



**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO  
FACULDADE DE ENGENHARIA E ARQUITETURA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
Área de Concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente**

**Gláucia Carine dos Santos**

**Influência da competitividade de cromo, cádmio, níquel e chumbo nos parâmetros de transporte de contaminante no solo residual de basalto de Passo Fundo-RS**

**Passo Fundo  
2010**

**Gláucia Carine dos Santos**

**Influência da competitividade de cromo, cádmio, níquel e chumbo nos parâmetros de transporte de contaminante no solo residual de basalto de Passo Fundo-RS**

Orientador: Professor Antônio Thomé, Doutor.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia para obtenção do grau de Mestre em Engenharia na Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo na Área de concentração Infraestrutura e Meio Ambiente.

Passo Fundo

2010

**Gláucia Carine dos Santos**

**Influência da competitividade de cromo, cádmio, níquel e chumbo nos parâmetros de transporte de contaminante no solo residual de basalto de Passo Fundo-RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia para obtenção do grau de Mestre em Engenharia na Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo na Área de concentração Infraestrutura e Meio Ambiente.

Data de aprovação: Passo Fundo, 21 de janeiro de 2010.

Os membros componentes da Banca Examinadora abaixo aprovam a Dissertação.

Antônio Thomé, Doutor.  
Orientador

Karla Salvagni Heineck, Doutora.  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Maciel Donato, Doutor.  
Universidade de Passo Fundo

Pedro Alexandre Varella Escosteguy, Doutor.  
Universidade de Passo Fundo

Pedro Domingos Marques Prietto, Doutor.  
Universidade de Passo Fundo

Passo Fundo  
2010

Dedico aos meus pais Rose e Theodolino e aos meus  
irmãos Leonardo e Ana Cláudia.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus amados pais Rose e Theodolino, e irmãos Leonardo e Ana Cláudia, pelo exemplo de dedicação, apoio, carinho e por estarem sempre presentes em minha vida.

Aos tios Cleonice, Gilberto, Guiomar e Martha, e a avó Elza, que muitas vezes foram a minha fonte de inspiração, pelo incentivo e carinho.

A minha querida prima Gabriela, pela constante presença e pela eterna amizade.

Aos demais familiares pelo apoio e por terem compreendido que as minhas ausências eram necessárias para que esta conquista fosse possível.

Aos amigos Carlos, Larissa, Liliane, Marli, Nadir, Osmar, Rosicler, Sandra, Thaís e Zonolei pela constante presença, amizade e apoio.

Aos acadêmicos: Eduardo, Marcelo, Rafael e Valter, pelos auxílios durante a execução da pesquisa.

A Maria Helena, funcionária do Laboratório de Solos, pela amizade e paciência.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao orientador Prof. Dr. Antônio Thomé, pela sábia orientação e amizade.

A Universidade de Passo Fundo pela disponibilidade da infraestrutura para a realização deste trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Todos os acontecimentos são ótimas oportunidades para a evolução. O ser humano não consegue progresso enquanto se limita a enfrentar pequenas barreiras facilmente transponíveis. No entanto, quando enfrenta dificuldades e realiza o que lhe parecia impossível, alcança grande progresso”.

Seicho Taniguchi

## *Resumo*

O estudo do transporte de contaminantes inorgânicos no solo é de notável importância, sobretudo, quando são considerados os riscos que estes contaminantes podem ocasionar à qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Dentre os contaminantes inorgânicos estão os metais tóxicos, que se apresentam sob diversas formas que exibem comportamentos físicos e químicos diferentes. A compreensão dos mecanismos de transporte e retenção dos metais tóxicos permite o melhor entendimento da mobilidade destes contaminantes nos perfis do solo. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da competitividade de metais tóxicos nos parâmetros de transporte de contaminante no solo residual de basalto de Passo Fundo - RS. Amostras de solo foram coletadas do campo experimental de geotecnia da Universidade de Passo Fundo para a moldagem de corpos de prova. Os ensaios foram realizados com a percolação de soluções contaminantes contendo 5 mg/L dos metais cromo, cádmio, níquel e chumbo, em soluções monoespécie e multiespécie, estando esta última, sob a concentração total de 20 mg/L. Os corpos de prova foram divididos em cinco camadas e submetidos ao método 3050B-EPA para a extração dos metais. Os resultados possibilitaram encontrar os valores de concentração e de adsorção presentes em cada camada submetida a este método. O valor de dispersividade mais adequado para os ensaios foi obtido através de análise paramétrica e por retro análise foi obtido o valor de adsorção para cada ensaio. O valor do coeficiente de partição ( $K_d$ ) foi calculado e comparado entre os ensaios. A maior capacidade de retenção em ensaios individuais e simultâneos foi apresentada para o metal cromo. A menor capacidade de retenção para os ensaios individuais foi com cádmio e nos ensaios simultâneos com níquel. A ordem de seletividade apresentou preferência do metal cádmio por retenção quando comparado ao chumbo, nos ensaios simultâneos.

Palavras Chaves: solo, metal tóxico, retenção.

## ***Abstract***

*The study of the transport of inorganic contaminants in soils is of great importance, especially when considering the risk that contaminants may cause in the quality of surface water and groundwater. Among these inorganic contaminants are toxic metals, which are present in various chemical forms that exhibit different physical and chemical behavior. The understanding the mechanisms of transport and retention of toxic metals permits better understanding of the mobility of these contaminants in soil profiles. The objective of this study is to evaluate the influence of the competitiveness of toxic metals in the transport parameters of contaminants in residual basalt soil of Passo Fundo - RS. Soil samples were collected from experimental field of geotechnical engineering at the University of Passo Fundo to molding specimens. The tests were performed with percolation of solutions containing 5 mg/L toxic metals chromium, cadmium, nickel and lead in monospecie and multispecie solutions, where in the last one, the total concentration was 20 mg/L. The samples were divided into five layers and subjected to the method 3050B-EPA for extraction of the metals. It was possible to find the values of concentration and adsorption present in each layer subjected to this method. The value of dispersivity more appropriate for the tests was obtained by parametric analysis and the value of adsorption for each test was obtained by back analysis. The values of the partition coefficient ( $K_d$ ) was calculated and compared between tests. The highest retention capacity in monospecie and multispecie tests was showed by chromium. The lowest retention capacity in monospecie test was showed by cadmium and to multispecie test was showed by nickel. The order of selectivity shows a preference for the cadmium retention comparing to lead, when present in multispecie test.*

Keywords: soil, toxic metal, retention.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Considerações iniciais e problema da pesquisa.....	14
1.2 Justificativa.....	15
1.3 Objetivos.....	15
1.3.1 Objetivo geral .....	15
1.3.2 Objetivos específicos.....	15
1.4 Estrutura metodológica.....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	17
2.1 O solo e os metais.....	17
2.1.1 Cromo .....	20
2.1.2 Cádmio .....	21
2.1.3 Níquel .....	22
2.1.4 Chumbo .....	23
2.2 Transporte de contaminante.....	24
2.2.1 Mecanismos de transporte .....	25
2.2.1.1 Processos físicos .....	25
2.2.1.2 Processos químicos.....	30
2.3 Fatores que influenciam o transporte.....	41
2.4 Ensaio de coluna.....	44
3. MÉTODOS E MATERIAIS.....	46
3.1 Métodos e técnicas utilizados .....	46
3.1.1 Programa experimental.....	46
3.1.2 Planejamento experimental.....	47
3.1.3 Local de estudo.....	49
3.1.4 Coleta das amostras .....	51
3.1.4.1 Caracterização física.....	53
3.1.4.2 Caracterização química.....	53
3.1.4.3 Corpos de prova.....	54
3.1.4.4 Solução contaminante.....	57
3.1.4.5 Curva padrão .....	58
3.2 Materiais e Equipamentos .....	58
3.2.1 Ensaio de coluna.....	58
3.2.2 Extração de metais.....	62
3.2.3 Retro análise da migração de contaminante através do solo .....	64
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	67
4.1 Solo natural.....	67
4.2 Ensaio com a solução monoespécie .....	67
4.3 Ensaio com a solução multiespécie.....	69

4.4 Retro análise dos ensaios.....	70
4.4.1 Resultado quali-quantitativo dos ensaios individuais.....	71
4.4.2 Resultado quali-quantitativo dos ensaios simultâneos.....	73
4.5 Comparação dos resultados experimentais com a retro análise dos ensaios.....	75
4.5.1 Ensaios com a solução monoespécie.....	75
4.5.2 Ensaios simultâneos.....	77
4.6 Parâmetros obtidos.....	80
4.7 Análise dos resultados.....	81
5. CONCLUSÕES.....	83
5.1 Conclusões da pesquisa.....	83
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
APÊNDICE A – Dados referentes à retro análise dos ensaios.....	91

## Lista de Figuras

Figura 1 – Representação do processo de espalhamento causado pela dispersão .....	26
Figura 2 – Mecanismos de dispersão mecânica em escala microscópica .....	27
Figura 3 – Exemplo de uma curva de chegada.....	28
Figura 4 – Ilustração da isoterma linear .....	32
Figura 5 – Ilustração da isoterma de Freundlich .....	34
Figura 6 – Ilustração da isoterma de Langmuir.....	35
Figura 7 – Fluxograma da pesquisa.....	46
Figura 8 – Perfil de Latossolo Vermelho Distrófico húmico – Unidade Passo Fundo .....	50
Figura 9 – Localização da área de estudo: UPF – Passo Fundo - RS.....	51
Figura 10 – Campo experimental de geotecnia da Universidade de Passo Fundo .....	52
Figura 11 – Moldagem dos blocos de solo na parede da trincheira .....	52
Figura 12 – Fração granulométrica do solo.....	53
Figura 13 – Medida de massa em balança semi-analítica .....	54
Figura 14 – Medida da altura do corpo de prova com paquímetro .....	55
Figura 15 – Medida do diâmetro do corpo de prova com paquímetro .....	55
Figura 16 – Equipamentos utilizados para preparo da solução contaminante.....	57
Figura 17 – Equipamento de coluna do Laboratório de Geotecnia .....	59
Figura 18 – Colocação da membrana no corpo de prova .....	60
Figura 19 – Corpos de prova alocados no equipamento de coluna .....	60
Figura 20 – Adição da solução contaminante nos cilindros do equipamento de coluna .....	61
Figura 21 – Esquema para corte e identificação das camadas do corpo de prova.....	62
Figura 22 – Amostras de solo submetidas ao método de extração.....	62
Figura 23 – Equipamentos para filtragem a vácuo.....	64
Figura 24 – Retro análise piloto realizada com cádmio .....	70
Figura 25 – Retro análise para ensaio monoespécie com cromo.....	71
Figura 26 – Retro análise para ensaio monoespécie com cádmio .....	72
Figura 27 – Retro análise para ensaio monoespécie com chumbo .....	72
Figura 28 – Retro análise para ensaio multiespécie com cromo .....	73
Figura 29 – Retro análise para ensaio multiespécie com cádmio.....	74
Figura 30 – Retro análise para ensaio multiespécie com níquel .....	74
Figura 31 – Retro análise para ensaio multiespécie com chumbo.....	75
Figura 32 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio monoespécie com cromo .....	76
Figura 33 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio monoespécie com cádmio .....	76
Figura 34 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio monoespécie com chumbo .....	77
Figura 35 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio multiespécie com cromo.....	78
Figura 36 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio multiespécie com cádmio .....	78
Figura 37 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio multiespécie com níquel.....	79
Figura 38 – Resultado experimental <i>versus</i> retro análise do ensaio multiespécie com chumbo .....	79

## **Lista de Quadros**

Quadro 1 – Ordem de execução e aleatorização dos ensaios .....	48
--	----

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais e de óxidos encontrados no solo ..	39
Tabela 2 – Limites de intervenção de espécies metálicas para águas subterrâneas .....	47
Tabela 3 – Análise básica e de micronutrientes .....	54
Tabela 4 – Características físicas dos corpos de prova .....	56
Tabela 5 – Dados experimentais para inserção no módulo SEEP/W .....	65
Tabela 6 – Resultado experimental de sorção para o solo natural .....	67
Tabela 7 – Sorção para os ensaios monoespécie de metais.....	68
Tabela 8 – Sorção para os ensaios multiespécie de metais .....	69
Tabela 9 – Parâmetros obtidos pelos ensaios monoespécie e multiespécie de metais .....	80
Tabela 10 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio monoespécie com cromo .....	91
Tabela 11 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio monoespécie com cádmio.....	91
Tabela 12 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio monoespécie com chumbo .....	91
Tabela 13 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio multiespécie com cromo.....	92
Tabela 14 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio multiespécie com cádmio .....	92
Tabela 15 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio multiespécie com níquel .....	92
Tabela 16 – Análise paramétrica de dispersividade do ensaio multiespécie com chumbo .....	92

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1 Considerações iniciais e problema da pesquisa**

O solo é um recurso importante para a subsistência e desenvolvimento dos seres vivos e tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. O solo quando contaminado, pode colocar em risco a qualidade dos alimentos, a sua integridade e a do meio ambiente. A contaminação do solo pode ocorrer por diferentes tipos de contaminantes, tais como os metais tóxicos, que se apresentam sob várias formas químicas que exibem diferentes comportamentos físicos e químicos.

Os metais tóxicos formam um grupo de contaminantes altamente tóxicos para os seres humanos, animais e para a vida aquática. Chumbo, cádmio, níquel, cromo e mercúrio são os metais tóxicos de maior preocupação devido à acumulação em solos e contaminação de águas subterrâneas.

O uso do solo para diversas atividades agrícolas, pecuárias e industriais tem aumentado os níveis de contaminação do solo. Nos últimos anos, numerosos casos têm sido detectados tanto em zonas urbanas quanto rurais. A contaminação do solo pode ser proveniente de descargas acidentais ou voluntárias de contaminantes no solo e nas águas, deposição não controlada de resíduos perigosos, aterros sanitários não controlados, entre outras.

Visualmente, a contaminação do solo ocorre de forma lenta e sem consequências perceptíveis a pequeno prazo, porém com o tempo ela poderá apresentar sérios problemas ambientais. A contaminação interfere no ambiente global da área afetada (solo, águas superficiais e subterrâneas, ar, fauna e vegetação), podendo estar presente na origem de problemas de saúde pública. Quando a contaminação excede a capacidade de retenção do solo, o contaminante torna-se facilmente lixiviável, possibilitando a contaminação de águas subterrâneas (NASCENTES, 2006).

## **1.2 Justificativa**

A contaminação dos solos pode ocorrer por diferentes metais tóxicos simultaneamente (CALABRESE et al., 1997; KOCK e ROTARD, 2001; XIONG et al., 2005), onde uma adsorção competitiva ocorre nos colóides dos solos entre os metais presentes no sistema. Neste caso, a retenção seletiva e uma adsorção competitiva dos metais pelos solos possui grande importância na determinação da sua disponibilidade para plantas e seu respectivo movimento através dos solos (ZHANG e ZHENG, 2007).

Para estimar áreas afetadas ou prever o avanço de plumas de contaminação torna-se necessário conhecer os fatores que podem influenciar no transporte dos contaminantes e entender os processos das interações entre o solo e os metais tóxicos, em particular, a sua mobilidade e retenção, uma vez que estes são fatores cruciais para o controle da contaminação de águas subterrâneas. Em razão disso, e ainda pela escassez de informações na literatura sobre o assunto, particularmente no solo residual de basalto da região de Passo Fundo – RS justifica-se a presente pesquisa.

Como questão da pesquisa, aponta-se: quando diferentes metais tóxicos contaminam o solo residual de basalto da região de Passo Fundo – RS, haverá competição pela retenção no solo? E esta poderá alterar a ordem de grandeza dos parâmetros de transporte?

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral do trabalho é avaliar a influência da competitividade de metais tóxicos nos parâmetros de transporte de contaminante no solo residual de basalto de Passo Fundo - RS.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Avaliar a retenção de metais tóxicos no solo, quando submetidos à percolação da solução contaminante monoespécie e multiespécie de metais;

- Determinar os parâmetros de dispersividade e adsorção para os ensaios submetidos à solução contaminante monoespécie e multiespécie de metais;
- Avaliar a existência de diferenças na seqüência de seletividade dos diferentes metais estudados para o solo residual de basalto de Passo Fundo-RS, quando submetidos à solução contaminante monoespécie e multiespécie de metais.

#### **1.4 Estrutura metodológica**

A estrutura metodológica do trabalho é composta por cinco capítulos. Além do presente capítulo, que apresenta as considerações iniciais, problema, justificativa da pesquisa, e os objetivos, o trabalho é composto por mais quatro capítulos.

No capítulo 2, apresenta-se a revisão de literatura referente ao solo e metais, transporte de contaminante, mecanismos de transporte, fatores que influenciam o transporte e ensaio de coluna.

