

Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas

Programa de Pós-Graduação em Geologia

Carlos Henrique Rinck da Costa

**ESTUDO DE MISTURA SOLO-CARVÃO ATIVADO COMO
BARREIRA REATIVA NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS
DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

São Leopoldo

2006

Carlos Henrique Rinck da Costa

**ESTUDO DE MISTURA SOLO-CARVÃO ATIVADO COMO
BARREIRA REATIVA NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS
DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Geologia da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos
UNISINOS, para obtenção do título
de Mestre (Área de Concentração:
Gerenciamento Ambiental)

Orientadora: Prof^a Dr^a Luciana Paulo Gomes

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Flávia Burmeister Martins

São Leopoldo

2006

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha filha, razão da minha vida, que enche de alegria cada dia da minha existência.

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre me apoiou e nunca deixou me desanimar perante as dificuldades encontradas no transcorrer desta pesquisa.

Às minhas orientadoras, professora doutora Flávia Burmeister Martins e professora doutora Luciana Paulo Gomes que me orientaram, auxiliaram e indicaram o melhor caminho a seguir para a conclusão desta Dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS: pelo apoio, oportunidade e ensinamento oferecidos pelo seu corpo docente. E em especial aos professores Luiz Henrique Ronchi, Marco Antônio Fontoura Hansen e Osmar Wöhl Coelho que contribuíram de forma direta na conclusão deste trabalho.

À rede de pesquisa do PROSAB/FINEP/CNPq pelos dados utilizados e apoio financeiro e à CAPES pelo financiamento através da bolsa de estudo concedida.

Aos colegas do Laboratório de Microbiologia de Resíduos que ajudaram de maneira exemplar e companheira nestes dois anos de pesquisas: Aldrim Vargas de Quadros, Ana Paula da Silva Pedroso, Juliana, Hermano Taffarel, Leonardo Domingues Stoduto, Marcelo de Oliveira Caetano e Samuel Delazeri.

Ao grande amigo e colega de Mestrado Ricardo Dalpiaz Boff, que sempre me ajudou de maneira incondicional, principalmente nos vários sábados de trabalho intenso. Com o qual partilhei as dificuldades e alegrias deste Mestrado que aproveite para agradecer e deixar um grande abraço.

À Jaqueline Duran Miranda, responsável pelo Laboratório de Geoquímica da UNISINOS, que sempre se mostrou disposta a ajudar e tirar todas minhas dúvidas em química. Obrigado pelas horas de conversa, nem sempre técnica, mas que sempre contribuíram de forma ímpar para meu crescimento profissional e pessoal.

À Jalir Torres que trabalhou incessantemente no Laboratório de Geoquímica da UNISINOS para ler no ICP e calcular todas as amostras de metais digeridas.

Aos demais amigos do Laboratório de Geoquímica da UNISINOS: Márcia, Conceição, Carlos Eduardo e Luciana que sempre estiveram ao meu lado tirando as dúvidas e ajudando na pesquisa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	<i>i</i>
AGRADECIMENTOS	<i>ii</i>
AGRADECIMENTOS	<i>ii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>vii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>x</i>
LISTA DE TABELAS	<i>x</i>
RESUMO	<i>xii</i>
ABSTRACT	<i>xiii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. HIPÓTESES E ALCANCE DA PESQUISA	3
2.1 Hipóteses adotadas	3
2.2 Alcance da pesquisa	3
3. OBJETIVOS	4
3.1 Objetivo Geral	4
3.2 Objetivos Específicos	4
4. REVISÃO DA LITERATURA	5
4.1 Contaminantes	5
4.1.1 Lixiviado de RSU	6
4.1.2 Metais	9
4.2 Transporte de contaminantes em meio poroso	13
4.2.1 Advecção	14
4.2.2 Difusão	15
4.2.3 Dispersão	15
4.2.4 Dispersão hidrodinâmica	16
4.3 Interações entre o contaminante e o meio poroso	17
4.3.1 Complexação	17
4.3.2 Adsorção	18
4.3.3 Efeito do pH	20
4.3.4 Fator de retardo	21
4.4 Determinação dos parâmetros de transporte	25
4.5 Tratamento de lixiviado	26

