

PARÂMETROS DE TRANSPORTE DO MANGANÊS E DO ZINCO EM SOLO RESIDUAL COMPACTADO - MÉTODO DA MASSA ACUMULADA

Rejane Nascentes^{*}; Izabel Christina Duarte Azevedo^{**}; Antônio Teixeira de Matos^{***}; Roberto Francisco de Azevedo^{****}; Ernani Lopes Possato^{*****}; Simone Cristina de Jesus^{*****}.

Resumo: O solo é capaz de depurar e imobilizar parte das impurezas nele dispostas, mas, no entanto, se sua capacidade de retenção é excedida pode ocorrer migração dessas substâncias para as águas subterrâneas. Os metais pesados, tóxicos acima de determinadas concentrações, são contaminantes importantes. Vários estudos têm sido desenvolvidos no sentido de explicar sua mobilidade e retenção no solo. Nesse trabalho apresentam-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento do manganês e do zinco, em um solo residual de gnaiss (horizonte B) compactado, determinados utilizando-se o método de massa acumulada a partir de ensaios em coluna. Desenvolveu-se um programa computacional, que incorpora um procedimento de otimização, para facilitar a interpretação dos resultados obtidos com o método na obtenção dos parâmetros de transporte. A conclusão geral é que o método de massa acumulada para avaliar o transporte de solutos reativos nos casos de taxas de escoamento baixas, comumente associadas a camadas de impermeabilização, mostrou-se adequado. O menor número de coletas de efluente necessário ao método, comparado ao exigido pelo método tradicional, reduz de modo significativo o tempo e o custo envolvidos nas análises para determinação de parâmetros.

Palavras chave: Parâmetros de transporte, metal pesado, ensaio em coluna, método da massa acumulada.

* Univ. Federal de Mato Grosso. Dep. Eng. Civil. Av. Fernando Corrêa da Costa s/n. Coxipó. 78.060-900 - Cuiabá. MT. Tel: (65) 3615 8972. rejanenascentes@yahoo.com.br.

**Univ. Federal de Viçosa. Dep. Eng. Civil. Av. P. H. Rolfs s/n. Campus Universitário. 36570-000. Viçosa. MG. Brazil. Tel: (31) 38991303. jazevedo@ufv.br

***Univ. Federal de Viçosa. Dep. Eng. Agrícola e Ambiental. Av. P. H. Rolfs s/n. Campus Universitário. 36570-000. Viçosa. MG. Brazil. Tel: (31) 38991886. atmatos@ufv.br

**** Univ. Federal de Viçosa. Dep. Eng. Civil. Av. P. H. Rolfs s/n. Campus Universitário. 36570-000. Viçosa. MG. Brazil. Tel: (31) 38993227. razevedo@ufv.br

***** Univ. Federal de Mato Grosso. Dep. Eng. Civil. Av. Fernando Corrêa da Costa s/n. Coxipó. 78.060-900 - Cuiabá. MT. Tel: (65) 3615 8645. epossato@yahoo.com.br

***** Univ. Federal de Viçosa. Dep. Eng. Civil. Av. P. H. Rolfs s/n. Campus Universitário. 36570-000. Viçosa. MG. Brazil. Tel: (31) 38991481. sicjesus22@yahoo.com.br

Abstract:

The soil is capable of purifying and stabilizing part of the impurities therein disposed. However, if the soil maximum retention capacity is exceeded migration of these substances to groundwater can occur. Heavy metals, toxic above certain concentrations, are major contaminants. Several studies have been developed to explain their mobility and retention in the soil. In the present paper, hydrodynamic dispersion coefficient and retardation factor values, obtained by using the cumulative mass methods of column test analysis, for zinc and manganese in a compacted residual tropical soil (horizon B), are presented. A computational program that uses an optimization procedure to generate the parameter values was developed to facilitate interpretation of the results obtained by the cumulative mass method. The general conclusion is that the cumulative mass method to evaluate the transport of reactive solutes in cases of low rates of flow, commonly associated with liners, was shown to be appropriate. The smaller number of effluent samples necessary to the method, compared to that required by the traditional method, significantly reduces the time and cost involved in the analysis for determination of parameters.

Keywords: Transport parameters, heavy metal, column test, cumulative mass method.

1 - INTRODUÇÃO

Inúmeras atividades antrópicas no mundo moderno, como a mineração, a disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais, o uso indiscriminado de defensivos agrícolas, vazamentos em dutos e tanques, falhas em processos industriais, problemas no tratamento de efluentes e acidentes no transporte de substâncias químicas representam algum tipo de risco de se tornarem fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas. Entre os agentes antrópicos mais comumente detectados, destacam-se os contaminantes inorgânicos não metálicos; os metais tóxicos, como mercúrio, cromo, cádmio, chumbo, zinco; e os compostos orgânicos sintéticos do grupo BTEX.