No capítulo 3, descreve-se o método de pesquisa utilizado no presente trabalho, indicando o programa experimental, planejamento do experimento, local de estudo, solo, caracterização do solo, moldagem dos corpos de prova, características dos corpos de prova, preparo das soluções contaminante e curvas padrão, assim como os materiais e equipamentos utilizados.

No capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais e os resultados obtidos através da retro análise, assim como as discussões referentes aos ensaios.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões da pesquisa e as sugestões para futuros trabalhos.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 O solo e os metais**

O solo é um recurso natural lentamente renovável, encontrado em diferentes posições na paisagem cuja origem provém de alterações de rochas e sedimentos pela ação de variações climáticas e de organismos vivos (STRECK et al., 2008). Constitui-se em um recurso importante para a subsistência e desenvolvimento (CHEN e CHIOU, 2008) apresentando as fases sólida, líquida e gasosa (CAPUTO, 1988) onde entre estas, os espaços vazios podem estar total ou parcialmente preenchidos por água (MERTEN e POLETO, 2006).

A fase sólida do solo ocupa cerca de 50% do volume do solo e é constituída por minerais e por material orgânico; a fase líquida é constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, formando a solução do solo; e a fase gasosa, que ocupa o espaço poroso do solo, é preenchida pelo ar do solo, que contém de 10 a 100 vezes mais CO<sub>2</sub> e pouco menos O<sub>2</sub> que o ar atmosférico (MEURER, 2006).

Diversos íons ou compostos de natureza orgânica ou inorgânica podem contaminar e posteriormente poluir o solo, águas superficiais, subterrâneas ou sedimentos. Dentre os contaminantes inorgânicos estão os metais tóxicos, que recebem atenção especial devido à sua alta toxicidade. Embora o solo apresente capacidade natural para reter alguns metais, o excesso de contaminante pode sobrecarregar a sua capacidade de retenção (SANGUI e SASI, 2001) podendo resultar em lixiviação do contaminante.

A lixiviação é a movimentação do contaminante no solo influenciado pela movimentação da água que depende da sua direção de fluxo. Quanto maior o volume de água infiltrado, maior é este fenômeno, apresentando dependência também da permeabilidade do solo, da solubilidade do contaminante e do teor de argila e de matéria orgânica (PEDROTTI e MELLO JR., 2009).

Os contaminantes podem estar dissolvidos na água, que é o principal agente de transporte de substâncias. A migração dos contaminantes através do meio poroso ocorre segundo mecanismos de transporte que estão associados a processos físicos e bioquímicos. O interesse pelo diagnóstico e a avaliação das espécies metálicas presentes no solo e como se relacionam, tornou-se alvo de inúmeras pesquisas, devido aos problemas ambientais relacionados ao enriquecimento do solo (TEIXEIRA, 2008). O grau de mobilidade, atividade e biodisponibilidade dependem de vários fatores como: pH, temperatura, potencial redox, CTC, competição com outros metais, ligação com ânions e a composição e força iônica da solução do solo (PEDROTTI e MELLO, 2009).

Entende-se por solo contaminado o local que apresenta processo de origem natural ou antrópica caracterizado pela presença de substâncias químicas capazes de causar agravos à saúde humana (MS, 2006; RANA, 2007). Embora sejam utilizados como sinônimos, os termos contaminação e poluição não possuem o mesmo significado: a contaminação ocorre quando há aumento de concentração em relação à concentração natural e o termo poluição refere-se ao aumento dessas concentrações em quantidades que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo a sua funcionalidade e sustentabilidade (ALLOWAY, 1995).

Os metais tóxicos referem-se a uma classe de elementos químicos, muitos dos quais são prejudiciais aos seres humanos, que se diferenciam dos compostos orgânicos por serem não-degradáveis. São constituintes naturais da crosta terrestre e acumulam-se nos ambientes onde manifestam a sua toxicidade, podendo permanecer nos solos por muitos anos e possibilitar implicações ambientais a longo prazo (KRISHNA e GOVIL, 2007; LESTAN et al., 2008).

Embora os metais tóxicos desenvolvam papel específico como micro elementos, em altas concentrações pode causar ameaça para a vida biológica e para a saúde humana (DIELS et al., 2002; GUILHERME et al., 2008). O acúmulo de metais nos solos favorece a transferência para as cadeias alimentícias, a redução da produtividade agrícola, a alteração da atividade microbiana e a contaminação de recursos hídricos (LIN et al., 2002, WOWK et al., 2005).

A grande utilização de metais tóxicos em diversas aplicações tais como na indústria, agricultura e saneamento contribuíram para o aumento da contaminação do solo, possibilitando a ocorrência de contaminação por diferentes espécies metálicas simultaneamente (DIELS et al., 2002). Embora o solo seja uma barreira natural de proteção aos recursos hídricos, os fatores que governam a sua capacidade em reter metais tóxicos são extremamente complexos, dificultando o entendimento e a possibilidade de prever o comportamento deles (OLIVEIRA E MATTIAZZO, 2001).

Os metais tóxicos mais frequentemente encontrados no solo são Pb, Cu, Zn, Cd, Cr e Ni (LAFUENTE et al., 2008). A distribuição dos metais no solo é influenciada pela natureza dos materiais e pelo clima; e a sua mobilidade depende de parâmetros do solo, tais como a mineralogia, textura e a classificação (KRISHNA e GOVIL, 2007).

As interações que ocorrem entre os contaminantes e as frações do solo podem influenciar o comportamento físico e físico-químico do material (ELZAHABI e YONG, 2001). Um dos aspectos mais importantes que distingue os metais tóxicos de outros elementos tóxicos, além de sua não biodegradabilidade, é que a sua toxicidade é controlada pelas suas propriedades físicas e químicas. O estado de oxidação de alguns metais determina a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. Um exemplo é o  $\text{Cr}^{6+}$  que é fracamente adsorvido e relativamente móvel no solo. Quando este metal é reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$ , torna-se pouco móvel por ser fortemente adsorvido aos colóides do solo e formar precipitados insolúveis com facilidade (MEURER, 2006).

Sangui e Sasi (2001), em seus estudos acerca dos metais tóxicos, evidenciaram com exceção ao mercúrio, que a acidificação do solo tornou alguns metais menos fortemente ligados às partículas de solo e com isso tornam-se mais lixiviáveis, disponíveis para plantas e livres para infiltrar-se nas águas subterrâneas. Hu (2006), através de suas pesquisas sobre distribuição e mobilidade de metais tóxicos, obteve como resultado do experimento de extração que Cu, Zn, Cd e Pb tiveram sua mobilidade aumentada devido ao baixo pH do solo.

Zhang e Zheng (2007) através da pesquisa sobre adsorção competitiva de metais em solos agrícolas, afirmam que o pH foi um dos principais fatores de controle de retenção e movimento dos metais nos solos, ou seja, manter o pH do solo elevado foi eficaz para reduzir o risco de lixiviação do metal pelo solo. Ainda, evidenciaram que a seqüência de seletividade de metais mais freqüente foi  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Cd}$ , observando que o Cd teve a mais alta mobilidade associada a menor adsorção e, Pb e Cu apresentam o comportamento oposto.

Plassard et al. (2000), em estudo sobre retenção e distribuição de metais em solos, concluíram que a retenção de metais depende da reação cinética e do tempo de contato entre os íons dos metais e o solo. Elzahabi e Yong (2001), com base em seus trabalhos sobre a influencia do pH nas características de sorção de metais tóxicos, concluíram que as interações entre os contaminantes e as frações do solo podem influenciar o comportamento físico e físico-químico do material. Hartley et al. (2004), em estudo sobre a mobilidade de metais tóxicos em solos contaminados, evidenciou que o tipo de solo tem efeito significativo na concentração do metal lixiviado.

Segundo Meurer (2006), a toxicidade dos metais tóxicos é controlada por suas características físicas e químicas, onde o estado de oxidação pode determinar a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. Matos et al. (2001), através de sua pesquisa sobre a mobilidade de metais, confirmam que as características químicas do solo mostram correlação significativa em relação ao fator de retardação de metais. Segundo Sharma e Reddy (2004) e Meurer (2006), os metais tóxicos podem estar introduzidos no sistema do solo distribuídos em uma ou mais formas:

a) solúveis: podem estar presentes como íons livres, complexos solúveis como ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos, e estão espontaneamente aptos a serem adsorvidos pelas plantas e ou lixiviados pelo solo;

b) trocáveis: em sítios carregados negativamente na matéria orgânica ou em minerais;

c) adsorvidos especificamente: nos sítios específicos da matéria orgânica ou dos minerais do solo;

d) ligados a materiais orgânicos insolúveis: os metais são complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana ou presentes em células recém mortas (organismos);

e) precipitados: pode se apresentar como precipitado (carbonato, sulfato, fosfato, hidróxido) e também como co-precipitado a componentes pouco solúveis de Ca, Mg, Fe e Al.

A USEPA (The U. S. Environmental Protection Agency) identificou diversas substâncias químicas tóxicas baseando-se pelo conhecimento ou pela suspeita de efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, agrupando-as em categorias. No grupo das substâncias químicas inorgânicas estão incluídos os metais tóxicos como Cr, Cd, Ni, Pb e Hg (USEPA, 2004).

De acordo com os metais tóxicos identificados pela USEPA (2004) como perigosos à saúde humana e ao meio ambiente, a seguir são apresentadas algumas considerações acerca dos metais do presente estudo, sendo eles cromo, cádmio, níquel e chumbo.

### 2.1.1 Cromo

O cromo é um metal com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão. Sétimo metal mais abundante na Terra, o cromo não é encontrado livre na natureza. Possui como estados de oxidação mais comuns: +2, +3 e +6, sendo mais estável nas formas tri e hexavalente (SILVA e PEDROZO, 2001). O cromo, cujo nome provém da palavra grega '*chroma*' que significa 'cor', devido à variabilidade da coloração de seus compostos foi

descoberto em 1797 pelo químico francês Louis-Nicolas Vauquelin (ATKINS e JONES, 2001; RANA, 2007).

O cromo metálico é importante na metalurgia já que é utilizado na fabricação de aço inoxidável e para a cromação. O cromo (III) é essencial para a saúde humana e o cromo (VI) é mais tóxico (ATKINS e JONES, 2001). A inalação dos compostos corrosivos de cromo pode conduzir à ulceração e perfuração do septo nasal, dentre outras complicações (RANA, 2007).

Segundo Silva e Pedrozo (2001), as principais atividades humanas em que o cromo e os seus compostos podem ser liberados para o meio ambiente são: emissões decorrentes da fabricação de cimento; soldagem de ligas metálicas; fundições; manufatura do aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; lixos urbano e industrial; incineração de lixo; cinzas de carvão; curtumes e fertilizantes. Nesses processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas formas: trivalente, hexavalente e elementar.

No solo, a concentração de cromo vai depender do tipo de processo industrial predominante da região. O cromo está presente principalmente na forma de óxido insolúvel de baixa mobilidade no solo. O padrão de migração vertical do cromo no solo indica que após um período inicial de mobilidade o cromo forma complexo insolúvel, dificilmente lixiviado. O mesmo ocorre horizontalmente, onde o cromo é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica. Enchentes e subsequente decomposição anaeróbica de detritos de plantas podem levar a mobilização do cromo (III) no solo devido à formação de complexos solúveis, favorecida quando o pH do solo é baixo. Uma pequena porcentagem de cromo total existe nas formas solúveis de cromo (VI) e cromo (III), de maior mobilidade no solo. A mobilidade destas formas depende das características de adsorção tais como o teor de argila e, em menor extensão, teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e matéria orgânica (SILVA e PEDROZO, 2001).

O destino do cromo no solo depende da especiação do metal que está em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos, há predominância de Cr (III), que apresenta baixa solubilidade e reatividade. Sob condições oxidantes, o Cr (VI) pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos (ATSDR, 2000 em SILVA e PEDROZO, 2001).

### 2.1.2 Cádmio

O cádmio é um elemento metálico, branco acinzentado, dúctil à temperatura ambiente e bom condutor de calor e eletricidade. Não reage com o oxigênio do ar, mas forma óxido

quando aquecido. A especiação do cádmio no ambiente é de grande importância para a avaliação do potencial de perigo. Possui diversas aplicações industriais, por exemplo, na galvanoplastia, em ligas de baixo ponto de fusão, soldas, baterias e em pigmentos, tendo como principal uso como anticorrosivo (WHO, 1992; RANA, 2007). A aplicação na agricultura de fertilizantes fosfatados representa uma entrada direta de cádmio em solos agrícolas. A presença de cádmio no meio ambiente ocorre devido a vários fatores que incluem: indústria de tinta, pigmentos, plásticos, pilhas, acumuladores, fotografia, galvanização, operações minerais e metalúrgicas (WHO, 1992).

Preocupações sobre o efeito do cádmio à saúde são devidas à tendência de acumulação do elemento em mamíferos. A exposição até mesmo a baixos níveis do elemento pode conduzir a problemas de saúde. O cádmio tem sido objeto de interesse de estudos, principalmente para os pesquisadores preocupados com a qualidade ambiental devido aos seus efeitos adversos (RANA, 2007).

A adsorção do cádmio no solo pode ocorrer nas superfícies negativas de minerais e da matéria orgânica, através de reações de troca de cátions. Neste tipo de adsorção, o cádmio pode ser adsorvido por plantas já que está em equilíbrio com a solução do solo. Além deste tipo de adsorção, o cádmio pode ser adsorvido quimicamente ou especificamente onde, neste caso, ele permanecerá menos disponível. A disponibilidade de cádmio depende dos mecanismos que controlam a sua solubilidade no solo, tais como pH, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, argilominerais, dentre outros (MARTINS, 1984).

O efeito da acidez do solo na disponibilidade de cádmio assemelha-se ao efeito da acidez na disponibilidade de outros metais, tais como níquel, zinco, ferro e cobre (JOHN et al., 1972 em MARTINS, 1984). Desta forma, a disponibilidade de cádmio aumenta com o aumento da acidez do solo, provavelmente pelo aumento da solubilidade dos compostos de cádmio, tais como hidróxidos, fosfatos e carbonatos. Outro fator que pode explicar esse aumento da disponibilidade de cádmio é devido ao acréscimo, em condições de acidez, dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{H}^+$  que irão competir com o cádmio pelos sítios de troca de solo (MILLER et al., 1976 em MARTINS, 1984).

### 2.1.3 Níquel

O níquel é um metal duro utilizado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga como cobre para produzir cuproníqueis (ligas presentes nas moedas), além de ser

utilizado também nas baterias de níquel-cádmio e como catalisadores. Destaca-se pelo magnetismo, que o transforma em ímã quando em contato com campos magnéticos. Metal de relativa resistência à oxidação e à corrosão, possui diversas utilizações na indústria (ATKINS e JONES, 2001).

Níquel, cujo nome provém da palavra alemã 'Kupftrnickel', foi isolado em 1751 pelo barão sueco Axel Fredrik Cronstedt, é duas vezes mais abundante que o cobre na crosta terrestre, tendo como estado de oxidação +2 a mais freqüente. A exposição ao níquel e aos seus sais tem sido considerada como uma das causas mais comuns de sensibilização da pele humana e dermatite alérgica (RANA, 2007).

O níquel é emitido para o meio ambiente através de fontes naturais e humanas. É introduzido pelo escoamento superficial, descarga de resíduos industriais e urbanos, e também pela erosão natural de solos e rochas. Dependendo do tipo de solo, o níquel pode apresentar alta mobilidade no perfil do solo podendo atingir o perfil subterrâneo. A quantidade de níquel captado do solo depende de vários parâmetros físicos e geoquímicos incluindo o tipo de solo, pH, umidade, quantidade de matéria orgânica do solo e a concentração do níquel extraível (WHO, 1991). Segundo Hutchinson et al., (1981 em WHO, 1991), o níquel pode existir nos solos sob diferentes formas: minerais orgânicos cristalinos ou precipitados; complexados ou adsorvidos em superfície de cátions orgânicos ou em superfície de cátions inorgânicos trocáveis; solúvel em água, íon-livre ou complexos de metal quelados na solução do solo.

#### 2.1.4 Chumbo

O chumbo é o um dos contaminantes metálicos mais antigos a ser introduzido pelo homem no meio ambiente. O chumbo era utilizado no encanamento de água, o que mais tarde acabou tornando-se proibido, devido aos seus efeitos perigosos para o ambiente e aos danos que causar para os seres humanos. O chumbo pode causar graves danos aos sistemas nervoso, urinário e reprodutivo, caso ingerido com alimentos ou água. Ele pode causar aborto em mulheres e reduzir a fertilidade de homens, por reduzir severamente sua capacidade de produção de espermatozóides. O chumbo também pode causar anemia por obstruir a biossíntese de hemoglobina (MIRSAL, 2008).

