, a mobilidade do metal perante a combinação de ensaios realizada. Existe redução do valor com o aumento da retenção em decorrência da redução da mobilidade. Isso concorda com o que menciona Shackelford (1991), que D_A^* é função das características de sorção do solo. Valores obtidos por Roehl e Czurda (1998) em barreiras de solos argilosos de aterro na Alemanha variaram de $4,9 \cdot 10^{-10}$ a $6,7 \cdot 10^{-10}$ m²/s para o cádmio e $3,6$ a $7,4 \cdot 10^{-11}$ m²/s para o chumbo. Os valores apresentados nesse trabalho se mostraram inferiores, possivelmente porque a mobilidade desses metais no solo e nas condições de estudo foi menor. Mas cabe salientar que comparando as combinações com 0% de cimento para ambos os metais, de maneira geral, o metal cádmio apresentou valores maiores de D_A^* indicando, da mesma maneira que a apresentada por Roehl e Czurda (1998), a maior mobilidade.

Nas tabelas 23 e 24, os valores do fator tortuosidade (τ_a) foram calculados para os três teores de cimento, para o metal chumbo, os quais apresentaram efeito significativo sobre os valores de D^* . No caso do cádmio, foi calculado um único valor por não ter existido efeitos das combinações ensaiadas sobre os valores de D^* . Observou-se que, de maneira geral, o fator tortuosidade (τ_a) expressou a mobilidade do metal. Para o caso do metal chumbo, fica claro o aumento de τ_a com a redução da % de cimento. Isso está de acordo com o mencionado por Shackelford e Daniel (1991a) que explica que o fator tortuosidade efetiva é função do fator mobilidade. Os valores calculados estão fora das faixas de variação sugeridas por Shackelford e Daniel (1991b), 0,24 a 0,53 para solos caoliníticos, e Sharma e Reddy (2004), 0,05 a 0,5. Isso pode ser explicado pela variação da mobilidade observada para as distintas faixas de pH e % de cimento ensaiadas.

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Na seqüência estão apresentadas as conclusões acerca do comportamento hidráulico e reativo da mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos industriais e de mineração.

5.1.1 Comportamento hidráulico

- a) A mistura solo-cimento estudada apresentou baixo coeficiente de condutividade hidráulica, se enquadrando na faixa proposta para barreiras compactadas ($< 10^{-9}$ m/s);
- b) A adição de cimento mostrou-se favorável à redução da condutividade hidráulica, porém não se observou variação significativa entre os teores de 1% e 2% de cimento adicionado à mistura;
- c) A percolação por solução ácida em uma mistura com 2% de cimento não causou aumento significativo da condutividade hidráulica, indicando inclusive redução ao longo do tempo.

5.1.2 Comportamento reativo

5.1.2.1 Monitoramento da solução contaminante

- a) O monitoramento da solução contaminante permitiu inferir que para valores mais altos de pH (3,5 e 6) houve maior redução da concentração ao longo dos ensaios, indicando maior adsorção e/ou precipitação e redução da disponibilidade do metal para o processo difusivo;
- b) No caso do pH 1, a concentração da solução permaneceu aproximadamente constante, indicando a não ocorrência de precipitação e baixa adsorção do contaminante pelo solo;

- c) O fator determinante para a redução da concentração ao longo dos ensaios foi o pH inicial, o que contribuiu para ação conjunta da adsorção dos metais pela mistura solo-cimento e da precipitação química dos íons de metal em solução;
- d) A adição de cimento ao solo (1% e 2%) contribuiu secundariamente para a queda da concentração na solução, indicando que o poder reativo do solo aumentou;
- e) Quanto ao efeito da carga vertical aplicada ao solo, não foi observada influência significativa sobre a concentração da solução contaminante ao longo dos ensaios, porque, possivelmente, o nível de tensões aplicado foi inferior à tensão de pré-adensamento imposta pela compactação do solo, não havendo qualquer efeito sobre o seu índice de vazios inicial.