A contaminação do solo por metais advém de várias fontes como, da disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais, uso de fertilizantes, corretivos, pesticidas no solo e resíduos urbanos e industriais em solos destinados a plantações para aumentar o teor de nutrientes no solo, entre outros. O potencial de dano destes elementos agrava-se quando

são absorvidos pelas plantas e quando sua quantidade excede a máxima capacidade de retenção do solo, tornando-se facilmente lixiviáveis, com conseqüente aporte em águas subterrâneas.

Na maioria dos solos tropicais, bastante comuns no Brasil, a adsorção de metais pesados é muito intensa devido à preponderância de óxidos, em especial de ferro e de alumínio que retêm metais com elevada energia. Esses solos são bastante intemperizados, espessos e com abundância de minerais secundários como argilominerais, e apresentam baixo teor de cátions básicos, principalmente cálcio, magnésio e potássio.

Solos tropicais compactados são usualmente empregados em barreiras selantes em áreas de disposição de resíduos urbanos ou industriais, associados ou não a geomembranas. Tais barreiras têm a função de reter uma parcela dos compostos e retardar ao máximo o transporte do restante, de forma que este não atinja as camadas de solo subjacentes e as águas naturais. Desse modo, minimiza-se a infiltração da parcela não retida pelo solo e reduz-se sua concentração.

Embora as exigências legislativas para materiais de barreiras selantes só imponham limites ao coeficiente de permeabilidade (valores máximos normalmente limitados a 10^{-8} ou 10^{-9} m/s), pelo menos quatro mecanismos, advecção, difusão, dispersão e sorção controlam o transporte de contaminantes através dessas barreiras (Kaczmarek, *et al.*, 1997).

Além do conhecimento dos componentes, das propriedades físico-químicas e dos mecanismos de retenção do solo, a variação do coeficiente de permeabilidade das barreiras selantes é um importante aspecto da contaminação do solo e das águas subterrâneas. O contato entre a solução contaminante e o solo, que pode provocar uma redistribuição espacial devido ao rearranjo das partículas de argila (floculação, dispersão, e peptização e migração), juntamente com as reações químicas entre os contaminantes e os argilominerais (como dissolução e precipitação dos sólidos), são as causas mais importantes de variações na permeabilidade. Desse modo, o estudo dos solos utilizados em tais barreiras deve envolver ensaios laboratoriais que se prolonguem por tempo suficiente, para que as interações de longo prazo entre o solo e a solução possam ocorrer.

Esse trabalho tem por objetivo determinar o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica de dois metais comumente encontrados em percolados de resíduos sólidos urbanos, manganês e zinco, em um solo residual de gnaiss (horizonte B) compactado, a partir de ensaios em coluna. Utilizou-se o método da massa acumulada

proposto por Schackelford (1995), para o qual o processo de amostragem do efluente é menos trabalhoso e, conseqüentemente, menos dispendioso, para interpretar os resultados de ensaios em coluna de longo prazo do que o método tradicional.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Metais Pesados

A definição de metais pesados é controversa, encontrando-se, na literatura, diversas designações com base em critérios variados, sendo definido por vários autores como cátions tidos como tóxicos em determinadas concentrações.

De acordo com Alloway (1995) esses elementos podem ser encontrados no solo nas seguintes condições: (1) na solução do solo; (2) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica); (3) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica); (4) participando de reações de precipitação e dissolução; e (5) ligados a compostos orgânicos. As duas primeiras formas são consideradas biodisponíveis e as outras três, não-disponíveis, a não ser que ocorram mudanças no ambiente, como pH, potencial redox, etc.

A mobilidade dos metais está inversamente relacionada à sua adsorção (retenção) no solo. O transporte dos metais no solo é determinado pelas propriedades do solo, quantidade e tipo de sítios de adsorção, e concentração e tipo de ânions complexantes (orgânicos e inorgânicos), pares iônicos e cátions (especialmente H^+), presentes na solução do solo (Tyler e McBride, 1982). A mobilidade é, geralmente, maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e baixo teor de matéria orgânica, de argila e de óxidos de ferro e alumínio.

Alguns desses elementos são essenciais aos animais, aos seres humanos e aos vegetais superiores como, por exemplo: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, etc. Outros, como Cd, Hg e Pb, não apresentam função biológica conhecida (Srivastava & Gupta, 1996). Tanto os metais essenciais como os não-essenciais causam problemas ao metabolismo de seres vivos, se absorvidos acima de certas quantidades (McBride, 1994). O manganês acumula-se, principalmente no fígado, nos rins e nas glândulas endócrinas, bem como no cérebro e nos ossos (Schuartsman, 1985). Pode ser encontrado em pilhas comuns e alcalinas. O óxido de zinco tem sido bastante utilizado em metalurgia como pigmento. O zinco forma precipitados solúveis com os íons CO_3^{-2} , SO_3^- e PO_4^{-3} . É fortemente adsorvido nas trocas que acontecem no solo. Quando presente em altas concentrações no organismo pode causar sérios problemas no esôfago e estômago, além de eventuais

problemas nos pulmões e ser corrosivo à pele (Cassert e Doull's, 1986). Pode ser encontrado em pilhas e baterias

2.2 - Ensaio em coluna

O ensaio em coluna tem por objetivo a determinação dos parâmetros de transporte de massa, fator de retardamento e coeficiente de dispersão, que descrevem a migração de espécies químicas através de um meio poroso como, por exemplo, uma argila compactada, em condições controladas de laboratório.