O chumbo, proveniente do latino 'plumbum', é um elemento altamente maleável, resistente, dúctil, de baixo ponto de fusão e pobre condutor de eletricidade (RANA, 2007). Devido à sua maleabilidade e durabilidade, possui uma vasta gama de aplicação, tornando-se

útil para a indústria da construção, tendo ainda como principal uso, como eletrodo de baterias recarregáveis (ATKINS e JONES, 2001). A exposição ao chumbo pode ocorrer sob diversas formas além dos industriais. Embora o consumo em tintas, canos de água, latas e inseticidas tenha diminuído, a exposição a outras formas de chumbo tal como nos escapamentos de motores e na fumaça do tabaco tem aumentado (RANA, 2007).

São diversas as fontes que podem contaminar o ambiente por chumbo. As principais são: indústrias que utilizem o metal no estado fundido, indústria automobilística, fábrica de acumuladores e também na combustão da gasolina. Em menor frequência, pode ocorrer através da aplicação na agricultura de pesticidas ou pela aplicação do elemento em pigmentos de tintas ou em encanamentos (LAGERWERFF, 1972; LISK, 1972; BOUWER e CHANEY, 1974; BOSWELL, 1975; HAAN e ZWERMAN, 1978 em MARTINS, 1984).

A disponibilidade de chumbo vai depender de mecanismos que controlam a sua solubilidade no solo. Em decorrência da formação de compostos pouco solúveis e também pela adsorção ao solo, principalmente quando o chumbo encontra-se presente como cátion divalente, o deslocamento do elemento dentro do perfil do solo é relativamente pequeno (SWAINE e MITCHELL, 1960 em MARTINS, 1984).

Constituintes do solo, tais como matéria orgânica, argilominerais, bem como pH e CTC do solo irão controlar, diminuindo ou aumentando, a adsorção de chumbo aos solos, o que influenciará na disponibilidade do elemento. A elevação do pH do solo contribui para diminuir a disponibilidade de chumbo (MARTINS, 1984). Segundo Miller et al., (1975a) em Martins (1984), a disponibilidade de chumbo no solo não está relacionado com a concentração do elemento no solo e sim com o grau de saturação da capacidade total de adsorção do solo.

## **2.2 Transporte de contaminante**

À medida que ocorre o transporte de contaminantes no solo, diversos fatores relacionados ao fluido percolante, ao solo e às condições ambientais influenciam o processo de migração e de retenção dos contaminantes (COSTA, 2002). A compreensão dos mecanismos de transporte e retenção permite o desenvolvimento de ferramentas para a previsão da mobilidade de contaminantes (SOARES, 2005).

O transporte de solutos na água do subsolo é estudado como transporte de massa em meios porosos, em que a massa considerada é a de algum soluto (poluente) que se move com

o solvente (água) nos interstícios de um meio poroso (solo), tanto na zona saturada como na insaturada. A migração dos contaminantes através do meio poroso ocorre segundo mecanismos de transporte que estão associados aos processos físicos e químicos. Os principais mecanismos envolvidos no transporte de um soluto em um meio poroso são: advecção, dispersão mecânica, difusão, reações químicas entre o soluto e os sólidos e ainda, as reações químicas do próprio soluto (BOSCOV, 2008).

Nesta seção serão apresentados alguns mecanismos de transporte, responsáveis pelo controle da migração dos contaminantes nos perfis do solo.

## 2.2.1 Mecanismos de transporte

### 2.2.1.1 Processos físicos

#### **Advecção**

Advecção, também conhecido como transporte advectivo, é o processo onde os solutos são transportados pelo fluido ou solvente (água) em consequência de um gradiente na carga hidráulica total. O transporte advectivo é o principal mecanismo de transporte de contaminantes e pode variar em função da condutividade hidráulica do solo. Devido à advecção os solutos não reativos são transportados com a mesma velocidade e direção do fluxo de água subterrânea ou velocidade de percolação. Quanto maior for o valor de advecção, mais rápida é a circulação da pluma de contaminação e, conseqüentemente, maior o volume de água afetado (SHACKELFORD, 1993).

De acordo com a lei de Darcy, a velocidade de percolação do fluido de solos saturados pode ser expressa pela Equação 1.

$$v = \frac{k \cdot i}{n} \quad (1)$$

Onde:

k = condutividade hidráulica;

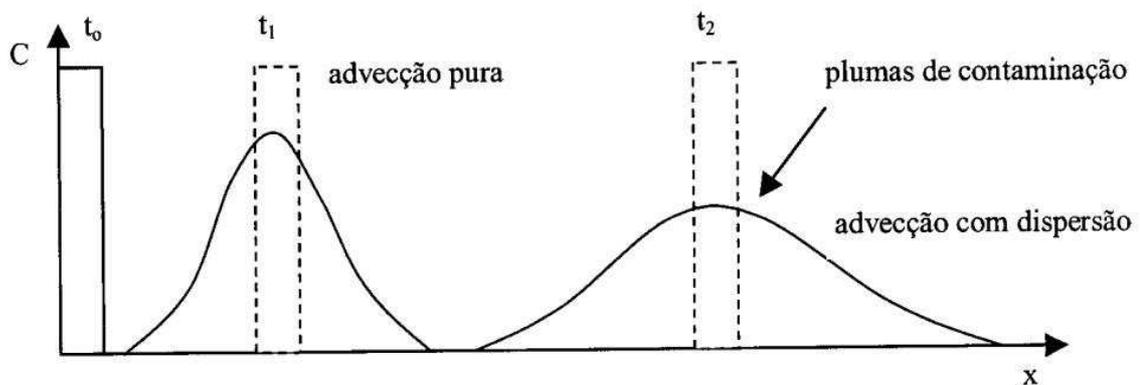
i = gradiente hidráulico;

n = porosidade efetiva do meio.

O valor da condutividade hidráulica ( $k$ ) varia significativamente para os diferentes tipos de solos. A condutividade hidráulica é um importante parâmetro do transporte de contaminantes já que representa a resistência que o meio oferece à percolação de água e, conseqüentemente, aos contaminantes que nela estão dissolvidos (CAPUTO, 1988; MACHADO, 2003). A porosidade efetiva é definida como o volume de espaço vazio que conduz a maior parte do fluxo, dividido pelo volume total dos solos (ROWE, 2001).

### Dispersão ou dispersão hidrodinâmica

Dispersão, ou mais oficialmente conhecido como dispersão hidrodinâmica, é o mecanismo responsável pelo espalhamento do poluente em um meio poroso onde o poluente passa a ocupar um volume maior do que na migração por advecção, resultando no aumento da velocidade em que a frente de contaminação é movimentada e no decréscimo do pico da concentração (ROWE, 2001). A Figura 1 ilustra o processo de espalhamento causado pela dispersão.



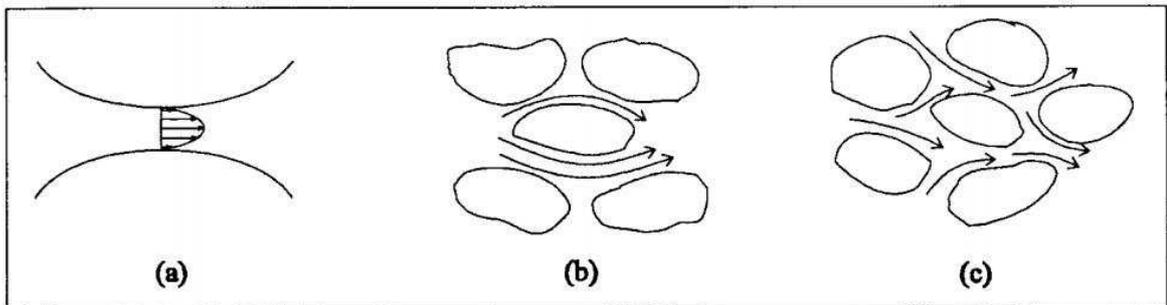
Fonte: Machado (2003)

Figura 1 – Representação do processo de espalhamento causado pela dispersão

O espalhamento do poluente em um meio poroso ocorre devido a dois fenômenos distintos: a dispersão mecânica e a difusão molecular. Quando o fluxo de percolação ocorre em altas velocidades, o processo de dispersão mecânica é predominante; porém, em fluxos de velocidade mais baixa, o processo de difusão molecular é que predomina (ROWE, 2001).

## Dispersão mecânica

A dispersão mecânica é o fenômeno que causa um espalhamento do poluente devido às variações de velocidade do fluido dentro de um meio poroso. Em uma escala microscópica, a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos, representados na Figura 2, onde o primeiro ocorre em canais individuais, devido à rugosidade das paredes dos canais formados pelas interligações dos poros do solo. As moléculas que estão mais próximas dos grãos têm maior atrito, movendo-se de forma mais lenta (Figura 2a). O segundo mecanismo depende dos diferentes tamanhos dos poros ao longo da trajetória de fluxo. Com a diferença na área superficial de contato entre o fluido e a superfície rugosa, a velocidade será diferente (Figura 2b). O terceiro mecanismo (Figura 2c) ocorre devido à tortuosidade e/ou comprimento da trajetória de fluxo. As interligações entre os poros podem formar canais mais ou menos tortuosos, portanto, mais ou menos extensos, fazendo com que algumas partículas movam-se mais rápido de que outras (FREEZE e CHERRY, 1979).



Fonte: Machado (2003)

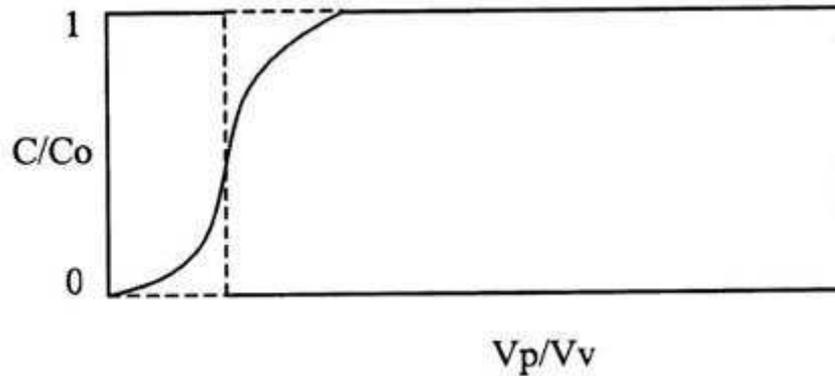
Figura 2 – Mecanismos de dispersão mecânica em escala microscópica

## Difusão molecular

Difusão, também conhecido como difusão molecular refere-se ao movimento de contaminantes sob um gradiente químico de concentração: as moléculas e íons tendem a se deslocar das regiões de maior concentração para as de menor, visando o equilíbrio. A difusão pode ocorrer até mesmo quando a direção do fluido é diferente da direção do movimento da contaminação e só cessará se não houver gradiente de concentração (SHARMA e REDDY, 2004).

Medindo-se a concentração do contaminante ao longo do tempo e traçando um gráfico da razão da concentração relativa ( $C/C_0$ ), em função da razão entre o volume percolado ( $V_p$ ) e o

volume de vazios da amostra ( $V_v$ ), obtém-se a curva representada pela Figura 3. Esta é a denominada curva característica do transporte ou curva de chegada (MACHADO, 2003).



Fonte: Machado (2003)

Figura 3 – Exemplo de uma curva de chegada

Visto que a dispersão hidrodinâmica possui como componentes a dispersão mecânica e a difusão molecular, a variável que descreve a dispersão hidrodinâmica ( $D$ ) pode ser definida como a soma de duas parcelas que representam: a dispersão mecânica ( $\alpha v$ ) e a difusão molecular ( $D^*$ ), de acordo com a Equação 2 (ROWE, 2001).

$$D = \alpha \cdot v + D^* \quad (2)$$

Onde:

$D$  = coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $L^2 \cdot T^{-1}$ );

$\alpha$  = coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade ( $L$ );

$v$  = velocidade de percolação do fluido ( $L \cdot T^{-1}$ );

$D^*$  = coeficiente de difusão molecular do soluto no meio ( $L^2 \cdot T^{-1}$ ).

O parâmetro  $\alpha$  é uma propriedade característica do meio poroso, enquanto que  $D^*$  é uma propriedade do meio e da substância (FREEZE e CHERRY, 1979).

A Equação 3 representa o transporte 1D do soluto através de solo homogêneo saturado, em regime permanente de fluxo:

$$R_d \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Segundo Ogata e Banks (1961) a solução da equação do transporte de advecção-dispersão pode ser representada pela Equação 4:

$$\frac{C}{C_0} = 0,5 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{Rd \cdot L - v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) + \exp \left( \frac{v \cdot L}{D} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{Rd \cdot L + v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (4)$$

Onde:

L – comprimento da coluna;

Rd – coeficiente de retardamento;

v – velocidade média;

t – tempo;

D – coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

A função do erro complementar (*erfc*) é dada por:

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u) \quad (5)$$

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\eta^2} d\eta \quad (6)$$

Tabelas de funções de erro e função de erro complementar estão disponíveis em livros de matemática. Esses valores de função de erro podem ser obtidos através de outras fontes, tais como pelo programa Microsoof Excel<sup>®</sup>. Em algumas vezes, pode ser necessário encontrar o *erfc* de um número negativo, que pode ser calculado utilizando-se a relação apresentada pela Equação 7 (SHARMA e REDDY, 2004).

$$\operatorname{erfc}(-u) = 1 + \operatorname{erf}(u) \quad (7)$$

Ogata e Banks (1961) formularam as condições iniciais e de contorno do ensaio de coluna para a Equação 4, sendo elas:

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

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

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

De acordo com Fetter (1993), a dispersão tem relação com o número de Peclet, onde nesta, a razão entre a parcela do transporte com a origem na advecção e a parcela do transporte com origem na dispersão hidrodinâmica, é dada a partir da Equação 8:

$$P_e = \frac{v \cdot L}{D} \quad (8)$$

Onde:

L = comprimento da coluna de solo ou ponto de coleta da amostra de efluente.

Os valores mais elevados do número de Peclet (p.e.,  $Pe > 10$ ), representam que a predominância é do processo advectivo. Todavia, quando os valores são mais baixos, ou seja, inferiores a 10 as soluções diferem-se de modo significativo (FETTER, 1993).

Além dos processos físicos já descritos, as reações químicas entre o solo e os contaminantes também podem ocorrer. A seguir serão apresentadas as principais reações químicas juntamente com os processos de interação entre o solo e os contaminantes.

#### 2.2.1.2 Processos químicos

Dependendo do solo e da solução contaminante, as reações químicas também devem ser consideradas no transporte de contaminantes. Segundo Rowe (2001) e Sharma e Reddy (2004), as reações a serem consideradas para a avaliação da contaminação e transporte de substâncias químicas são: adsorção-dessorção, precipitação-dissolução, reações de oxidação-redução, reações de ácido-base, complexação e troca iônica.

#### **Adsorção**

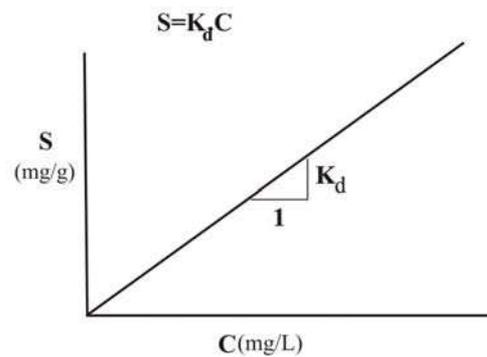
Adsorção pode ser definida como a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Constitui-se em um dos processos mais importantes no controle da qualidade da água sendo o uso mais freqüente no tratamento de água de abastecimento e, atualmente na recuperação de águas contaminadas (ROWE, 2001). A adsorção nos sistemas do solo depende de parâmetros, tais como, o pH e o metal adsorvente (MIRSAL, 2008).

Os mecanismos de adsorção subdividem-se em: adsorção física, ocorrendo principalmente em razão de forças eletrostáticas: atração e repulsão eletrostática segundo a Lei de Coulomb, interações dipolo-dipolo, interações de dispersão (ou forças de London van der Waals) e pontes de hidrogênio. A adsorção química é uma ligação química, geralmente covalente entre uma molécula e átomos superficiais resultando na formação de novos compostos. A adsorção física envolve energias de ligação mais fracas e é mais reversível do que a adsorção química (BOSCOV, 2008). Embora seja muito difícil de distinguir a adsorção física da adsorção química pode-se dizer que geralmente a quantidade de material fisicamente adsorvida diminui com o aumento da temperatura, enquanto que esta relação para o material quimicamente adsorvido é invertida (MIRSAL, 2008).