5.1.2.2 Parâmetros de transporte

- a) Os resultados obtidos nos ensaios de batelada, tanto para o chumbo como para o cádmio não refletiram o valor real do coeficiente de partição K_d . Isso ocorreu devido à presença de reações de precipitação na solução contaminante, as quais, em razão do procedimento de ensaio adotado, não foram possíveis de separar das reações de adsorção;
- b) Nos ensaios de difusão com chumbo, foi observado que o incremento do fator pH, de forma isolada, favoreceu o aumento linear de K_d e R_d . No entanto, a adição de cimento em conjunto com valores elevados de pH acarretou a brusca elevação do mesmo desencadeando reações de precipitação imediatas, as quais provocaram a redução da disponibilidade de chumbo para os processos de adsorção e difusão. Portanto, houve a redução de K_d e R_d para altos valores de pH e % de cimento e redução de D^* com a elevação do teor de cimento. Os ensaios de batelada permitiram a real observação da precipitação, pois para altos valores de pH e % de cimento houve a total precipitação de chumbo em solução;
- c) Nos ensaios de difusão com cádmio, tanto o incremento do pH e como do teor de cimento, favoreceram o aumento linear de K_d e R_d . Neste caso, as reações de precipitação ocorreram de forma menos pronunciada para a faixa de pH estudada, não afetando o processo de adsorção. Em consequência disso, D^* não

foi influenciado nem pelo pH nem pela % de cimento. O mesmo comportamento foi evidenciado nos ensaios de batelada;

- d) De maneira geral, o teor de cimento influenciou o aumento menos pronunciado das reações de adsorção e resultou em um instantâneo e rápido aumento do pH, fazendo com que as reações de adsorção fossem prejudicadas pela precipitação química e indisponibilização de íons em solução;
- e) Em relação à magnitude dos valores dos parâmetros de transporte, o chumbo apresentou valores de R_d e K_d de maior ordem de magnitude do que os correspondentes ao cádmio (2,8 a 14 vezes maior), o que é indicativo da menor mobilidade do chumbo em relação ao cádmio. No caso do D^* , os valores para o chumbo também se apresentaram maiores do que para o cádmio;
- f) Em relação ao comportamento reativo, pode-se dizer que o efeito da adsorção é o que pode garantir a maior capacidade de atenuação, pois as reações de precipitação reduzem as concentrações, mas possibilitam que o contaminante permaneça em solução e possa ser disponibilizado em presença de meio ácido. O aumento do pH é favorável ao aumento da adsorção de ambos os metais. A ação conjunta do aumento do pH e da adição de cimento pode ocasionar a maior ocorrência de reações de precipitação do que reações de adsorção. Nesse sentido, a condição que se apresentou mais favorável para o projeto de uma barreira impermeável e reativa foi de 0% de cimento para chumbo e 1% de cimento para o cádmio, em razão de apresentarem maiores fatores de retardamento e coeficientes de distribuição, considerando o contaminante na sua condição mais ácida (pH 1).

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar com maior profundidade os efeitos da precipitação química de metais e sua relação com o pH e a % de cimento e propor a adequação destes efeitos ao modelo de transporte de contaminantes;
- b) Estudar com maior profundidade a adsorção dos metais no solo, realizando extração seqüencial das fases de especiação dos metais;

- c) Comparar outras metodologias de ensaios para determinação de parâmetros, tais como ensaios de coluna e ensaios de batelada que permitam a separação das reações de precipitação em solução;
- d) Realizar a determinação de parâmetros a partir do ensaio de difusão, mas com a aplicação de outras metodologias apresentadas na literatura, como, por exemplo, pela curva de decréscimo da concentração na fonte;
- e) Estudar com maior profundidade a percolação de contaminantes com diferentes pH através da barreira solo-cimento, buscando investigar o efeito de possíveis ataques químicos à barreira e variações no coeficiente de permeabilidade;
- f) Realizar o mesmo estudo com solução contaminante multiespécie, buscando avaliar possíveis efeitos de competitividade entre os metais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.134, p. 130-139, 2006.