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

No ensaio tradicional, uma coluna cilíndrica é preenchida com solo e saturada, inicialmente por um solvente, usualmente água, até que seja estabelecido um regime de fluxo permanente. Em seguida, a solução de interesse, com concentração inicial conhecida, C_0 , é permanentemente aplicada à coluna durante o tempo de duração do ensaio. Essa solução migra através da amostra impulsionada pelo gradiente hidráulico imposto. Amostras de efluentes drenados das colunas são coletadas e as concentrações de solutos são determinadas por procedimentos químicos padronizados. Os resultados são colocados em um gráfico na forma de curva de chegada do soluto (curva de eluição), representando o número de volume de poros (ou tempo), T , versus a razão entre a concentração do efluente e a concentração inicial, (C_e/C_0) . As curvas de chegada são, então, avaliadas com o uso de um modelo analítico de transporte apropriado, como o método da massa acumulada, para determinar os parâmetros de transporte associados, fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Nascentes, 2003).

2.3 - Determinação dos parâmetros de transporte a partir de ensaios em coluna – Método da massa acumulada

Shackelford (1995) propôs uma nova interpretação dos ensaios em coluna para calcular o fator de retardamento que permite o efluente acumular em um reservatório por um período de tempo finito ou volumes de poros de fluxo. Esse tipo de ensaio difere do ensaio em coluna tradicional no que se refere à análise dos dados medidos, neste caso, em termos da massa ao invés da concentração de soluto. De acordo com Shackelford (1995), comparações entre valores medidos utilizando o método da massa acumulada e aqueles obtidos com o método tradicional baseado na concentração, indicaram diferenças

menores do que 3% nos valores do fator de retardamento e do coeficiente de dispersão, determinados por regressão. Estas diferenças foram atribuídas, principalmente, a maior dispersão nos dados com o método tradicional.

As vantagens do método da massa acumulada em relação ao método tradicional podem ser resumidas como: (1) elimina-se a influência do incremento de volume de efluente da amostra nas concentrações medidas; (2) o processo de amostragem do efluente é menos trabalhoso e, conseqüentemente, menos dispendioso; (3) o fator de retardamento e a porosidade efetiva podem ser medidos diretamente dos gráficos dos resultados dos ensaios, para baixas velocidades de ensaio; (4) a possibilidade de permitir-se que o efluente acumule é particularmente atraente nas situações que exigem um longo período de ensaio, tais como na avaliação de parâmetros de transporte de espécies químicas reativas (por exemplo, Cu^{2+} e Pb^{2+}) a taxas de fluxo baixas, comuns em aplicações de campo que envolvem solos de granulometria fina.

2.3.1 - Incremento de massa

O incremento de massa de soluto, Δm , que passa através da extremidade efluente de uma coluna finita de solo (em $x=L$), em um dado intervalo de tempo, é determinado com o rearranjo e a integração da Equação 1

$$\Delta m = A \int_{t_1}^{t_2} J(L, \tau) d\tau \quad (1)$$

em que $J(L, \tau)$ é o fluxo de massa de um soluto em um meio poroso e representa a taxa no tempo da variação de massa, dm , através da seção transversal total (sólidos e vazios) perpendicular à direção do fluxo, A .

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

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

em que R_d é o fator de retardamento; C_0 é a concentração de fluido afluente; T é o número de volume de poros (adimensional) percolado; P_L é o número de Peclet da coluna; L é a altura da coluna de solo; e V_p é o volume de vazios do solo na coluna e:

$$\xi_1 = \frac{R_d - T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}}; \quad \xi_2 = P_L; \quad \xi_3 = \frac{R_d + T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}}; \quad \xi_4 = \frac{TP_L}{R_d} \quad (3)$$

$$P_L = \frac{V_x L}{D_h} \quad (4)$$

$$V_p = nAL = \frac{V_v}{V_{am}} V_{am} = V_v \quad (5)$$

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

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

$$\Delta m = V_e C_e = V_e C_0 \quad (6)$$

em que C_e é a concentração de fluido efluente; e V_e é o volume de fluido efluente no intervalo de amostragem. Ou seja,

$$V_e = V_p \Delta T \quad (7)$$

A substituição da Equação (7) na Equação (6) resulta em:

$$\frac{\Delta m}{V_p C_0} = \text{IMR} = \Delta T \quad (8)$$

Portanto, de acordo com a Equação (8), em regime estacionário, o valor de IMR permanece constante e igual ao valor de ΔT .