Segundo Sharma e Reddy (2004), muitos fatores afetam a adsorção dos contaminantes nos solos, tais como as características dos contaminantes (solubilidade da água, caráter polar-iônico), dos solos (mineralogia, permeabilidade, porosidade, textura, homogeneidade, conteúdo de carbono orgânico, carga e área superficial) e as características do fluido (pH, conteúdo de carbono orgânico dissolvido). A relação entre o contaminante adsorvido pelo solo (S) e o presente na solução do solo (C) em equilíbrio é conhecido como isoterma, cujo termo é referente a condições de temperatura constante. Há três diferentes tipos de isotermas de adsorção: linear, de Freundlich e de Langmuir.

### **Isotermas de adsorção**

A isoterma mais simples é a isoterma linear de distribuição,  $K_d$  (também chamada de coeficiente de partição), que é amplamente utilizada para descrever a adsorção no solo e na superfície perto de ambientes aquáticos (MIRSAL, 2008). A relação gráfica entre a concentração de metal adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de isoterma de adsorção (SHARMA e REDDY, 2004). A isoterma linear, representada pela Figura 4, é expressa matematicamente pela Equação 9.



Fonte: Sharma e Reddy (2004)  
 Figura 4 – Ilustração da isoterma linear

$$S = K_d \cdot C \quad (9)$$

Onde:

S = massa do contaminante adsorvido por unidade de massa seca do sólido (mg/kg);

C = concentração do contaminante na solução em equilíbrio (mg/L);

$K_d$  = coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (L/kg ou  $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

O valor numérico do coeficiente de distribuição é função das propriedades do solo e da composição da solução logo, cada poluente tem seu valor de  $K_d$  característico para cada solo, especificamente. Os valores de  $K_d$  são tipicamente obtidos a partir de ensaios em laboratório: ensaios de batelada, testes de coluna, testes de difusão ou ainda estimados por correlações empíricas (ROWE, 2001).

O  $K_d$  é um termo genérico, destituído de mecanismo e utilizado a fim de descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida sendo expresso em razão de uma concentração, assumindo que somente a dissolução e nenhuma outra interação possa ocorrer. A situação pode ser ainda mais complexa devido à dissociação e/ou associação da molécula e assim alterar a sua especiação e estequiometria (YONG et al., 1992).

O uso do  $K_d$  é conveniente porque além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, fornece uma avaliação das propriedades de adsorção que permite comparar diferentes solos ou elementos, tornando imprescindível em modelos de previsão de risco ambiental (STAUNTON, 2001 em SOARES, 2004). Baixos valores de  $K_d$  indicam que a maior parte do metal presente no sistema permanece em solução, portanto disponível para transporte ou para outros processos químicos ou ainda para absorção pelas raízes das plantas.

Todavia, altos valores de  $K_d$  refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (ANDERSON e CHRISTENSEN, 1988 em SOARES, 2004).

A derivação dos valores de  $K_d$  para metais é mais complicada do que para os compostos orgânicos. Ao contrário dos compostos orgânicos, onde o  $K_d$  é largamente influenciado pelo teor de matéria orgânica, os coeficientes de distribuição para metais são afetados pelas diferentes condições que o solo apresenta que aliadas às diferenças dos métodos experimentais, resultam em ampla variação dos valores de  $K_d$  (SOARES, 2004).

O coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) é utilizado para definir o coeficiente de retardação,  $R$ , conforme pode ser visualizado na Equação 10:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot K_d \quad (10)$$

Onde:

$n$  = porosidade;

$\rho_d$  = densidade seca.

Utilizando o fator  $R$ , de retardação, pode ser calculada a velocidade do contaminante,  $V_{cont}$ , pela Equação 11:

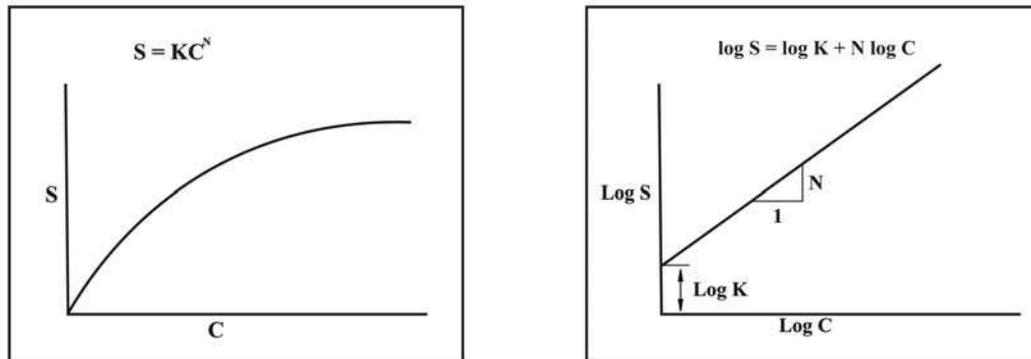
$$V_{cont} = \frac{V_s}{R} \quad (11)$$

O fator  $R$  é geralmente maior que 1, contudo, a Equação 8 mostra que a velocidade de migração do contaminante é mais baixa que o fluxo da água. A isoterma linear é a mais utilizada devido à sua simplicidade, porém é geralmente válida para baixas taxas de concentração de contaminante (SHARMA e REDDY, 2004).

Para altas concentrações, a isoterma de adsorção de Freundlich é utilizada, conforme representada pela Equação 12, onde  $K$  e  $N$  são constantes:

$$S = K \cdot C^N \quad (12)$$

Para calcular os valores de  $K$  e  $N$  a Equação 9 é linearizada a partir da plotagem de  $\log C$  versus  $\log S$ , conforme ilustrado pela Figura 5.



Fonte: Sharma e Reddy (2004)  
 Figura 5 – Ilustração da isoterma de Freundlich

De acordo com a isoterma de Freundlich, o fator de retardação pode ser dado a partir da Equação 13.

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot KNC^{N-1} \quad (13)$$

A velocidade do contaminante pode ser calculada utilizando-se a Equação 8 sendo dependente da concentração do contaminante. Se  $N = 1$ , a Equação 10 reduz-se à adsorção linear (SHARMA e REDDY, 2004).

Outra relação não-linear entre  $S$  e  $C$  é a isoterma de adsorção de Langmuir, a qual foi desenvolvida baseada no conceito de que a superfície de um sólido possui infinitos locais de adsorção. A adsorção não ocorre se todos os locais de adsorção estão cheios. Matematicamente, esta isoterma pode ser representada pela Equação 14 (SHARMA e REDDY, 2004).

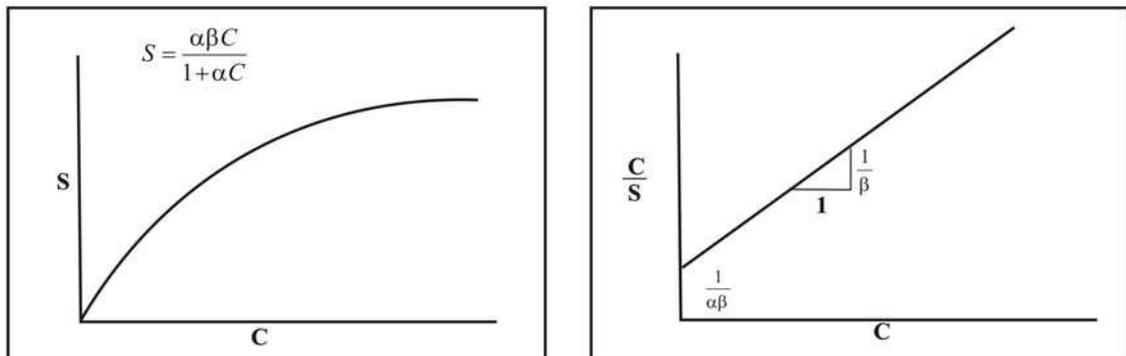
$$S = \frac{\alpha\beta C}{1 + \alpha C} \quad (14)$$

Onde:

$\alpha$  = constante de adsorção relacionada com a energia de ligação ( $\text{mg}^{-1}$ );

$\beta$  = quantidade máxima que o contaminante pode ser adsorvido pelo sólido ( $\text{mg/kg}$ ).

Para calcular estes parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , um gráfico  $C$  versus  $C/S$  é utilizado onde a melhor linha de ajuste é traçada, conforme pode ser observado na Figura 6.



Fonte: Sharma e Reddy (2004)  
 Figura 6 – Ilustração da isoterma de Langmuir

Segundo Sharma e Reddy (2004), o declive da linha reta é  $1/\beta$  e a intercepção é igual a  $1/\alpha\beta$ . Utilizando-se estes valores,  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser calculados. O fator de retardação para esta isoterma é dada pela Equação 15:

$$R_R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \cdot \frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C)^2} \quad (15)$$

A velocidade da migração do contaminante depende da concentração  $C$  e, novamente, pode ser calculada a partir da Equação 8 (SHARMA e REDDY, 2004).

Todas as isotermas citadas são válidas para condições de equilíbrio. Para a maioria das situações, esta condição é válida. A isoterma de adsorção linear é a mais utilizada na prática, por esta razão,  $K_d$  é frequentemente necessário para definir adsorção. Três diferentes abordagens podem ser seguidas para determinar  $K_d$ : métodos empíricos, laboratoriais e de campo (SHARMA e REDDY, 2004).

### Precipitação e dissolução

A precipitação e a dissolução dos sólidos são dois dos mais importantes fatores de controle de substâncias químicas nas águas subterrâneas (ROWE, 2001). São processos fundamentais na natureza e responsáveis pela ocorrência da transferência de grande quantidade de massa para o ambiente de subsuperfície (REDDI e INYANG, 2000).

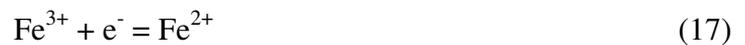
Quando determinada substância passa a apresentar concentração superior ao seu grau de solubilidade em uma solução ocorre o fenômeno da precipitação. A precipitação consiste no

desprendimento da substância inicialmente dissolvida em solução; constituindo-se de um processo reversível. No caso da concentração da substância diminuir, voltando a apresentar valores menores do que o seu grau de solubilidade pode ocorrer uma dissolução da substância precipitada, constituindo-se o processo inverso da precipitação (COSTA, 2002).

A precipitação pode acontecer na superfície dos grãos sólidos ou na água entre os poros onde as substâncias precipitadas permanecem em suspensão. No transporte de contaminantes é assumido que a precipitação pode ocorrer quando há transferência do soluto resultando na acumulação de uma nova substância, formando uma nova fase sólida solúvel (YONG, 1992).

### **Reações de oxidação-redução**

Segundo Reddi e Inyang (2000), as reações de oxidação-redução envolvem a troca de elétrons, que ocorre similarmente à troca de prótons no caso das reações de ácido-base. A oxidação-redução refere-se à remoção e à aceitação de elétrons, respectivamente. Exemplos destas reações são dados pelas Equações 16 e 17.



A Equação 16 envolve a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , que está doando um elétron. A Equação 17 envolve a redução do  $\text{Fe}^{3+}$ , que aceita um elétron.

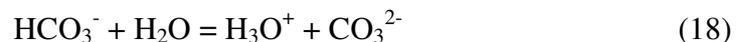
As reações de oxidação redução envolvem a transferência de elétrons. A reação redox é medida em termos de  $p^e$  ou Eh (potencial redox). Grandes valores de  $p^e$  indicam que a atividade do elétron é baixa o qual favorece a existência de espécies pobres de elétrons ou oxidadas. Baixos valores de  $p^e$  indicam alta atividade eletrônica o qual favorece existência de espécies ricas em elétrons, ou espécies reduzidas (SHARMA e REDDY, 2004).

As reações de oxidação e redução são muito importantes para a hidrologia dos contaminantes uma vez que controlam a mobilidade dos íons de metais em soluções e em reações de biodegradação e biotransformação (ROWE, 2001).

## Reações de ácido-base

As reações de ácido e base são os processos mais importantes que envolvem a troca de íons de hidrogênio ( $H^+$ ). Estas reações ocorrem quase que instantaneamente entre as substâncias que tendem a perder íons  $H^+$  (ácidos) e aquelas que tendem a ganhar o mesmo íon (bases). Eles alteram o pH do sistema que por sua vez afeta outros mecanismos, tais como a sorção. Muitas vezes, é o efeito indireto de reações de ácido-base (através de alterações no pH) que resulta em grande importância na modelagem de transporte. Devido à estas mudanças de pH as substâncias químicas envolvidas nestas reações podem apresentar influência no transporte de contaminantes (REDDI e INYANG, 2000).

Segundo Sharma e Reddy (2004), as reações de ácido e base envolvem o ganho e a perda de prótons ( $H^+$ ) ou hidroxilas ( $OH^-$ ), onde a resistência de um ácido ou base está relacionada à medida de que os prótons são ganhos ou perdidos, respectivamente. Exemplos destas reações são dados pelas Equações 18 e 19:



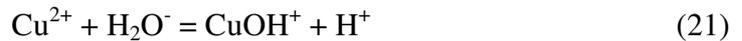
Na reação representada pela Equação 18 a molécula de água serve como base, aceitando um próton. Na Equação 19 a molécula de água serve como ácido, doando um próton.

As reações de ácido e base afetam o pH e a química do solo e das águas subterrâneas. Em águas subterrâneas o pH e a especiação do carbonato são dependentes entre si e estão em função do equilíbrio de ionização para as espécies de carbonatos e água, e bases fortes adicionadas através da dissolução dos minerais de carbonato ou silicato (SHARMA e REDDY, 2004).

## Complexação

A complexação é descrita como um processo de combinação de íon ou moléculas em uma fase dissolvida. Os ligantes, que envolvem átomos ou íons podem incluir espécies orgânicas ou inorgânicas. Os complexos podem ser carregados ou descarregados e a solubilidade do complexo pode ser afetada (SHARMA e REDDY, 2004).

A complexação envolve reações entre cátions simples (usualmente metálicos) e ânions, chamados ligantes. Os ligantes podem ser inorgânicos, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  ou orgânicos, como os aminoácidos. Exemplos de reações de complexação são dados pelas Equações 20 e 21 (YONG, 1992; REDDI e INYANG, 2000).



As reações de complexação podem ocorrer em séries, onde o complexo formado em uma reação participa como ligante na próxima reação. Um exemplo é a reação que envolve  $\text{Cr}^{3+}$ , apresentada pelas Equações 22 a 24 (REDDI e INYANG, 2000).



A especiação do Cr pode ser controlada pelo pH do fluido e, por conseguinte, pelas reações de ácido-base. As reações de complexação são importantes no estudo de transporte de metais em subsuperfície (REDDI e INYANG, 2000).

A maioria das reações de complexação inorgânica são cineticamente rápidas no que diz respeito ao fluxo de água, podendo ser examinadas quantitativamente pelo uso de conceitos de equilíbrio. A complexação facilita o transporte de metais tóxicos como cádmio, cromo, chumbo e urânio. Em geral os metais tóxicos em água subterrânea são mais solúveis a baixos valores de pH, onde a maioria da massa de metal existe como um íon carregado. Ignorando os efeitos de sorção, a mobilidade decai uma vez que o pH aumente. Sob estas circunstâncias as reações de complexação podem aumentar ou diminuir a solubilidade e a mobilidade dos metais (ROWE, 2001).

### **Troca iônica**

A troca iônica se divide em troca catiônica e troca aniônica.

## Troca catiônica

Uma importante propriedade que os solos apresentam é a capacidade de troca catiônica (CTC), que expressa a quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa representando, de forma indireta, a quantidade de cargas negativas do solo. Os íons adsorvidos nas superfícies da fase sólida do solo que estão ligados às superfícies por ligações eletrostáticas podem ser trocados ou substituídos por outros íons da solução do solo. Os íons também podem passar com rapidez da fase sólida para a solução do solo, para repor os íons nutrientes que são absorvidos por plantas ou que percolam no perfil do solo para as camadas mais profundas (MEURER, 2006).

Na troca de íons, reações eletrostáticas ocorrem entre os íons da vizinhança da partícula carregada e os da camada difusa. Essas reações são geralmente rápidas, reversíveis, estequiométricas e em muitos casos, há seletividade (preferência) de um íon sobre outro íon na superfície carregada. As reações são reversíveis porque podem ocorrer nos dois sentidos; são estequiométricas porque os íons são deslocados da superfície da partícula por quantidade equivalente, em termos de carga, por outros íons. A seletividade pode ser explicada através da lei de Coulomb, já que as forças eletrostáticas ocorrem nas trocas de íons. No caso dos elementos com a mesma valência, os íons com menor raio de hidratação terão preferência (MEURER, 2006).