ALMEIDA, T. L.; SCHALCH, V. 2005. Estudo da atenuação de Cd, Pb e Zn de líquidos percolados no solo. In: CONGRESSO MUNDIAL DA INTERNATIONAL SOLID WASTE ASSOCIATION E ASSOCIATION PARA EL ESTUDIO DE LOS RESÍDUOS SÓLIDOS, 2005, Buenos Aires - Argentina. CD-ROM.

ALVAREZ, P. J. J.; ILLMAN, W. A. **Biorremediation and Natural Attenuation: Process Fundamentals and Mathematical Models**. New Jersey – EUA: John Wiley & Sons, 2006. 609 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard Classification of Soils for Engineering Purposes: D2487**. Philadelphia. 1993. 11.p

_____. **Standard Test Method for leaching solid material in a Column: D4874**. Apparatus. Philadelphia. 1995. 7 p.

_____. **Designation D4646: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments**. Philadelphia, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Guia Prático de Utilização do cimento Portland: Boletim técnico**. 7. ed. São Paulo: ABCP. 2002. 28. p Disponível em: <http://www.abcp.org.br/downloads/arquivos_pdf/BT106_2003.pdf>. Acesso em: 12. abr. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1984. **NBR 6459: Solo - determinação do limite de liquidez**. Rio de Janeiro. 6 p.

_____. **NBR 6508: Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa específica**. Rio de Janeiro. 8 p.

_____. **NBR 7180: Solo - determinação do limite de plasticidade**. Rio de Janeiro. 3 p.

_____. **NBR 7181: Solo - análise granulométrica**. Rio de Janeiro. 13 p.

_____. **NBR 7182: Solo – Ensaio de Compactação**. Rio de Janeiro, 1986.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D.B.; NANNI, A. S. **Contaminação de solos por LNAPL: discussão sobre diagnósticos e remediação**. 2000. Disponível em: <<http://www.azambuja.com.br/acervo/geosul2000.pdf>>. Acesso em: 18. Junho. 2006

Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio

AZEVEDO, I. C. D et al. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v.9, n.4, p. 623-630, 2005. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662005000400028&script=sci_arttext>. Acesso em: 12. abr. 2008.

BARCZA, M. V. **Processos unitários orgânicos: hidrólise**. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabArmando.pdf>>. Acesso em: 12. abr. 2008

BARONE, F.S. et. al. **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil**. Canadian Geotechnical Journal, Canadá, v. 26, p. 189-198, 1989

BERMEA, O. M., et al. Heavy Metal Concentrations in Surface Soils from Mexico City. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. V.68, p. 383-388, 2002.

BERTORELLI, A.; HARALYI, N. **Geologia do Brasil**. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Coord.) Geologia de engenharia. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. 584 p.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da república federativa do Brasil**, Brasília, DF, nº 59, 26 de março de 2004. Seção 1, p 266.

CARDOSO, L.M.N; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 121 p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria nº 195-2005-E**. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/Tabela_valores_2005.pdf >. Acesso em 28. junho. 2006.

CHALERMYANONT, T; ARRYKUL, S.; CHAROENTHAISONG, N. Potencial use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. **Waste management**. V. 29, p. 117-127, 2009.

COELHO, F. S. **Fertilidade do solo**. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1973. 384 p

COELHO, H. M. G. et al. Transporte de contaminantes em meios porosos saturados. In: JUNIOR, A. B. D. C. (Org.) **Resíduos sólidos Urbanos: Aterro sustentável para município de pequeno porte**. Florianópolis: PROSAB, 2003. p.142-97. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabArmando.pdf>>. Acesso em: 12. abr. 2008.

COSTA, C. de N., et al. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v.37, n.5, set-out, 2007.