2.3.2 - Massa acumulada de soluto

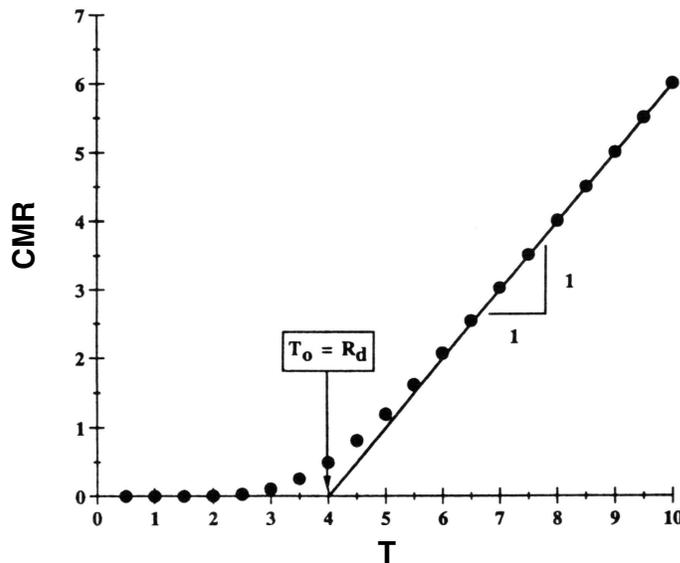
A quantidade acumulada ou total de massa de soluto efluente é a soma dos incrementos de massa de soluto do início ($T_{inicial}=0$) até o final ($T_{final}=T$) do ensaio em coluna, desde que a coluna seja alimentada permanentemente, como pressupõe o ensaio. Se esses limites de integração forem aplicados à equação (2) e os limites da função erro complementar forem respeitados, então, pode-se expressar a quantidade de massa acumulada de soluto efluente, de forma adimensional, por uma razão de massa acumulada, CMR, dada por:

$$\text{CMR} = \frac{\sum_{i=1}^k \Delta m_i}{V_p C_0} = \frac{R_d}{2P_L} [(\xi_4 - \xi_2) \text{erfc}(\xi_1) + (\xi_4 + \xi_2) \exp(\xi_2) \text{erfc}(\xi_3)] \quad (9)$$

em que k é o número total de amostras de efluente coletadas ao longo do número de volume de poros escoados (ou tempo decorrido), T .

No método da massa acumulada, a inclinação da curva CMR vs. T em regime de fluxo estacionário é igual à unidade e essa tendência independe do valor de R_d . Ou seja, o fator de retardamento influi no tempo necessário para atingir o regime permanente, mas

não no valor do fluxo de massa de soluto atingido nesse regime. O valor de T resultante do prolongamento da linha reta da curva T vs. CMR até o eixo horizontal (CMR=0) representa o valor do fator de retardamento, $R_d=T_0$, conforme mostrado na Figura 1.



FONTE: Shackelford (1995).

Figura 1 – Exemplo de estimativa de R_d de dados CMR vs. T

2.3.3 - Programa computacional para o cálculo dos parâmetros de transporte na análise, pelo método da massa acumulada (MAC)

Na análise dos resultados dos ensaios em coluna utilizando-se o método da massa acumulada (Shackelford, 1995), a obtenção do fator de retardamento é direta. A determinação do número de Peclet, do qual se obtém o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Eq. 4), porém, não é simples. Desenvolveu-se, então, um programa computacional (Nascentes et al., 2003) que, por meio de um processo iterativo de otimização, fornece os valores de R_d e P_L . O algoritmo proposto consiste, inicialmente, em arbitrar valores para os parâmetros R_d e P_L ; com esses valores, calcular os valores de CMR para todos os valores de T nos quais foram feitas medições no laboratório; calcular o vetor diferença $\{DIF\} = \{CMR_{lab} - CMR_{teor}\}$, em que $\{CMR_{lab}\}$ e $\{CMR_{teor}\}$ são vetores que contêm, respectivamente, os valores experimentais e teóricos (Eq. 7); calcular o erro $= \{DIF\} / \{CMR_{lab}\}$; verificar se o erro está dentro de uma tolerância preestabelecida. Como se trata de um problema em que as equações são razoavelmente simples e que somente dois parâmetros têm que ser otimizados, e se pretende simplicidade na formulação, faz-se o processo de busca de melhores parâmetros por um procedimento de otimização de ordem zero no qual só o valor da função é requerido (Vanderplaats, 1984).

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Solo

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

O programa de ensaios de laboratório nesse material consistiu em ensaios de caracterização geotécnica (granulometria, limites de consistência e peso específico dos sólidos); ensaios de compactação e permeabilidade; mineralogia da fração argila e análises químicas e físico-químicas. Na Tabela 1 encontram-se os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica.