Os valores para a capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais e óxidos encontrados no solo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais e de óxidos encontrados no solo

Mineral	Capacidade de troca catiônica (cmolc/kg)
Caulinita	0 – 1
Óxidos	2 - 4
Micas	10 – 40
Vermiculita	100 – 150
Montmorilonita	80 – 150
Matéria orgânica	200 - 300

Fonte: McBride (1994) e Sparks (1995) em Meurer (2006)

O aumento da concentração de um íon na solução do solo pode deslocar íons adsorvidos, pelo princípio da ação de massas, ou seja, cátions de menor valência podem deslocar outros de maior valência, desde que esteja presente em alta concentração (MEURER, 2006).

Conforme Sharma e Reddy (2004), as trocas iônicas mais comuns que podem ocorrer naturalmente no solo, em ordem decrescente, são as seguintes:

- cátions:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$
- ânions:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NO}_3^-$

### **Troca aniônica**

Apesar de ser menos estudada que a troca catiônica, a troca aniônica também ocorre nos solos. A troca aniônica ocorre em função da substituição de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) ou da adsorção de íons que possuam formas semelhantes ao tetraedro de sílica, como os fosfatos, arsenatos, e carbonatos, nas extremidades dos tetraedros de sílica (GRIM, 1968 em MACHADO, 2003).

A capacidade de troca aniônica normalmente não é especificada em laudos de análises de solos, devido à sua baixa utilidade. A capacidade de troca aniônica teria maior utilidade para a quantificação das quantidades de ânions como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  que poderiam estar adsorvidos como complexos de esfera-externa. Entretanto, isso não acontece porque em solos de regiões tropicais, o pH normalmente é ácido, estando assim, abaixo da PCZ (ponto de carga zero) de componentes do solo que apresentam cargas dependentes de pH e, assim, a carga líquida superficial das partículas é positiva, atraindo ânions. No caso de outros ânions como fosfato, molibdato e sulfato são adsorvidos preferencialmente em relação ao  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , na forma de complexos de esfera-interna, ou seja, quimiossorvidos, deixando os íons cloro e nitrato livres na solução do solo (MEURER, 2006).

### **Adsorção específica (quimiossorção) de cátions e ânions**

Os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês apresentam grupos funcionais de superfície capazes de adsorver quimicamente cátions metálicos, como complexos de esfera-interna. Os cátions metálicos que podem ser adsorvidos dessa forma, alguns deles micronutrientes das plantas, tais como, Zn, Cu, Fe e Mn, e outros tóxicos, como Al, Cd e Pb, ligam-se aos grupos funcionais de superfície sem a interposição das moléculas de água; formando, portanto um complexo de esfera-interna, não sendo, assim, cátions trocáveis (MEURER, 2006).

A eletronegatividade é um fator importante para determinar qual cátion será preferencialmente quimiossorvido. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação. Para os cátions divalentes, a ordem de preferência, baseada na eletronegatividade, pode ser:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Sr}$ . Todavia, baseando-se na eletrostática, a ligação mais forte pode ser formada pelo metal com maior razão de carga/raio, podendo resultar em uma diferente ordem de preferência para esses mesmos metais:  $\text{Ni} > \text{Mg} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Pb}$ ; e pode também prever que metais trivalentes como  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , devem ser quimiossorvidos preferencialmente sobre todos os metais divalentes (McBRIDE, 1994 em MEURER, 2006).

### **2.3 Fatores que influenciam o transporte**

Alguns fatores podem influenciar no transporte de contaminantes no solo e estes estão relacionados ao fluido percolante, ao solo e às condições ambiente que estão envolvidas no processo de migração e retenção (COSTA, 2002). A migração do contaminante pelo solo envolve basicamente o solo, o poluente e o meio ambiente onde cada um destes fatores pode influenciar a mobilidade do contaminante através das suas características físicas e químicas. Segundo Elbachá (1989) em Machado (2003), os principais fatores são:

Solo - tipo, mineralogia, distribuição granulométrica, estrutura, capacidade de troca iônica, tipo de íons adsorvidos, tipo e teor de matéria orgânica presente;

Contaminante - tipo de contaminante, concentração e a presença de outras substâncias, densidade, viscosidade, pH, polaridade, solubilidade, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio;

Meio Ambiente - condições hidrogeológicas, condições aeróbias ou anaeróbias, temperatura, microorganismos, potencial de óxido-redução.

A mineralogia das argilas é um fator importante influenciando o transporte de contaminantes, uma vez que as propriedades típicas das argilas são funções basicamente dos argilominerais. As diversas espécies de argilominerais influenciam, de forma diferenciada no comportamento dos solos no que diz respeito à capacidade de adsorção, atividade e condutividade hidráulica (ELBACHÁ, 1989 em FLOSS, 2008).

A textura é uma característica relacionada às diferentes proporções de areia, silte e argila, e influencia muito outras propriedades do solo (MEURER, 2006). A textura afeta as propriedades do solo, a condutividade hidráulica e a retenção de umidade, resultando em

efeito importante na capacidade de transporte e retenção de metais. A migração de metais no solo ocorre de forma diferenciada nas zonas saturada e insaturada. De forma simplificada uma maior saturação do solo implica em menor condutividade hidráulica e, portanto, menor velocidade de escoamento da água com redução da velocidade de migração de metais dissolvidos por advecção (SOARES, 2005).

A estrutura refere-se ao agrupamento das partículas unitárias do solo em agregados. A agregação é resultante da atração entre as partículas (devido às cargas elétricas de superfície) e da ação de agentes cimentantes ou aglutinadores como a matéria orgânica e os óxidos de ferro (MEURER, 2006).

A capacidade de retenção de água é uma propriedade importante do solo. Os solos possuem diferentes capacidades em reter água. A quantidade de água existente no solo provém das chuvas ou de irrigações. A água é o veículo de transferência de nutrientes do solo para a planta. A água que percola no perfil do solo transporta verticalmente (lixívia) nutrientes e outros íons que estão dissolvidos na solução do solo, podendo também levar contaminantes, como os metais tóxicos para a profundidade do solo, contaminando o lençol freático (MEURER, 2006).

A porosidade é o espaço do solo ocupado pelo ar e pela água. Os solos possuem poros de diferentes tamanhos e em número variado. Solos argilosos apresentam maior porosidade total e uma grande quantidade de microporos e os solos arenosos apresentam, geralmente, grande número de macroporos (MEURER, 2006).

O tamanho dos grãos e o volume de poros são os fatores mais importantes para o controle da percolação de água dentro do solo (MIRSAL, 2008). O tamanho dos grãos do solo interfere diretamente na interação solo-componente da solução. Em partículas de diâmetros maiores que  $2\mu\text{m}$  a atividade superficial é muito baixa, sendo considerada inerte. As partículas de diâmetros menores que  $2\mu\text{m}$ , que fazem parte da fração argilosa (argilominerais e oxihidróxidos) e apresentam alta atividade em superfície, devido à alta superfície específica onde as reações ocorrem, apresentam comportamento coloidal. Este comportamento coloidal afeta de tal forma o comportamento de um solo que basta a presença de pequenas quantidades da fração argila, para ocorrer mudanças nas propriedades físicas ou físico-químicas do solo. Tais mudanças podem ocorrer na deformabilidade, nas resistências, na permeabilidade, na capacidade de retenção de água, como também nos valores de pH, na CTC, nas reações de superfície, entre outras (TEIXEIRA, 2008).

O pH do solo é inerente de componentes que formam o material de origem e tende a diminuir com o tempo. A adição de calcário e outros materiais de base são normalmente

utilizados para manter o pH do solo em uma escala desejável. A diminuição acentuada ou aumento excessivo nos valores de pH podem causar deficiências ou toxicidades de nutrientes, resultando em efeitos adversos. Isso faz com que os valores de pH estejam entre os mais importantes indicadores de qualidade do solo (MIRSAL, 2008). A variação do pH da solução pode influenciar significativamente no transporte de contaminantes já que altera a capacidade de troca iônica, a precipitação de compostos e a dissolução de componentes do solo (BORGES et al, 1996). Como a troca iônica é, em geral, o principal mecanismo de adsorção, é natural que a capacidade de adsorção dos solos seja influenciada pela alteração do pH da solução. A adsorção de cátions inorgânicos aumenta quando o pH do meio é mais elevado (MACHADO, 2003).

A capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos é geralmente medida pelo rendimento de cátions do solo através de extração com uma solução de acetato de amônio (MIRSAL, 2008). A capacidade de troca catiônica expressa a quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa, representando indiretamente a quantidade de cargas negativas do solo. Dentro dos fatores que afetam a CTC do solo estão: tipo e quantidade de argilominerais, teor de matéria orgânica, pH da solução do solo e adsorção específica de íons. A CTC é uma característica importante do solo no que diz respeito ao comportamento de retenção de íons metálicos. O efeito da interação da matéria orgânica com os argilominerais e os óxidos do solo resulta na diminuição das cargas positivas, resultando no aumento da CTC (TEIXEIRA, 2008).

Muitas características e propriedades do solo são afetadas pela presença de matéria orgânica. Apesar de encontrar-se em pequena quantidade, quando comparado com a fração mineral, a matéria orgânica é importante para os sistemas de produção agrícola devido aos efeitos que produz nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo (MEURER, 2006). Devido à capacidade de liberar ou receber íons  $H^+$ , oferece resistência à modificação do pH do solo (poder tampão da acidez) (MEURER, 2006; TEIXEIRA, 2008). Pela alta reatividade, regula a disponibilidade de vários micronutrientes essenciais ( $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , entre outros), bem como a atividade de metais tóxicos e de elementos fitotóxicos, como a do  $Al^{3+}$  em solos ácidos. A matéria orgânica afeta também a mobilidade, volatilidade, biodegradabilidade e consequente fitotoxicidade de outras moléculas orgânicas ou inorgânicas adicionadas ao solo (metais tóxicos, herbicidas, inseticidas, resíduos de indústrias ou de sistemas de produção animal, entre outras) (MEURER, 2006).

Um fator de importância que deve ser considerado no transporte de contaminantes é a velocidade de percolação. A velocidade elevada implica na redução do retardamento, já que o

tempo disponibilizado para as interações entre o solo e o soluto ocorra é menor. Todavia, o retardamento é aumentado em situações onde a velocidade é nula (MACHADO, 2003).

Para Elbachá (1989) em Floss (2008), na variação da temperatura podem ocorrer três efeitos básicos para a retenção do contaminante: alteração da permeabilidade do solo, alteração da velocidade dos processos de transferência e propiciar ocorrência de reações que não se processam a temperatura ambiente. De uma maneira geral, o fator de retardamento tende a aumentar à medida que diminui a concentração inicial da substância.

## **2.4 Ensaio de coluna**

O ensaio de coluna é um dos principais ensaios capazes de fornecer informações acerca dos parâmetros de transporte de contaminantes (DEMUELENAERE, 2004). O objetivo do ensaio é determinar os parâmetros de transporte, coeficiente de dispersão e fator de retardamento, que descrevem a migração de espécies químicas, ou contaminantes, através de um meio poroso, em condições controladas de laboratório (SHACKELFORD, 1995) em AZEVEDO (2005). O ensaio de coluna permite a avaliação da condutividade hidráulica e reproduz o transporte de um contaminante pelo solo. Este ensaio simula a percolação de um contaminante de concentração conhecida pelo solo, com fluxo ascendente (NASCENTES, 2006).

Segundo Plassard et al., 2000, a retenção de metais depende da reação cinética e do tempo de contato entre os íons de metais e o solo. O teste de coluna geralmente é considerado como uma simulação mais realística das condições de campo. Ainda, segundo Buszewski e Kowalkowski (2006), o experimento de lixiviação em coluna pode prever quantitativamente a adsorção e o transporte dos diferentes contaminantes no solo sob diversas condições.

Segundo os estudos realizados por Farias (1999) em Demuelenaere (2004) os valores de pH crescentes com a profundidade foram apresentados e correlacionados aos teores de matéria orgânica decrescentes. Para valores de pH mais baixos a mobilidade foi evidenciada enquanto que em pH mais elevados a tendência foi favorecer a retenção. Para este caso, já que o perfil do solo apresentou a maior parte de seus elementos homogêneos, a matéria orgânica foi o fator mais importante para o controle da mobilidade dos elementos.

Nascentes et al. (2003) realizaram ensaios de batelada e coluna para determinação de parâmetros de transporte de alguns metais tóxicos em um solo residual destacando-se em suas

evidências, a seqüência de mobilidade obtida para os metais estudados:  $Mn^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cr^{+3}$ .

Korf et al. (2007) utilizaram o ensaio de coluna para investigar a atenuação natural para os metais: Al, Cr, Zn, Cu, Mn e Fe, cujos metais estavam presentes no chorume do aterro sanitário do município de Carazinho/RS. Foram realizados três ensaios com o chorume amostrado e outros três ensaios com chorume enriquecido com metais. Os resultados evidenciaram que o solo possui elevada capacidade de atenuação de metais, uma vez que a concentração de metais retidos no solo foi elevada.

### 3. MÉTODOS E MATERIAIS

#### 3.1 Métodos e técnicas utilizados

##### 3.1.1 Programa experimental

A presente pesquisa, baseada no programa experimental ilustrado pela Figura 7, contemplou a retirada das amostras de solo, caracterização física e química das amostras, moldagem dos corpos de prova, ensaios de coluna com a percolação das soluções contaminantes monoespécie e multiespécie, a extração dos metais e a retro análise dos ensaios.

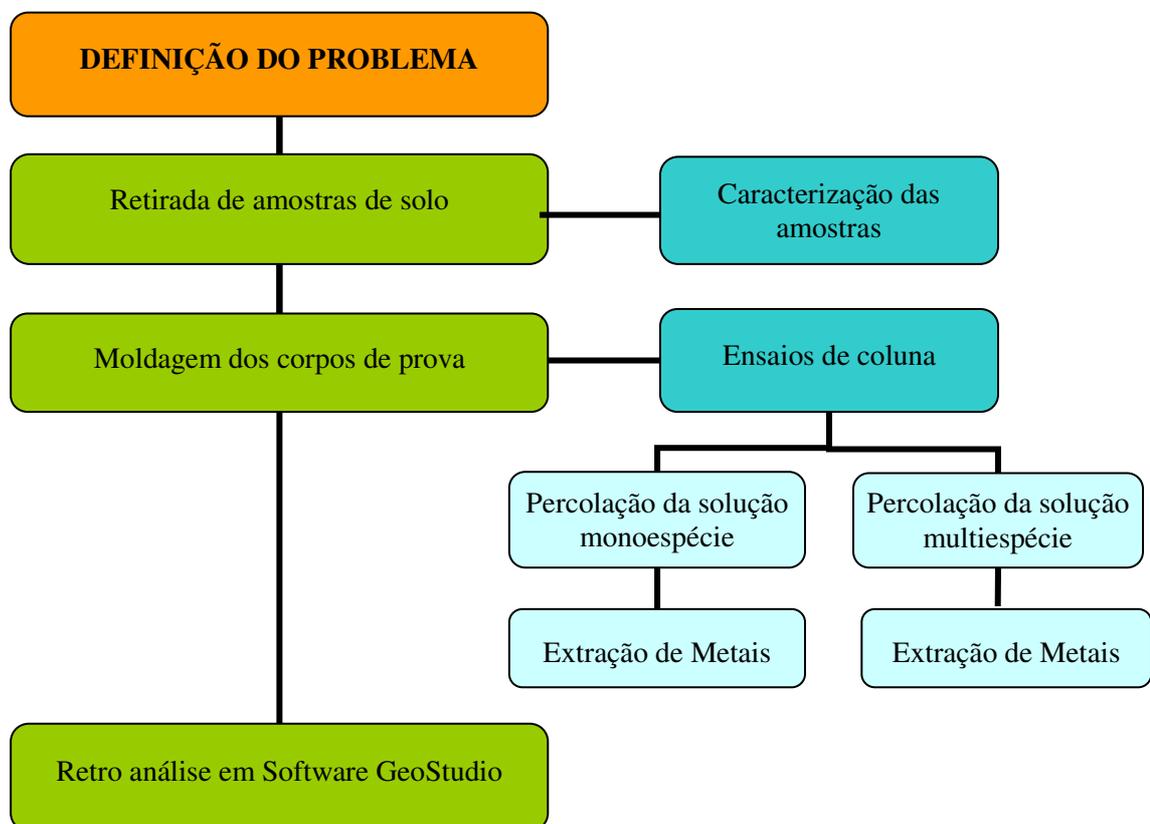


Figura 7 – Fluxograma da pesquisa

### 3.1.2 Planejamento experimental

No campo experimental de geotecnia da Universidade de Passo Fundo (UPF), quatro blocos de solo foram coletados para a moldagem dos quinze corpos de prova necessários para a realização dos ensaios. Os corpos de prova foram submetidos à percolação das soluções contaminantes monoespécie e multiespécie com os metais  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  sob a concentração total de 5 mg/L para as soluções monoespécie e concentração total de 20 mg/L para as soluções multiespécie.