COSTA, P. O. S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/Ba.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

DANIEL, D. E. Clay liners. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical practice for waste disposal.** London: Chapman & Hall, 1993. p. 33-65.

DELGADO, C. W. C. Mecanismos de transporte de metais pesados. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 2, 2000, Salvador. **Mini Curso.** Salvador.

DIAS, N.M.P, et al. **Energia livre da reação de adsorção de cádmio de latossolos ácidos.** Revista Ciência Rural, v. 33, n. 5, p. 829-834, set-out 2003.

DUARTE, A, P. **Classificação das barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais no estado de minas gerais em relação ao potencial de risco.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2008.

ELZAHABI, M.; YONG, R. N. pH Influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone. **Engineering Geology.** V.60, p. 61-68, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo.** 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.

FLOSS, M. F. **Capacidade de atenuação de cádmio no solo de fundo da lagoa anaeróbia da ETE araucárias.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Infraestrutura e Meio Ambiente) – Programa de pós-graduação em Engenharia, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo - RS, 2008.

GABAS, S. **Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração seqüencial.** Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de estruturas e fundações, Universidade de São Paulo. São Paulo – SP: USP, 2005. 240 p.

GELLI, R. B. Modelagem do transporte de contaminantes em um Latossolo Vermelho Amarelo. In: Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, 12. 2008. **Anais...** Porto de Galinhas: ABGE, 2008. CD-ROM.

GUILHERME, L.R.G. et al. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 5., Belo Horizonte, 2002. **Palestras**. Belo Horizonte, SOBRADE/UFLA, 2002. p.30-55.

HONG, C. S.; et al. Non-reactive solute diffusion in unconfined and confined specimens of a compacted soil. *Waste management*, v.29, p. 404-417, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Banco de Dados**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em 6 jan. 2009.

JESUS, S. C. **Difusão De Zinco Em Camada Compactada De Solo Residual De Gnaisse**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil): Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, 2004.

JESUS, S. C. de; et al. Determinação de parâmetros de transporte de metais em solo residual compactado considerando calagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

_____. Difusão de arsênio em solos de carga variável. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

KNOP, A. **Estudo do comportamento de Liners atacado por ácido sulfúrico**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KNOP, A. et al. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. **Journal of Hazardous Materials**. V.155, p. 269-276, 2008.

KORF, E., P.; et al. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos de Passo Fundo – RS. **Revista de ciências ambientais**. Canoas – RS, v.2, n.2, p. 43-60, 2008.

KRAHN, J. **Transport Modeling with CRAN/W**. Calgary, Alberta, Canada: GEOSLOPE International, 2004.

KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. **Environment Geology**. V. 54, p. 1465-1472, 2008.

KUGLER, H.; et al. Retention of inorganics pollutants in clayey base sealings of municipal landfills. **Applied Clay Science**, v.21, p. 45-58, 2002.

LANGE, L. C et al. Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicado a aterros de disposição de resíduos sólidos urbanos. In: JUNIOR, A. B. C. et al. **Alternativas**

para disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades: coletânea de trabalhos técnicos. Florianópolis: PROSAB, 2002. p. 13-17. Disponível em: <www.finep.gov.br/prosab/livros/livrocompletotofinal.pdf>. Acesso em: 12. abr. 2008.

LEE, J; et al. Attenuation of landfill leachate at two uncontrolled landfills. **Environment Geology**, v. 51, p. 581-593, 2006.

LEE, S. et al. Adsorption Characteristics of lead onto soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.63, p. 37-49, 1998.

LEMOS, R. G. **Estudo do comportamento hidráulico, mecânico e químico de barreiras hidráulicas verticais, compostas por solo residual, bentonita e cimento sob ação de substâncias agressivas.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

LESTAN, D.; CHUN-LING, L.; XIANG-DONG, L. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. **Environmental Pollution**. V.153, p. 3-13, 2008.

LIN, Z. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenbergs sulfide mines, Sweden. **The science of the Total Environment**, v. 198, p. 13-31, 1997.