Os ensaios em coluna foram realizados em oito amostras de solo compactado com peso específico seco aproximadamente igual a $15,63 \text{ kN/m}^3$ (95% do grau de compactação máximo do Proctor Normal). As amostras foram compactadas até atingirem 0,10 m de altura e 0,05 m de diâmetro com uma energia de 233 kJ/m^3 . Na Tabela 2, listam-se os dados das amostras compactadas.

Tabela 1 - Caracterização geotécnica do solo

Granulometria				Limites de Atterberg			Índices Físicos			
Argila	Silte	Areia	Pedregulho	LL	LP	IP	Atividade	γ_s	$\gamma_{dm\acute{a}x}$	$W_{\acute{o}tima}$
(%)				(%)				kN m^{-3}	kN m^{-3}	(%)
42	10	47,1	0,9	52	30	22	0,52	27	15,82	24,1

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

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

A avaliação conjunta das análises permitiu definir a fração argila do solo como sendo constituída de caulinita e goethita, com muito pequena quantidade de hematita.

A importância em se determinar o teor de óxidos de ferro reside em sua capacidade em reter metais pesados com elevada energia, mesmo que em pequenas quantidades. O

ensaio foi realizado no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, por meio de um difratômetro de raios-X Rigaku D-Max, com tubo de cobalto e monocromador de grafite curvo para obtenção da radiação Co-K α , operado com 40 kV e 30 mA. Na Tabela 3 apresentam-se as características químicas e físico-químicas do solo.

Tabela 2 – Dados das amostras de solo compactado para os ensaios em coluna

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

Tabela 3– Resultados das análises químicas e físico-químicas do solo

Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	CTC _{ef}	CTC _{pot}	pH	MO
				cmol _c				dag kg ⁻¹
				kg ⁻¹				
1,23	0,11	0,026	0,0	0,7	1,37	2,07	6,01	0,0

CTC_{ef}-Capacidade de Troca Catiônica Efetiva no pH do solo; CTC_{pot}-Capacidade de Troca Catiônica em pH 7

3. 2 - Ensaio em coluna

A solução contaminante utilizada foi preparada em laboratório, com a adição de nitratos de seis metais pesados, Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, e Zn²⁺, comumente encontrados em percolados produzidos em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos. As concentrações desses elementos foram definidas com base na composição de amostras de percolado coletado na área do antigo lixão do Município de Visconde de Rio Branco, MG.

As amostras do percolado foram digeridas com uma solução nítrico-perclórico para a determinação das concentrações dos metais utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica. Como o percolado apresentava-se bastante diluído, em razão de o lençol d'água encontrar-se muito próximo à superfície, as concentrações dos metais na solução preparada em laboratório foram dez vezes maiores do que as encontradas nas amostras do percolado, mas que ainda se encontravam dentro das faixas de valores

citadas na literatura para diversos percolados de aterros sanitários do Brasil (Oliveira & Jucá, 1999; Barbosa & Otero, 1999).

Na Tabela 4 encontram-se o pH e as concentrações dos metais da solução sintética.

Tabela 4 - Solução contaminante

Parâmetro	Valores
pH	5,2
Cr ³⁺ (mgL ⁻¹)	0.7
Cd ²⁺ (mgL ⁻¹)	1.6
Pb ²⁺ (mgL ⁻¹)	1.6
Cu ²⁺ (mgL ⁻¹)	5
Mn ²⁺ (mgL ⁻¹)	36
Zn ²⁺ (mgL ⁻¹)	62

O equipamento utilizado no ensaio em coluna é semelhante ao de uma câmara triaxial, conforme mostrado na Figura 2. Foram utilizados materiais inertes (PVC e acrílico), para evitar reações entre os componentes da solução contaminante e o equipamento (Nascentes, 2003; Azevedo *et al.*, 2003). Cada equipamento tem a capacidade de ensaiar, simultaneamente, quatro corpos de prova com dimensões de 0,05 m de diâmetro e 0,10 m de altura.



Figura 2 – Permeômetros construídos no Laboratório de Geotecnia-DEC/UFV

A saturação das amostras de solo foi realizada com água destilada, antes da percolação com a solução contaminante. Aplicou-se uma tensão de 50 kPa às amostras correspondente a uma situação de campo em que a camada de impermeabilização tivesse cerca de 10 m de altura de resíduos sobre ela. Os valores de gradiente hidráulico foram iguais a $7,3 \text{ cm cm}^{-1}$ e $13,4 \text{ cm cm}^{-1}$.

Após a estabilização da vazão, a água foi substituída pela solução de metais. Duas amostras, uma de cada equipamento (CP01 e CP06) serviram como referência (*branco*) e foram percoladas somente por água destilada.

Os efluentes, deixados acumular por alguns dias, foram coletados em buretas, uma para cada amostra, afixadas no pedestal do equipamento da Figura 2. Realizadas as coletas, os frascos foram mantidos sob refrigeração até a quantificação da concentração dos metais por espectrofotometria de absorção atômica, no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Solos da UFV.