A concentração utilizada para as soluções monoespécie e multiespécie foi escolhida observando-se o aspecto financeiro disponível para o laboratório e, ainda, que essas concentrações extrapolassem os limites de intervenção propostos pela Cetesb (2005). De acordo com a Tabela 2, a concentração de 5mg/L inserida para cada metal em ambas as soluções contaminantes, representam extrapolações quando observados os valores de intervenção determinados pela Cetesb.

Tabela 2 – Limites de intervenção de espécies metálicas para águas subterrâneas

Metais	CETESB (2005)	Extrapolação
$\text{Cr}^{3+}$	0,050 mg.L <sup>-1</sup>	100
$\text{Cd}^{2+}$	0,005 mg.L <sup>-1</sup>	1000
$\text{Ni}^{2+}$	0,020 mg.L <sup>-1</sup>	250
$\text{Pb}^{2+}$	0,010 mg.L <sup>-1</sup>	500

Fonte: Cetesb (2005)

O valor de Intervenção é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana (CETESB, 2005).

A mesma concentração de metais foi inserida nos ensaios realizados com as soluções multiespécie e monoespécie para possibilitar a posterior comparação entre os resultados obtidos através destes ensaios.

A aleatorização dos ensaios foi realizada através do software Microsoft Excel<sup>®</sup>, com três repetições para cada solução contaminante. A capacidade total que o equipamento apresenta para ensaiar os corpos de prova foi considerada para a aleatorização dos ensaios. Como o equipamento permite ensaiar três corpos de prova simultaneamente, a aleatorização foi realizada em cima desta possibilidade, conforme apresentado no Quadro 1.

Blocos	Ordem de execução	Tratamentos
1	01	Ni <sup>2+</sup>
	02	Pb <sup>2+</sup>
	03	Ni <sup>2+</sup>
2	04	Pb <sup>2+</sup>
	05	Cd <sup>2+</sup>
	06	Cd <sup>2+</sup>
3	07	Pb <sup>2+</sup>
	08	Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>
	09	Cr <sup>3+</sup>
4	10	Ni <sup>2+</sup>
	11	Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>
	12	Cd <sup>2+</sup>
5	13	Cr <sup>3+</sup>
	14	Cr <sup>3+</sup>
	15	Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>

Quadro 1 – Ordem de execução e aleatorização dos ensaios

Conforme pode ser visualizado no Quadro 1, cinco ensaios de coluna foram realizados com a lotação completa do equipamento de coluna. A ordem de execução dos ensaios foi utilizada para a correta alocação dos corpos de prova no equipamento de coluna e também para o preparo das soluções contaminantes, que foram sempre preparadas anteriormente a cada ensaio, ou seja, para cada tratamento uma solução contaminante foi preparada de forma individual e anterior ao ensaio.

O planejamento deste experimento apresentou as seguintes características:

- Número de fatores: 1
- Número de blocos: 5
- Número de tratamentos: 5
- Número de repetições: 3
- Número de observações:  $5 \times 5 \times 3 = 75$

Como cada tratamento foi submetido à extração de metais e esta requer que os corpos de prova sejam divididos em camadas, o número de observações totalizou em 75 devido à divisão de cada corpo de prova em cinco camadas.

### 3.1.3 Local de estudo

Passo Fundo é um município brasileiro pertencente ao estado do Rio Grande do Sul com área aproximada de 760 km<sup>2</sup> e cerca de 200 mil habitantes. Considerada a “Capital do Planalto Médio”, é um dos maiores municípios do norte do estado, com densidade demográfica de 223 habitantes por km<sup>2</sup>. Pela classificação de Köeppen, o clima é descrito como subtropical úmido, com chuvas bem distribuídas durante o ano.

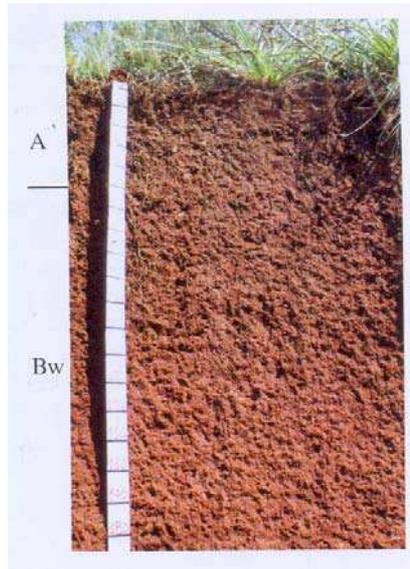
Segundo a Prefeitura Municipal de Passo Fundo (2009) o município, por se encontrar nas áreas mais altas e serranas da região (687 metros acima do nível do mar) tem como temperatura média anual 17,5C° e 72% de umidade relativa do ar. Na vegetação, predominam campos abertos com matas nativas do tipo Floresta Subtropical com araucária. O relevo caracteriza-se por ser ondulado e suave ondulado, formado por elevações com longos pendentes que criam depressões fechadas, as coxilhas. Possui terras que são facilmente corrigidas com adubos e fertilizantes. A hidrografia constitui-se dos cursos de água: Rio Passo Fundo, Rio Taquari, Rio Jacui, Rio da Várzea, Arroio Mirar, Arroio Pinheiro Torto, Arroio Passo Herval, Arroio Chifroso, Arroio Conceição, Arroio Engenho Velho, Arroio Antônio e as barragens de Capingüi e Ernestina. Os solos são derivados de derrame basáltico, profundos e bem drenados, pertencentes ao grupo Latossolo Vermelho.

Os Latossolos são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm, se o horizonte A apresenta mais que 150 cm de espessura (EMBRAPA, 1999).

Os Latossolos são solos bem drenados, normalmente profundos a muito profundos, apresentando no perfil uma seqüência de horizontes A-Bw-C, onde o horizonte Bw é do tipo B latossólico. O horizonte B latossólico é um horizonte B sem gradiente textural em relação ao horizonte A, bem drenado, com estrutura em blocos fraca a moderada ou microgranular forte, argila de baixa atividade (<17cmol/Kg de argila); baixo teor de minerais intemperizáveis (<4%) e de fragmentos de rochas (<5%), com textura franco arenosa ou mais argilosa. Os Latossolos tem pouco ou nenhum incremento de argila com a profundidade e apresentam uma transição difusa ou gradual entre os horizontes; mostrando um perfil muito homogêneo e difícil de se diferenciar. Por serem solos muito intemperizados, predomina a caulinita e óxidos de ferro, conferindo baixa CTC (atividade da argila <17 cmol/kg); a

maioria dos Latossolos apresenta acentuada acidez, baixa reserva de nutrientes e toxidez por alumínio para as plantas (STRECK et al., 2008).

De acordo com Streck et al., (2008), no Rio Grande do Sul, os Latossolos foram diferenciados em Latossolos Brunos e Vermelhos, de acordo com a cor predominante no horizonte B. O Latossolo predominante da região do município de Passo Fundo é caracterizado como Latossolo Vermelho Distrófico húmico, que apresenta baixa saturação por bases (<50%) e horizonte A húmico, conforme pode ser visualizado pela Figura 8.



Fonte: Streck et al. (2008)

Figura 8 – Perfil de Latossolo Vermelho Distrófico húmico – Unidade Passo Fundo

A Figura 09 ilustra a localização da área em estudo no município de Passo Fundo, bem como situa a Universidade de Passo Fundo, local de onde as amostras de solo foram coletadas e a pesquisa foi conduzida.

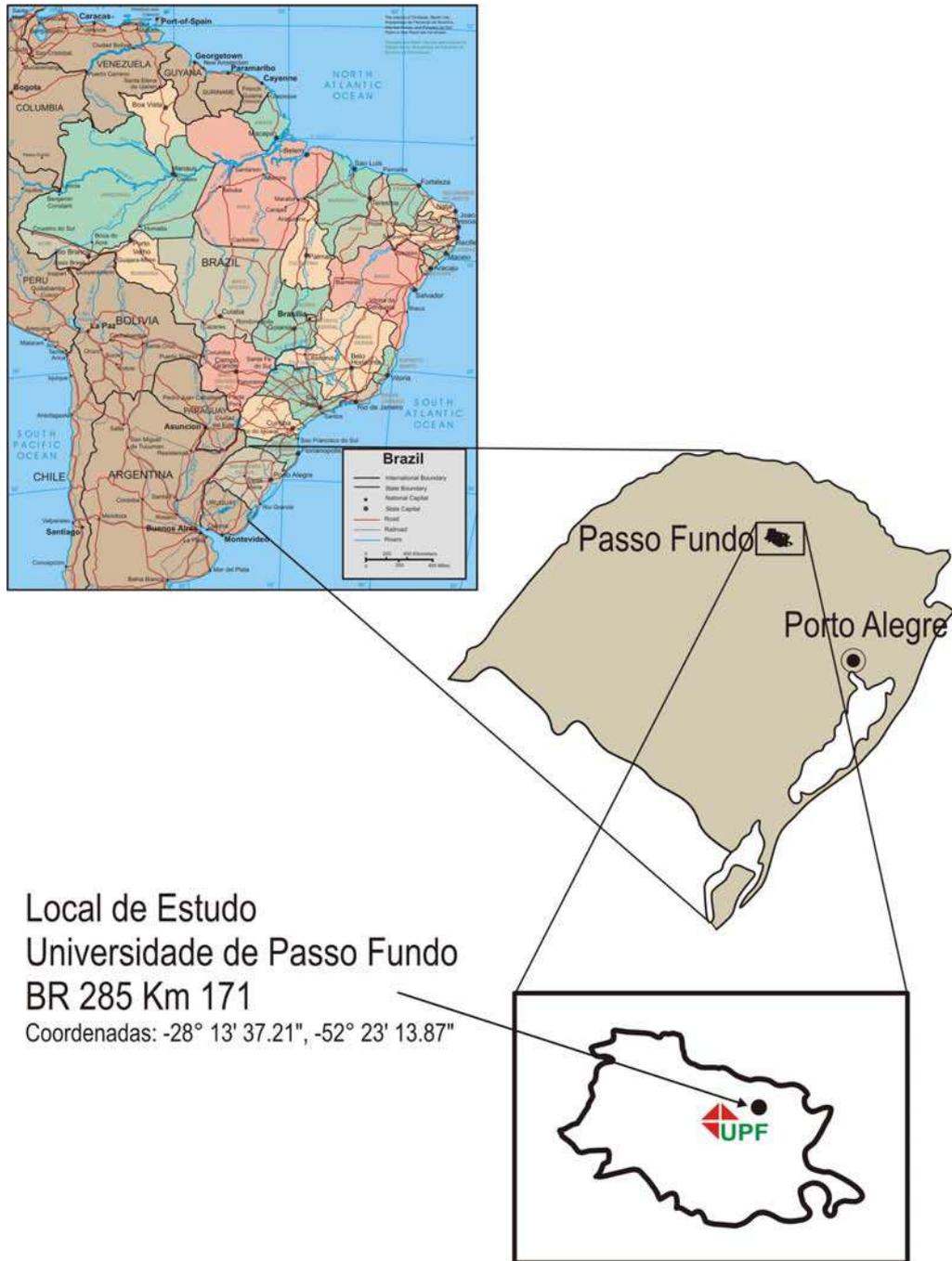


Figura 9 – Localização da área de estudo: UPF – Passo Fundo - RS

### 3.1.4 Coleta das amostras

As amostras de solo foram coletadas do campo experimental de geotecnia da Universidade de Passo Fundo (Figura 10).



Figura 10 – Campo experimental de geotecnia da Universidade de Passo Fundo

No campo experimental, uma trincheira foi aberta para a coleta das amostras de solo com a utilização de uma retroescavadeira. Nesta, quatro blocos de solo foram retirados a uma profundidade aproximada de 1,50 metros (horizonte B), conforme pode ser observado pela Figura 11.



Figura 11 – Moldagem dos blocos de solo na parede da trincheira

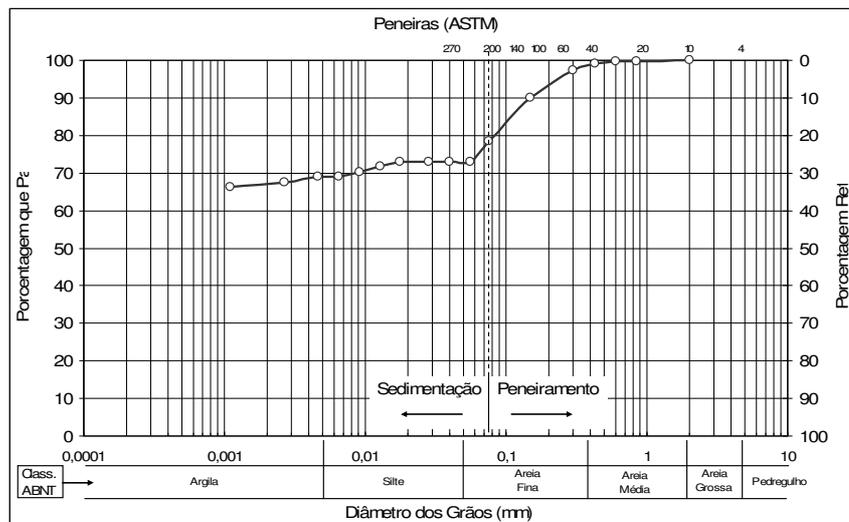
Após a retirada dos blocos de solo na parede da trincheira, esses foram envolvidos em filme plástico para evitar a perda da umidade natural. Posteriormente, foram acondicionados em refrigerador, até a realização dos ensaios.

### 3.1.4.1 Caracterização física

A caracterização física do solo consistiu da determinação dos seguintes parâmetros: granulometria, realizadas por peneiramento e por sedimentação segundo NBR 7181/84; massa específica real dos grãos ( $\gamma_g$ ), segundo NBR 6508/84; limites de consistência (LL, LP) do solo de acordo com as NBR 6459/84 e NBR 7180/84; umidade ( $w$ ), através da relação entre os pesos úmidos e secos das amostras e índices físicos (porosidade, índice de vazios, grau de saturação, massa específica).

Segundo Meneghetti (2007), a caracterização física do solo natural apresentou 34% de umidade natural; densidade real dos grãos de 2,7; 53% de limite de liquidez (LL); 42% de limite de plasticidade (LP) e 11% de índice de plasticidade (IP).

Conforme a Figura 12, a fração granulométrica do solo natural é constituída por 70% de argila, 5% de silte, 22% de areia fina e 3% de areia média.



Fonte: Meneghetti (2007)

Figura 12 – Fração granulométrica do solo

### 3.1.4.2 Caracterização química

A caracterização química do solo consistiu da análise básica e de micronutrientes do solo, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Análise básica e de micronutrientes

Parâmetros	Amostra	Parâmetros/Solo	Amostra
pH H <sub>2</sub> O	4,5	CTC (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	8,6
Índ. SMP	5,7	Saturação – Bases (%)	28
P (mg/dm <sup>3</sup> )	4	Saturação – Al (%)	50
K (mg/dm <sup>3</sup> )	28	Saturação – K (%)	0,8
Matéria orgânica (%)	< 0,8	Enxofre (mg/dm <sup>3</sup> )	5
Al (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	2,4	Boro (mg/dm <sup>3</sup> )	0,5
Ca (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	1,5	Manganês (mg/dm <sup>3</sup> )	<2
Mg (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,8	Zinco (mg/dm <sup>3</sup> )	1,0
H+Al (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	6,2	Cobre (mg/dm <sup>3</sup> )	0,4

Fonte: Meneghetti (2007)

### 3.1.4.3 Corpos de prova

Amostras de solo indeformado foram utilizadas para a moldagem de quinze corpos de prova (CP) de forma cilíndrica, com 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro. Após a moldagem, cada corpo de prova teve a sua massa medida em balança semi-analítica (Figura 13) e sua altura e diâmetro medido em três pontos (Figuras 14 e 15), com auxílio de um paquímetro.



Figura 13 – Medida de massa em balança semi-analítica



Figura 14 – Medida da altura do corpo de prova com paquímetro



Figura 15 – Medida do diâmetro do corpo de prova com paquímetro

Na Tabela 4 são apresentadas as características físicas dos corpos de prova moldados em laboratório. Os valores de diâmetro e de altura apresentados nessa tabela referem-se às três medições realizadas com o paquímetro. As médias destas medidas foram consideradas para a condução dos ensaios.