LO, I. M. C. Innovative Waste Containment Barriers for Subsurface Pollution Control. **Practice Periodical of Hazardous, toxic and radioactive waste management**, v.7, n.1, 2003.

LO, I. M. C. et al. Effect of soil stress on cadmium transport in saturated soils. **Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management**, v.7, n.3, 2003.

MACHADO, S. L. et al. Diagnóstico de contaminação de metais pesados em Santo Amaro – Ba. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 9(2):140-155, 2004.

MENEGUETTI, L. R. R. **Biorremediação na descontaminação de solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2007.

MEURER, E. J., RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. In: MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo.** 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 73-99.

MIRSAL, I. A. **Soil pollution: Origin, Monitoring & Remediation.** 2. ed. Berlin, German: Springer, 2008. 312 p.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior.** 2. ed. New York – EUA: John Wiley & Sons, 1993. 437 p.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de soluto associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 684 p.

MORERA, M. T.; et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 135-144, 2001.

MUSSO, M.; PEJON, O. J. Transporte de Poluentes em Barreiras de Argilas Compactadas para Proteção do Aquífero Guaraní. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

NASCENTES, C. R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Programa de pós-graduação em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa: Viçosa - MG, 2006 153 p.

NICHOLSON, F. A., et al. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**. V.311, p. 205-219, 2003.

NOBRE, E. M. G.; FERREIRA, S. R. M. Uso de Argila Compactada como Barreira de Contenção para a Gasolina e Outros Contaminantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

NOBRE, M. M. M. et al. Ensaio de Laboratório para Garantia de Qualidade da Execução de uma Barreira Reativa Permeável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

OGA, Seizi. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 1996. 515 p.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.9, n.3, p. 211-217, jul/set. 2004. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/esa/v9n3/v9n3a07.pdf>. Acesso em: 12. abr. 2008.

OLIVEIRA, J. C.; PRIM, E. C. C.; JUNIOR, A. B. C. Estudo da retenção de poluentes veiculados por lixiviados de aterros sanitários em solos argilosos. In: JUNIOR, A. B. C. et al. **Alternativas para disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades: coletânea de trabalhos técnicos**. Florianópolis: PROSAB, 2002. p. 13-17. Disponível em: <www.finep.gov.br/prosab/livros/livrocompletofinal.pdf>. Acesso em: 12. abr. 2008.

OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil –

Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 144 p.

PESSIN, N.; SILVA, A. R.; PANAROTTO, C. T. Monitoramento de aterros sustentáveis para município de pequeno porte. In: JUNIOR, A. B. D. C. (Org.) **Resíduos sólidos Urbanos: Aterro sustentável para município de pequeno porte**. Florianópolis: PROSAB, 2003. p.142-197. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabArmando.pdf>>. Acesso em: 12. abr. 2008.

PIERANGELI, M., A. P.; et al. Efeito do pH da adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos Brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. V.29, p. 523-532, 2005.

PRIM, E. C. C.; OLIVEIRA, J. C. C.; JUNIOR, A. B. C. Comportamento de solos argilosos utilizados como impermeabilizantes em aterros sanitários diante da atenuação de contaminantes In: JUNIOR, A. B. D. C. (Org.) **Resíduos sólidos Urbanos: Aterro sustentável para município de pequeno porte**. Florianópolis: PROSAB, 2003. p.142-97. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/ProsabArmando.pdf>>. Acesso em: 12. abr. 2008.

RANA, S. V. S. **Environmental pollution: health and toxicology**. 1 reimp. Merrut – India: Alpha Science International Ltd, 2006.

RAYMOND, N. **Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate and Mitigation**. Washington – EUA: CRC Press, 2001. 307 p.

REDDI, L. N.; INYANG, H. I. **Geoenvironmental Engineering: Principles and Applications**. New York – EUA: Marcel Dekker, 2000. 494 p.

RENELLA, G.; LANDI, L.; NANNIPIERI, P. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil. **Geoderma**. V.122 p.11-315, 2004.