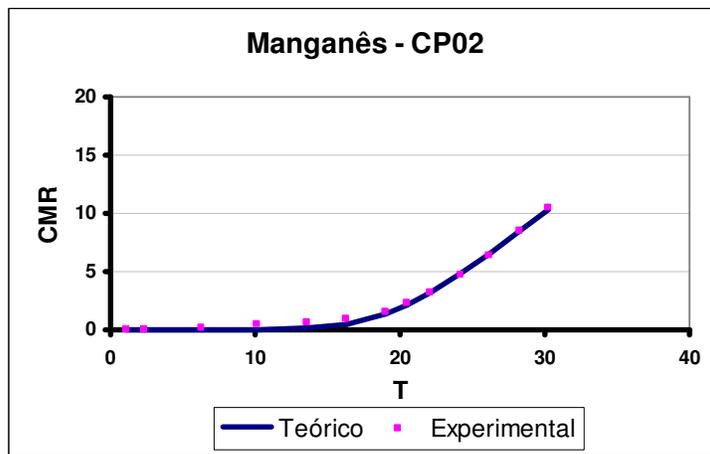
Determinadas as concentrações dos metais nos efluentes e conhecido o número de volumes de poros percolados, calcularam-se os incrementos de massa, IMR, a razão de massa acumulada, CMR, e traçaram-se os gráficos CMR vs T. A partir desses gráficos e utilizando-se o programa computacional (MAC) foi possível calcular os parâmetros de transporte, fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

4 - RESULTADOS

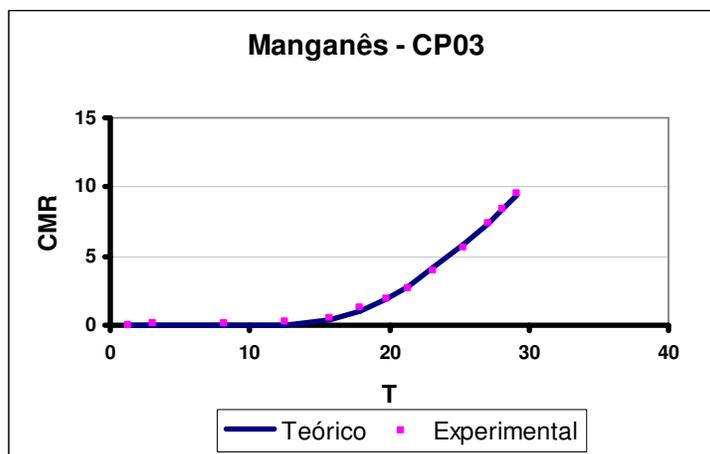
Como apenas o manganês e o zinco atingiram regime permanente de concentração, ou seja, a concentração do efluente foi igual (ou maior, indicando dessorção) a do afluente, somente para esses elementos foi possível calcular os valores de R_d e de D_h , utilizando-se o método da massa acumulada (Shackelford, 1995).

Nas Figuras 3 e 4, apresentam-se as curvas razão de massa acumulada *versus* número de volumes de poros percolados (CMR vs. T) teóricas e experimentais.

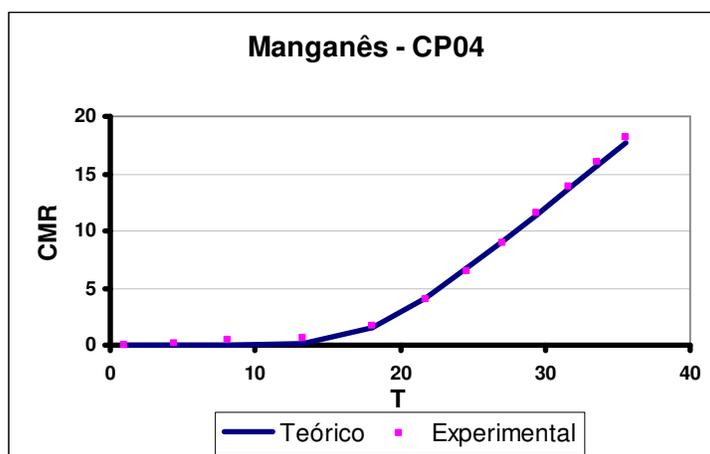
O cobre, chumbo e cromo ficaram totalmente retidos no solo. Esses metais são pouco móveis e por apresentarem grande afinidade com a caulinita e os óxidos de ferro, são fortemente retidos pelo solo. Além disso, também podem formar precipitados, dependendo de suas concentrações, do pH do solo e da solução e da solubilidade do metal.