Os ensaios foram encerrados quando a quantidade de 1 volume de vazios foi coletada na saída, ou seja, quando os corpos de prova tiveram contato com a quantidade de dois volumes de vazios da solução contaminante, já que o segundo volume de solução contaminante está alocado dentro do corpo de prova. A quantidade de solução contaminante coletada, referente a 1 volume de vazios, também está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Características físicas dos corpos de prova

CP	Dímetro (cm)	Média	Desvio Padrão	Altura (cm)	Média	Desvio Padrão	Massa (g)	Volume Total	Porosidade (n)	Índice de vazios	Volume de vazios (cm <sup>3</sup> )	
1	5,23	5,095	6,83.10 <sup>-2</sup>	9,820	10,34	10,19	3,19.10 <sup>-1</sup>	325,90	212,75	0,58	1,36	122,52
2	4,96	4,975	1,11.10 <sup>-1</sup>	10,22	10,115	10,21	9,52.10 <sup>-2</sup>	287,50	203,09	0,61	1,55	123,49
3	5,170	5,150	2,00.10 <sup>-2</sup>	10,11	10,115	10,11	7,64.10 <sup>-3</sup>	313,24	210,56	0,59	1,43	123,84
4	5,120	5,190	4,36.10 <sup>-2</sup>	10,315	10,335	10,34	2,25.10 <sup>-2</sup>	302,30	217,00	0,61	1,59	133,30
5	4,980	5,140	8,72.10 <sup>-2</sup>	9,710	9,61	9,70	8,08.10 <sup>-2</sup>	281,91	193,45	0,60	1,48	115,40
6	5,050	4,955	8,28.10 <sup>-2</sup>	10,475	10,38	10,44	5,11.10 <sup>-2</sup>	307,71	208,39	0,59	1,45	123,19
7	5,260	5,110	8,66.10 <sup>-2</sup>	10,33	10,44	10,37	6,08.10 <sup>-2</sup>	330,41	216,85	0,58	1,37	125,38
8	5,015	4,970	2,93.10 <sup>-2</sup>	10,63	10,67	10,63	3,51.10 <sup>-2</sup>	310,95	207,26	0,58	1,41	121,17
9	5,050	5,045	1,04.10 <sup>-2</sup>	10,30	10,27	10,31	3,77.10 <sup>-2</sup>	302,20	206,68	0,60	1,47	122,98
10	5,295	5,220	6,06.10 <sup>-2</sup>	10,325	10,325	10,33	8,66.10 <sup>-3</sup>	321,61	221,92	0,60	1,49	132,88
11	4,965	5,135	1,03.10 <sup>-1</sup>	10,205	10,225	10,25	6,14.10 <sup>-2</sup>	315,05	208,02	0,58	1,38	120,80
12	5,065	4,905	8,13.10 <sup>-2</sup>	9,950	9,970	9,95	2,52.10 <sup>-2</sup>	287,80	194,78	0,59	1,44	115,10
13	5,100	5,200	5,01.10 <sup>-2</sup>	9,400	9,800	9,63	2,08.10 <sup>-1</sup>	310,28	200,54	0,57	1,33	114,63
14	5,160	5,185	3,82.10 <sup>-2</sup>	10,18	10,05	10,13	6,81.10 <sup>-2</sup>	321,43	211,08	0,58	1,37	122,09
15	4,795	4,850	5,01.10 <sup>-2</sup>	10,245	10,285	10,28	3,28.10 <sup>-2</sup>	312,91	189,66	0,54	1,19	103,02

#### 3.1.4.4 Solução contaminante

As soluções contaminantes foram preparadas de acordo com a ordem de execução dos ensaios, obtida pelo planejamento experimental apresentado no Quadro 1. A ordem de execução dos ensaios foi observada para que o preparado das soluções contaminantes fosse realizado imediatamente antes de cada ensaio de coluna, utilizando-se sempre uma solução contaminante nova.

A concentração inserida para os ensaios monoespécie e multiespécie foi de 5mg/L de cada um dos metais, ou seja, nas soluções monoespécie a concentração total foi de 5 mg/L e nas soluções multiespécie a concentração total foi de 20mg/L, sendo 5 mg/L de cada metal presente na solução.

A concentração da solução contaminante foi fixada no mesmo valor para os ensaios com soluções monoespécie e multiespécie a fim de viabilizar a análise do comportamento do solo frente à presença de diferentes metais tóxicos em igualdade de concentração.

As soluções contaminantes foram preparadas no volume de 1000mL e com pH = 4,5. O pH foi ajustado com a utilização de um equipamento de pHmetro, com a adição de hidróxido de sódio para elevar o pH até 4,5, sob agitação. A Figura 16 ilustra o equipamento de pHmetro e agitador magnético utilizado no preparo da solução contaminante.

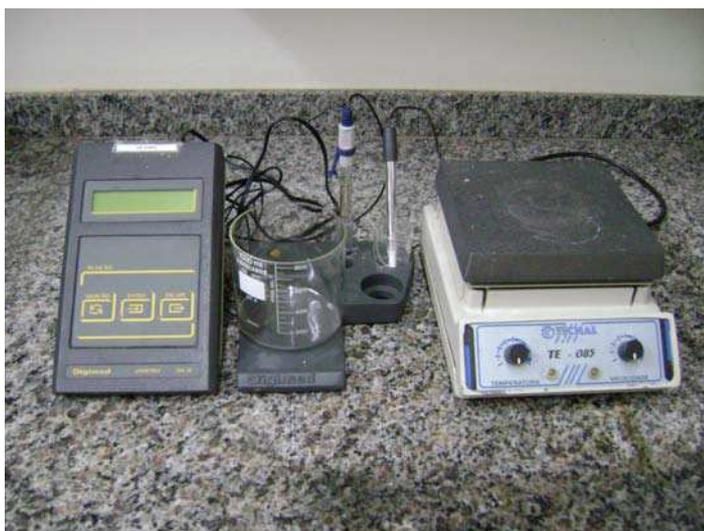


Figura 16 – Equipamentos utilizados para preparo da solução contaminante

O valor de pH da solução contaminante foi estabelecido em 4,5 para igualar-se ao pH do Latossolo em estudo. Após o ajuste do pH, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e teve o volume completado com água destilada. Após, a solução contaminante foi transferida para um vidro de âmbar, devidamente identificado com os dados da solução.

#### 3.1.4.5 Curva padrão

As curvas padrão foram montadas a partir do padrão de 1000mg/L de cada um dos metais  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , com pontos de concentração que variaram de 0,1 a 6,0 mg/L, para os metais em solução monoespécie e multiespécie. Os resultados obtidos através das leituras em laboratório das curvas padrão foram plotados em software para viabilizar a análise dos resultados, juntamente com as demais análises dos corpos de prova.

## 3.2 Materiais e Equipamentos

### 3.2.1 Ensaio de coluna

O equipamento de coluna pertencente ao Laboratório de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, tem a possibilidade de ensaiar três corpos de prova simultaneamente, com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro possuindo três entradas para as soluções contaminantes e três saídas para as coletas, com fluxo ascendente. O equipamento de coluna, apresentado na Figura 17, funciona da seguinte maneira:

- nos cilindros representados por 'A', as soluções contaminantes são inseridas de acordo com o planejamento experimental;
- no cilindro representado por 'B' são alocados os corpos de prova;
- no cilindro representado por 'C' é aplicada a pressão confinante;
- nas provetas, representada por 'D', são recolhidos os percolados;
- nas válvulas representadas por 'E', são os reguladores de pressão para os cilindros da solução contaminante;
- nas válvulas representadas por 'F', são os reguladores de pressão para a passagem da pressão interna para os corpos de prova;

- nas válvulas representadas por 'G', o ensaio é iniciado/finalizado. Ao iniciar, a solução contaminante passa pelos corpos de prova alocados, liberando o excesso nas provetas;
- nas válvulas representadas por 'H', são os reguladores de pressão para a passagem da pressão confinante para o cilindro 'B';
- nas válvulas representadas por 'I', são ajustadas as pressões internas e externas do ensaio.

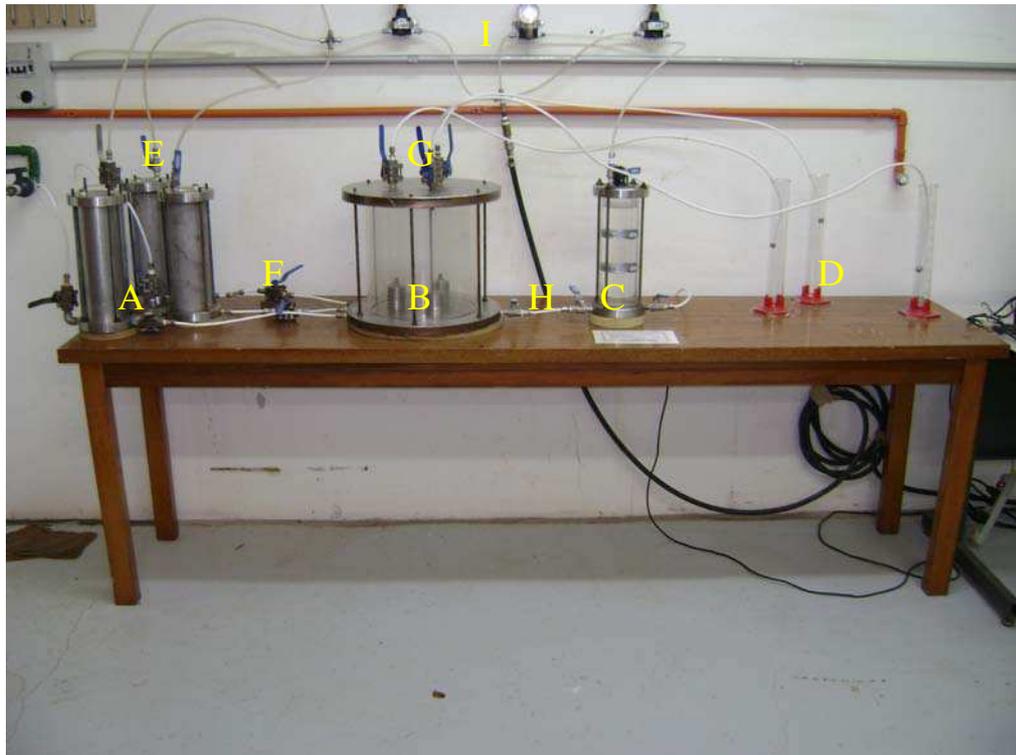


Figura 17 – Equipamento de coluna do Laboratório de Geotecnia

Para iniciar o ensaio de coluna, primeiramente os corpos de prova e as soluções contaminantes devem estar alocadas no equipamento, de acordo com o planejamento experimental. Antes de alocar os corpos de prova no equipamento de coluna, os mesmos recebem uma membrana, conforme pode ser visualizado na Figura 18.



Figura 18 – Colocação da membrana no corpo de prova

Após a membrana ter sido colocada nos três corpos de prova, os mesmos são alocados no equipamento de coluna, observando-se a numeração dos corpos de prova, devido às suas características particulares mostradas na Tabela 4. Na Figura 19 é possível observar os corpos de prova já com as membranas e alocados no equipamento de coluna.



Figura 19 – Corpos de prova alocados no equipamento de coluna

Com os corpos de prova devidamente colocados no equipamento de coluna, o próximo passo é inserir as soluções contaminantes nos cilindros do equipamento de coluna, conforme visualização na Figura 20. Neste passo, novamente a ordem de execução e aleatorização do experimento é obedecida. Observe que os corpos de prova não foram previamente saturados.



Figura 20 – Adição da solução contaminante nos cilindros do equipamento de coluna

Após a correta alocação dos corpos de prova e das soluções contaminantes, as pressões interna (20kPa) e externa (40kPa) devem ser aplicadas através da liberação pelas válvulas reguladoras das pressões. Essas pressões foram escolhidas para simular uma situação real de campo.

Ao dar início ao ensaio de coluna, as válvulas são abertas e esperadas as percolações das soluções contaminantes alocadas no equipamento de coluna. Neste momento as provetas são observadas, uma vez que nelas ficarão armazenados os percolados.

Quando na proveta o percolado atinge a quantidade de 1 volume de vazios, apresentada na Tabela 4, o ensaio é encerrado, fechando-se todas as válvulas que haviam sido abertas. Primeiramente fecham-se as válvulas interruptoras e após as válvulas reguladoras de pressão.

O tempo total do ensaio de coluna foi de 30 minutos. Para liberar os corpos de prova ensaiados, as pressões exercidas e a água presente no cilindro 'B' são retiradas. Após, os corpos de prova são retirados do equipamento de coluna e é retirada a membrana em que ele está envolvido. Neste passo é importante ter cuidado para não romper o corpo de prova ao manuseá-lo. Finalmente, os corpos de prova são divididos em cinco camadas de aproximadamente 2 cm de altura e enumerados de acordo com o fluxo (ascendente), como representado na Figura 21.

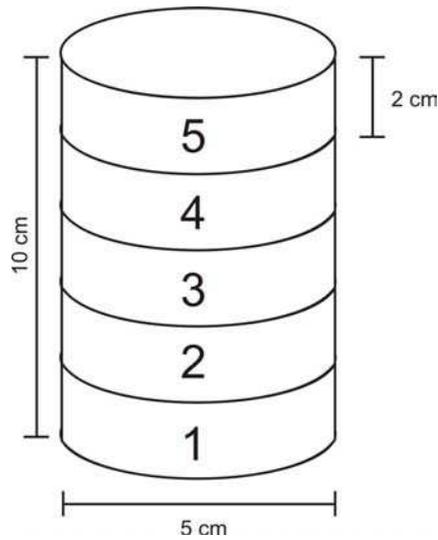


Figura 21 – Esquema para corte e identificação das camadas do corpo de prova

As camadas de cada corpo de prova foram reservadas em recipiente com tampa, identificada e armazenada em refrigerador para posteriormente serem submetidas ao método de extração de metais.

### 3.2.2 Extração de metais

A extração de metais foi realizada de acordo com o método 3050B (USEPA, 1996), onde cada fatia teve uma porção levada ao aquecimento prévio de 24 horas, em estufa, à aproximadamente 100°C. Após, um grama de solo foi medido em balança analítica e submetido ao método, como mostrado na Figura 22.

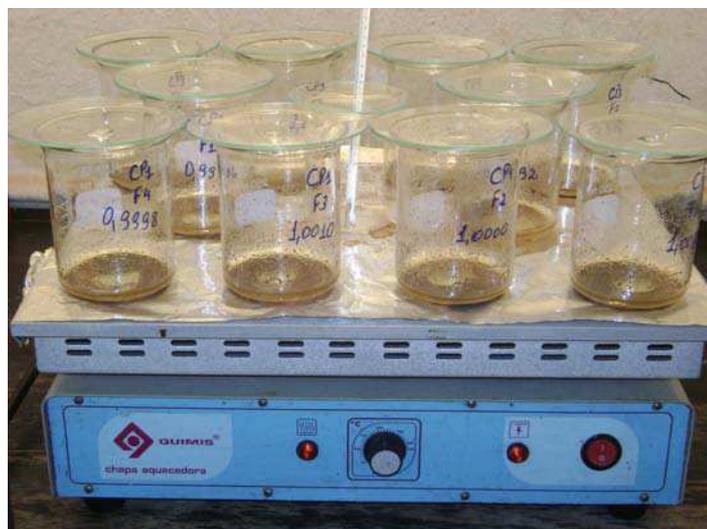


Figura 22 – Amostras de solo submetidas ao método de extração

O método 3050B consiste dos seguintes passos:

Primeiro passo:

- Adição de 5mL HNO<sub>3</sub> 65% e 5mL de água destilada e cobrir com o vidro relógio.
- Aquecer a amostra em temperatura de 95°C ± 5°C por 10 a 15 minutos, sem deixar ferver.

Segundo passo:

- Adicionar 5mL de HNO<sub>3</sub> 65% e recobrir com o vidro relógio e esperar 30 minutos.
- Havendo aparecimento de uma fumaça escura, colocar mais HNO<sub>3</sub> 65% e esperar. Não havendo o aparecimento, prosseguir para o próximo passo.
- Permanecer com a amostra em temperatura de 95°C ± 5°C por 2 horas e 30 minutos, com o béquer sempre tampado pelo vidro relógio.

Terceiro passo:

- Após o resfriamento da amostra, adicionar 2mL de água destilada e 3mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%.
- Cobrir o frasco novamente e retornar ao aquecimento à temperatura de 95°C ± 5°C, por 2 horas, cuidando para não ferver.

Quarto passo:

- Adicionar 10mL de HCl 37%, cobrindo novamente com o vidro relógio.
- Permanecer em aquecimento à temperatura de 95°C ± 5°C, por 15 minutos.

Ao término do quarto passo, as amostras foram reservadas até o resfriamento. Em seguida, foram submetidas à filtração, com papel filtro de número 42, em equipamento para filtração a vácuo, conforme visualização na Figura 23.