REPETTO, M. **Toxicología avanzada**. Madrid: Díaz de Santos, 1995. 621 p.

ROEHL, K. E.; CZURDA, K. Diffusion and solid speciation of Cd e Pb in clay liners. **Applied Clay Science**, V. 12, p. 387-402, 1998.

ROWE, R.K.; QUIGLEY, R.M.; BOOKER, J.R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. E&FN Spon: London –EUA, 1995. 390 p.

SCHINCARIOL, R. A.; ROWE, R. K. Contaminant Hydrogeology. In: **Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook**. Norwell, Massachusetts – EUA: Kluwer Academic Publishers, 2001. 711 – 738 p.

SHACKELFORD, C.D. Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. **Journal of Contaminant Hydrology**. Vol. 7, p. 177-217, 1991.

_____. Contaminant transport. In: DANIEL, D. E. **Geotechnical practice for waste disposal**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 33-65.

_____. Cumulative Mass Approach For Column Testing. **Journal of Geotechnical Engineering**. V. 121. Out. 1995. 696-703 p.

SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. 1991a. Diffusion in saturated soil.I, Background. **Journal of Geotechnical Engineering**. ASCE. 117(3). p. 467-484.

_____. 1991b. Diffusion in saturated soil.II, Results. **Journal of Geotechnical Engineering**. ASCE. 117(3). p. 485-506.

SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. 2004. **Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 992 p.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F.A.O.; CERETTA, C.A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 73-99.

SILVEIRA, R.N. P. de O; et al. Estudo da Permeabilidade de uma Camada de Solo Compactado como Impermeabilização de Fundo de Bacias de Disposição da Lama Vermelha em Barcarena - PA. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 6., 2007, Recife. **Anais...** Recife: ABMS, 2007. CD-ROM.

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influencia do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. Rio de Janeiro, V.12, n.4, p. 515-523, out-dez 1996.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP: USP, 2004. 202p.

STRECK, Edmar Valdir et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre - RS: EMATER/RS, 2008. 222 p.

TACHI, Y.; SHIBUTANI, T.; SATO, H.; YUI, M. Sorption and diffusion behavior of selenium in tuff. **Journal of Contaminat Hydrology**, v.35, p.77 – 89, 1998.

TAHA, M. R.; KABIR, M. H. Tropical residual soil as compacted soil liners. **Environmental Geology**, v. 47, p. 375-381, 2005.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, planta e outros materiais**: Boletim técnico nº 5. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1995.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Method 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 25. Ago. 2007.

VADILLO, I.; ANDREO, B., CARRASCO, F. Groundwater contamination by landfill leachates in a karstic aquifer. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 162, p. 143-169, 2005.

WACHELKE, L. **Por que evitar o chumbo?** Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/?idNoticia=385>. Acesso em: 12. abr. 2008.

WALKER, C.H.. **Principles of ecotoxicology**. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 315 p.

WANG, X.; TAO; Z. Diffusion of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in compacted bentonite: Effect of pH, concentration, density and contact time. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 260, n. 2, p.305-309, 2004.

WHITTAKER, M.; SPRENGER, J. G.; DUBOIS, D. D. Geoenvironmental Problem Identification and Risk Management. In: **Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook**. Norwell, Massachusetts – EUA: Kluwer Academic Publishers, 2001. 663 – 690 p.

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. de F.; Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p. 613-622, 2005.

WU, G.; LI, L. Y. Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. **Journal of contaminant hidrology**, v. 33, p. 313-336, 1998.

YONG, R.N. **Geoenvironmental engineering**: contaminated soils, pollutant fate and mitigation. Boca Raton: CRC, 2001. 307 p.

YONG, R.N.; MOHAMED, A. M O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, 1992. 327 p.

YONG, R. N.; et al. Partitioning of heavy metals on soil samples form columns tests. **Engineering Geology**, v. 60, p. 307-322, 2001.