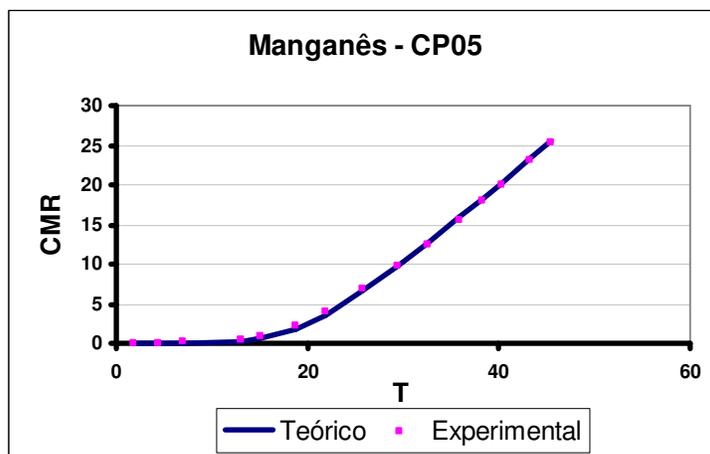
(a)



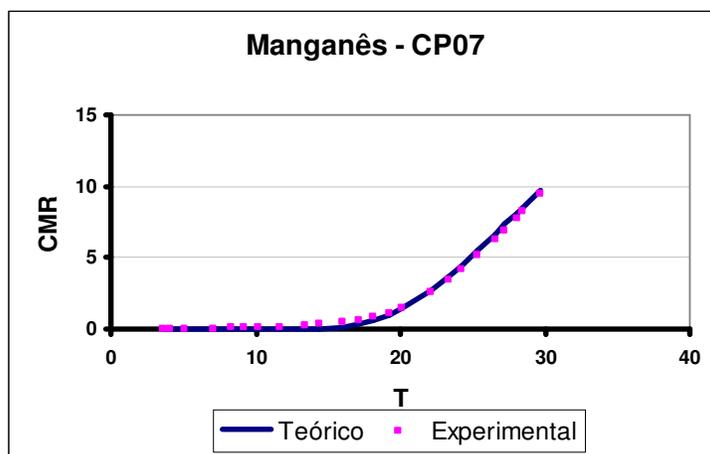
(b)



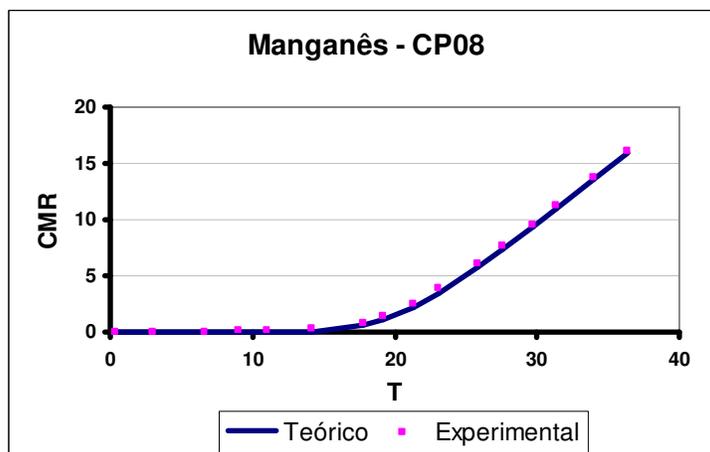
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3 - Gráficos de razão de massa acumulada de manganês. (a) CP02, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP07 e (f) CP08

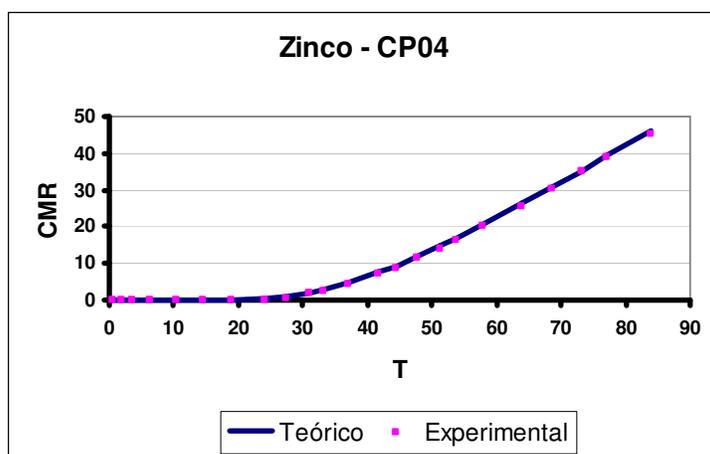


Figura 4 – Gráficos de razão de massa acumulada do zinco (CP04)

Nas curvas CMR vs. T apresentadas nas Figuras 3 e 4 observa-se não haver dispersão significativa nos resultados encontrados e que as curvas teóricas forneceram bom ajuste aos dados experimentais. A percolação do Zn^{2+} não atingiu o regime permanente nas amostras CP02, CP03, CP05, CP07 e CP08, por isso não foi possível obter os gráficos de massa acumulado desse metal para as referidas amostras.