Figura 23 – Equipamentos para filtragem a vácuo

Após, o filtrado foi transferido para balão volumétrico de 50mL, completado o volume com água destilada e transferido para frasco de vidro do tipo *snap cap*, devidamente identificado e enviado para a análise em laboratório em equipamento de espectrofotometria de absorção atômica. Amostras do solo natural também foram submetidas ao método 3050B de extração e enviadas para análise. Os valores obtidos para o solo natural foram utilizados para descontar dos ensaios monoespécie e multiespécie, submetidos ao método 3050 de extração.

Os frascos *snap cap*, quando utilizados novamente, foram lavados em solução com ácido clorídrico 2M. Em seguida, os frascos foram lavados com detergente líquido e água corrente. Após a completa remoção do detergente, os frascos foram enxaguados com água destilada por três vezes.

### 3.2.3 Retro análise da migração de contaminante através do solo

O software CTRAN/W da Geo-Slope International é um dos softwares para simulação numérica do grupo GeoStudio. CTRAN/W é um programa de elementos finitos utilizado para realizar a modelagem do transporte de contaminante através do meio poroso, como solo e rocha. Através do CTRAN/W pode-se desenvolver análises desde o simples transporte da partícula do contaminante através do solo, como também envolvendo processos de difusão, dispersão e adsorção (KRAHN, 2004).

CTRAN/W é integrado com SEEP/W e VADOSE/W, que são outros softwares do grupo Geo-Slope International, que computa a velocidade do fluxo de água como um problema. CTRAN/W utiliza as velocidades de fluxo de infiltração para calcular o movimento dos

componentes dissolvidos na água intersticial. CTRAN/W somente pode ser utilizado conjuntamente com os dados gerados por SEEP/W ou VADOSE/W. CTRAN/W pode ser utilizados para modelar muitos problemas de transporte de contaminante em água subterrânea (KRAHN, 2004).

A modelagem do movimento de contaminantes através do solo com uma solução numérica pode ser muito complexo. Depósitos naturais de solo, em geral, são altamente heterogêneos e não isotrópicos. Além disso, condições de contorno frequentemente mudam com o tempo e nem sempre podem ser definidas com precisão no começo da análise (KRAHN, 2004).

O software GeoStudio foi utilizado para a realização da retro análise da migração do contaminante através do solo. O módulo SEEP/W, pertencente ao grupo GeoStudio, esquematizou geometricamente os ensaios de coluna e o fluxo hidráulico. O módulo CTRAN/W foi utilizado para finalizar a retro análise.

Em SEEP/W, foram inseridas as características geométricas de cada corpo de prova, a caracterização do solo, permeabilidade, a carga hidráulica e a porosidade. Os dados que foram inseridos no módulo SEEP/W estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados experimentais para inserção no módulo SEEP/W

Corpo de Prova	Diâmetro (m)	Altura (m)	Permeabilidade (m/s)	Porosidade
01	0,052	0,102	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,58
02	0,050	0,102	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,61
03	0,051	0,101	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,59
04	0,052	0,103	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,61
05	0,050	0,097	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,60
06	0,050	0,104	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,59
07	0,052	0,104	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,58
08	0,050	0,106	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,58
09	0,050	0,103	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,60
10	0,052	0,103	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,60
11	0,051	0,102	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,58
12	0,050	0,100	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,59
13	0,051	0,097	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,57
14	0,051	0,101	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,58
15	0,048	0,103	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,54

A pressão inserida nos ensaios foi de 20 kPa; carga hidráulica inicial (H) de 2 metros e carga hidráulica final (H) de 0 (zero) metros.

Em CTRAN/W, foram inseridos os valores de dispersividade, adsorção e difusão, o tempo de ensaio, tipo de análise, condição inicial, condição de saída e concentração. Após a inserção dos dados em SEEP/W e CTRAN/W, a retro análise teve continuidade e foi verificada a distribuição da solução contaminante pelo perfil do corpo de prova.

## 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 Solo natural

A Tabela 6 apresenta os resultados da extração pelo método 3050B-EPA do solo natural. Os valores apresentados na tabela referem-se às médias de três repetições.

Tabela 6 – Resultado experimental de sorção para o solo natural

Sorção (mg/kg)	Metais			
	Cromo	Cádmio	Níquel	Chumbo
Sol. Monoespécie	62,50	0	27,80	33,80
Sol. Multiespécie	50,10	0	26,60	30,60

Na Tabela 6 estão apresentados valores para a solução monoespécie e para a solução multiespécie porque as amostras do solo natural foram submetidas à leitura de ambas as curvas em equipamento de absorção atômica. Esses valores foram utilizados para descontar dos demais ensaios de acordo com a solução contaminante a que se refere: solução monoespécie ou solução multiespécie de metais.

### 4.2 Ensaios com a solução monoespécie

A Tabela 7 apresenta os resultados da extração pelo método 3050B-EPA dos ensaios submetidos à solução contaminante monoespécie de metais com três repetições, aqui denominadas de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>. Nestes resultados os valores do solo natural referente à solução monoespécie foram utilizados para descontar dos ensaios.

Tabela 7 – Sorção para os ensaios monoespécie de metais

Metal	Camada	Sorção	Sorção	Sorção	Média	Desvio Padrão
		(mg/kg) R <sub>1</sub>	(mg/kg) R <sub>2</sub>	(mg/kg) R <sub>3</sub>		
Cromo	1	23,30*	56,20	51,30	53,70	3,46
	2	12,90*	48,00	48,00	48,00	0
	3	10,30*	43,20	43,20	43,20	0
	4	7,67*	42,00	41,50	41,70	0,354
	5	5,07*	30,90	41,50	36,20	7,50
Cádmio	1	8,20	8,53	3,76	6,83	2,66
	2	4,19	4,19	3,83	4,07	0,21
	3	3,13	2,78	4,76	3,56	1,06
	4	2,47	2,64	3,00	2,70	0,27
	5	2,31	2,16	1,79	2,09	0,27
Níquel	1	0*	0*	10,90*	-	-
	2	0*	0*	0,64*	-	-
	3	0*	0*	0*	-	-
	4	0*	0*	0*	-	-
	5	0*	0*	0*	-	-
Chumbo	1	2,40	17,10	2,34*	9,75	10,40
	2	7,48	7,58	0*	7,53	0,071
	3	6,15	4,83	0*	5,49	0,933
	4	2,32	3,75	0*	3,03	1,01
	5	0,98	3,74	0*	2,36	1,95

\* Valores desconsiderados para as análises

Alguns dos resultados dos ensaios com cromo e chumbo apresentaram inconsistência de valores, quando comparados às suas repetições. Esses resultados que não apresentaram coerência com as demais repetições foram desconsiderados para as análises. A média dos resultados que apresentaram coerência entre si foi calculada e utilizada para realizar a retro análise dos ensaios, através do software GeoStudio.

Os resultados referentes aos ensaios com níquel apresentaram problemas de leitura, gerando resultados negativos quando descontados os valores do solo natural. Esses resultados foram desconsiderados devido à inviabilidade de prosseguir com a análise dos resultados e também com as retro análises dos ensaios em software.

### 4.3 Ensaios com a solução multiespécie

A Tabela 8 apresenta os resultados da extração pelo método 3050B-EPA dos ensaios submetidos à solução contaminante multiespécie de metais com três repetições (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub>). Esses resultados já apresentam os valores do solo natural descontado.

Tabela 8 – Sorção para os ensaios multiespécie de metais

Metal	Camada	Sorção	Sorção	Sorção	Média	Desvio Padrão
		(mg/kg) R <sub>1</sub>	(mg/kg) R <sub>2</sub>	(mg/kg) R <sub>3</sub>		
Cromo	1	18,50*	43,60	45,80	44,70	1,53
	2	5,30*	41,10	45,70	43,40	3,25
	3	4,97 <sup>6</sup> *	30,70	44,00	37,30	9,40
	4	3,92*	29,70	40,60	35,10	7,75
	5	0*	22,60	35,90	29,20	9,43
Cádmio	1	9,18	8,85	14,30*	9,01	0,23
	2	4,72	8,13	12,30*	6,42	2,41
	3	3,81	3,64	12,20*	3,72	0,12
	4	2,78	1,66	12,10*	2,22	0,79
	5	1,94	1,06	11,60*	1,50	0,62
Níquel	1	0,89*	6,49	6,09	6,29	0,28
	2	0*	6,44	4,43	5,43	1,42
	3	0*	1,47	1,64	1,55	0,12
	4	0*	1,89	1,62	1,75	0,19
	5	0*	0	0,09	0,045	0,06
Chumbo	1	4,15	16,90	0*	10,50	8,99
	2	1,35	2,07	0*	1,71	0,51
	3	2,07	0	0*	1,03	1,46
	4	3,25	4,61	0*	3,93	0,96
	5	0	2,07	0*	1,03	1,46

\* Valores desconsiderados para as análises

Os resultados apresentados para os ensaios com a solução multiespécie de metais tiveram valores que foram desconsiderados, devido à não coerência entre as suas repetições, assim como ocorreu com alguns ensaios com a solução monoespécie. Todavia, nestes ensaios com a solução multiespécie, não houve nenhum ensaio em que não houve valor desconsiderado, conforme pode ser observado na Tabela 8.

#### 4.4 Retro análise dos ensaios

Primeiramente, uma retro análise piloto foi realizada com o metal cádmio, para a fixação de alguns parâmetros e, então, prosseguir com a retro análise dos demais metais. Este metal foi escolhido especialmente por ter apresentado os resultados mais coerentes nas três repetições dos ensaios realizados com a solução contaminante monoespécie de metais quando comparado com os outros ensaios, conforme apresentado na Tabela 7.

Os valores inseridos para a retro análise piloto foram retirados de uma análise de balanço de massa, onde o resultado de sorção foi calculado em cima do valor de concentração disponível para cada camada. Com o valor de sorção fixado, o valor de dispersividade ( $\alpha$ ) foi variado até o melhor ajuste entre o resultado experimental e a retro análise.

A faixa de valor de dispersividade variou entre  $1 \cdot 10^{-2}$  até  $1 \cdot 10^{+2}$ , conforme sugere Krahn (2004). Ao finalizar a análise paramétrica, o valor de dispersividade encontrado foi adotado para todos os ensaios com as soluções monoespécie e multiespécie. A Figura 24 representa o resultado da análise paramétrica de dispersividade para a retro análise piloto.

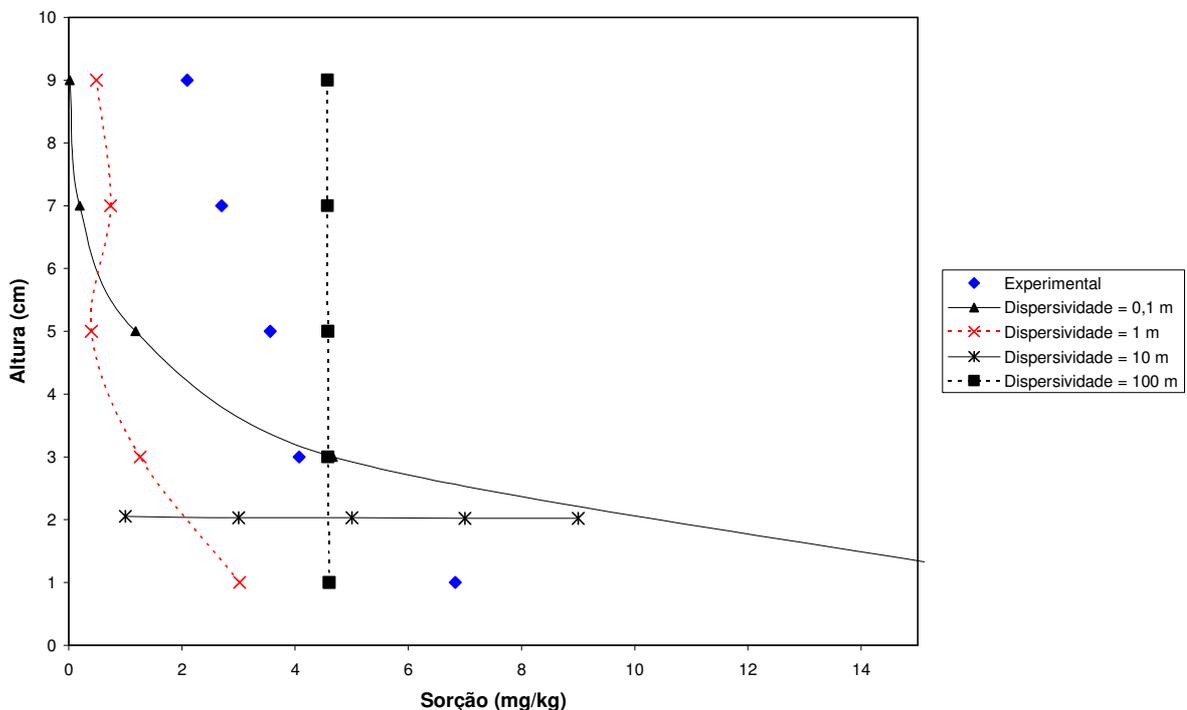


Figura 24 – Retro análise piloto realizada com cádmio

O valor de dispersividade que mais apresentou coerência com os dados experimentais foi  $\alpha = 1\text{m}$ , conforme pode ser observado na Figura 24. Após atribuir o mesmo valor de

dispersividade ( $\alpha = 1\text{m}$ ) para todos os ensaios, a adsorção foi variada através de retro análise até a identificação do melhor ajuste da retro análise com os dados experimentais.

#### 4.4.1 Resultado quali-quantitativo dos ensaios individuais

Nas Figuras 25 a 27 são apresentados os resultados quali-quantitativos da retro análise dos ensaios com a solução contaminante monoespécie de metais com  $\alpha = 1\text{m}$  para os metais cromo, cádmio e chumbo. O metal níquel, que apresentou problemas de ensaio, não foi possível de representar pela retro análise. Os gradientes apresentados nas figuras indicam os valores de sorção ( $\text{mg/kg}$ ) para cada corpo de prova.

As Figuras apresentam a legenda referente à sorção que cada corpo de prova apresentou pela retro análise. O valor de sorção inserido no software para os ensaios monoespécie com o metal cromo foi  $S = 830\text{ mg/kg}$ ; para cádmio,  $S = 80\text{ mg/kg}$  e para o chumbo,  $S = 140\text{ mg/kg}$ .

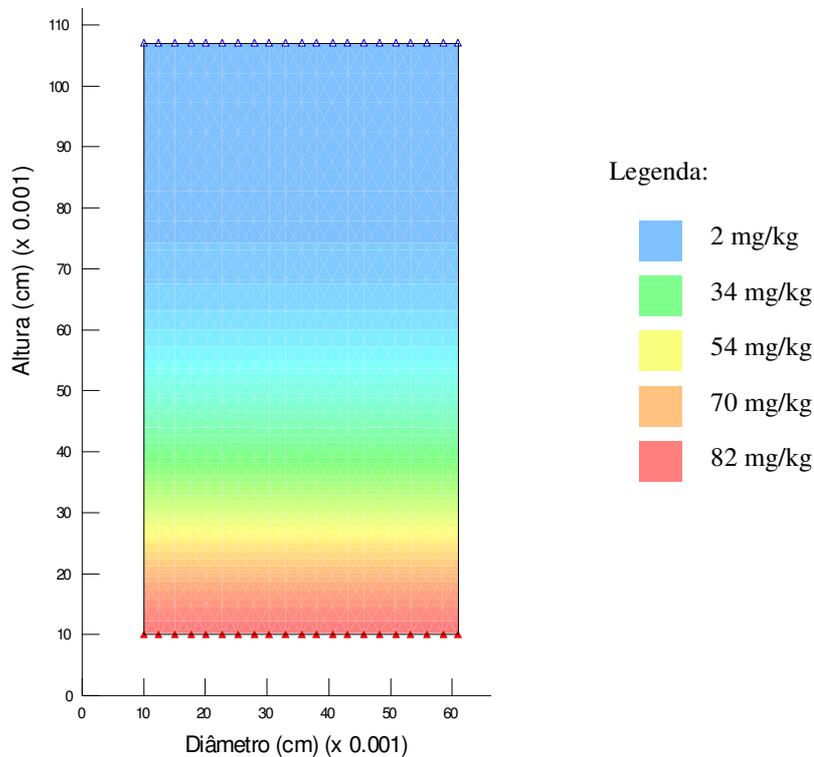


Figura 25 – Retro análise para ensaio monoespécie com cromo

Legenda:

Figura 26 – Retro análise para ensaio monoespécie com cádmio

Legenda:

Figura 27 – Retro análise para ensaio monoespécie com chumbo

ERROR: undefined  
OFFENDING COMMAND: get

STACK:

/1  
-dictionary-