Os valores de R_d e D_h , determinados utilizando-se o programa MAC (Azevedo *et al.*, 2005), encontram-se na Tabela 5. Os traços indicados na Tabela referem-se aos valores de R_d e D_h que não puderam ser determinados, e indicam alto fator de retardamento e baixa dispersão de Zn^{2+} (exceto no CP04), Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} .

Tabela 5 - R_d e D_h obtidos pelo Método da Massa Acumulada

Metal	CP	R_d	D_h (cm ² min ⁻¹)
Manganês	02	20	4,6E-04
	03	20	3,9E-04
	04	18	4,4E-04
	05	20	8,0E-04
	07	20,5	2,0E-04
	08	20,4	2,7E-04
	Média	19,8	4,3E-04
Zinco	02	-	-
	03	-	-
	04	38	1,4E-03
	05	-	-
	07	-	-
	08	-	-

Azevedo *et al.* (2005) realizaram ensaios em coluna e determinaram R_d e D_h de alguns metais pesados pelos métodos tradicional e o da massa acumulada e verificaram diferenças menores do que 3% nos resultados fornecidos pelos dois métodos. Desse modo, a análise realizada com número reduzido de dados experimentais de massa acumulada (no caso, dez pontos) demonstra não ser necessária a coleta frequente de efluentes para se chegar a estimativas razoavelmente precisas de R_d e D_h , quando se tratar de um problema em que a velocidade de fluxo é baixa, como no caso desse trabalho ($2,0 \text{ E-}08 \text{ m}^{-1} \text{ s}$). Os resultados encontrados nesse trabalho corroboram aqueles obtidos por Azevedo *et al.* (2005)

Da Tabela 5 observa-se que o Mn^{2+} apresentou valores de R_d e D_h menores do que os do Zn^{2+} . Verificou-se a seguinte sequência de mobilidade dos metais: $\text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

5 - CONCLUSÕES

Os resultados encontrados nesse trabalho sugerem a utilização do método da massa acumulada para interpretar os resultados de ensaios em coluna de longo prazo, como no caso da avaliação do transporte de solutos reativos em que a velocidade de fluxo é baixa, como acontece em camadas de impermeabilização ou barreiras selantes. Com isso,

tendo-se por base um número reduzido de coletas (ou de volume de poros efluentes), o processo de amostragem do efluente torna-se menos trabalhoso e menos oneroso.

Os valores de R_d e D_h para o manganês foram menores do que os do zinco.

Verificou-se a seguinte sequência de mobilidade dos metais: $Mn^{2+} > Zn^{2+}$.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). 1995. Heavy metals in soils. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. p. 3-10.

AZEVEDO, I.C. D., NASCENTES, R., AZEVEDO, R.F., MATOS, A.T., GUIMARÃES, L.M. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Solos e Rochas – Revista Brasileira de Geotecnia. São Paulo: v.26, n.3, p229-249,

AZEVEDO, I. C. D.; NASCENTES, R. ; MATOS, A.; AZEVEDO, R. F. 2005. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em solo residual compactado utilizando-se duas metodologias. PB, v. 9, n. 4, p. 623-630. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 9, p. 623-630,

BARBOSA, R.M.; OTERO, O.M.F. 1999. Caracterização da pluma de poluição originada por depósito de lixo urbano. Geochimica Brasiliensis, Rio de Janeiro, v.13, n.1, p. 51-65.

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

COFFIN, D.E. A. 1963. Method for the determination of free iron in soils and clays. Can. J. Soil Sci., 43:7-17.

KACZMAREK, M., HUECKEL, T., CHAWLA, V., IMPERIALI, P. 1997. Transport through a clay barrier with the contaminant concentration dependent permeability. Transport in Porous Media 29: 159-178.

McBRIDE, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 406p.

NASCENTES, R. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 117p. Dissertação Mestrado.

NASCENTES, C.R.; AZEVEDO, I.D.; AZEVEDO, R.F.; MATOS, A.T.; GUIMARÃES, L.M. 2003. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em solo laterítico visando aplicação em camadas de impermeabilização. 5th Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, REGEO V, Porto Alegre, RS, CD-ROM.

OLIVEIRA, F.J.S.; JUCÁ, J.F.T. 1999. Estudo da contaminação do subsolo da região do aterro de resíduos sólidos de Muribeca, PE. In: Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, REGEO IV, 1999, Salvador. Anais...Salvador: REGEO, p. 455-460.

SCHUARTSMAN, S. Intoxicações Agudas. 3ª ed. São Paulo, Sanvier, 1985. 500p.

SHACKELFORD, C.D. 1995. Cumulative Mass Approach for Column Testing. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE .. p. 696-703.

SRIVASTAVA, P.C., GUPTA, U.C. 1996. Trace elements in crop production. Lebanon: Science Publishers. 356p.

TYLER L.D. and McBRIDE, M.B., Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and mineral soil columns, Soil Sci. 134 (1982), pp. 198–225.

VANDERPLAATS, G. N. 1984. Numerical optimization techniques for engineering design: with applications. New York.. 333 p.