(a)	Lodos ativados	27
(b)	Lagoas aeradas	27
(c)	Lagoas de estabilização	27
(d)	Filtro anaeróbio	28
(e)	Barreiras reativas	28
4.6	Barreiras reativas permeáveis	28
4.6.1	Características gerais	28
4.6.2	Tipos de barreiras reativas permeáveis	30
4.6.3	Processos reativos em barreiras reativas	32
(a)	Degradação microbiológica	32
(b)	Adsorção	32
(c)	Precipitação	33
4.6.4	Elementos reativos	33
(a)	Carvão Ativado	34
(b)	Solo	35
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1	Materiais	41
5.1.1	Lixiviado	41
5.1.2	Solução de metais	42
5.1.3	Carvão ativado	42
5.1.4	Solo	43
5.2	Métodos	47
5.2.1	Seleção do solo	47
(a)	Ensaio de caracterização	47
(b)	Análises Químicas	48
5.2.2	Teor de Carvão Ativado	48
5.2.3	Determinação do Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica	49
5.2.4	Ensaio	51
(a)	Ensaio de Coluna	52
(b)	Ensaio de equilíbrio	56
(c)	Ensaio de campo	59
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.1	Ensaio de coluna	62
6.1.1	Ensaio de coluna EC1	62
6.1.2	Ensaio de coluna EC2	63
6.1.3	Ensaio de coluna EC3	64
6.1.4	Ensaio de coluna EC4	68
6.1.5	Ensaio de coluna EC5	73
6.1.6	Colmatação	75
6.1.7	Amostras de sólidos dos ensaios EC3 e EC4	78

6.2	Ensaio de equilíbrio	79
6.2.1	Ensaio de equilíbrio EE1, EE2 e EE3 (solo puro)	80
6.2.2	Ensaio de equilíbrio EE4, EE5 e EE6 (solo com 1% de carvão ativado)	82
6.2.3	Ensaio de equilíbrio EE7, EE8 e EE9 (solo com 5% de carvão ativado)	85
6.2.4	Ensaio de equilíbrio EE10, EE11 e EE12 (solo com 10% de carvão ativado)	88
6.3	Ensaio de campo (projeto piloto)	91
6.3.1	Ensaio piloto (EP1)	91
6.3.2	Ensaio piloto (EP2)	92
6.3.3	Ensaio piloto (EP3)	93
7.	CONCLUSÕES	94
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Isoterma de sorção linear	23
Figura 2: Categorias gerais de isotermas de adsorção	23
Figura 3: Curva Característica de Transporte	25
Figura 4: Tipos de barreiras reativas comumente utilizados	31
Figura 5: Esquema de barreira reativa não penetrante	31
Figura 6: Representações do tetraedro de silício	37
Figura 7: Estruturas minerais 1:1 e 2:1 de silicatos	38
Figura 8: Fluxograma geral de pesquisa	40
Figura 9: Geologia do município de Portão/RS	43
Figura 10: Solos encontrados na área de estudo (Portão/RS)	44
Figura 11: Curvas Granulométricas dos solos da área: solo residual de arenito e solo silto-argiloso marrom	46
Figura 12: Fotografia do permeâmetro de parede flexível e carga constante no Laboratório de Microbiologia de Resíduos da UNISINOS	50
Figura 13: Fotografia da câmara triaxial do permeâmetro de parede flexível	51
Figura 14: Fluxograma dos ensaios de coluna	52
Figura 15: Secções A, B e C dos corpos de prova dos ensaios de coluna	56
Figura 16: Fluxograma proposto para os ensaios de equilíbrio	57
Figura 17: Projeto piloto composto por 3 reatores (reatores múltiplos)	59
Figura 18: Esquema do ensaio piloto composto por 3 reatores (R1, R2 e R3)	61
Figura 19: Resultados das análises químicas obtidas no ensaio EC1	62
Figura 20: Coeficiente de permeabilidade EC-3	65
Figura 21: Volume percolado no ensaio EC-3	66
Figura 22: Metais presentes no líquido percolado no ensaio EC-3	66
Figura 23: Coeficiente de permeabilidade medido no ensaio EC-4	69

Figura 24: Volume percolado no ensaio EC-4	69
Figura 25: Análise dos metais Cd, Cr, Pb e Fe no percolado do ensaio EC-4	70
Figura 26: Análise do Zn no percolado do ensaio EC-4	71
Figura 27: Comparativo entre os valores dos coeficientes de permeabilidade nos ensaios EC-3 e EC-4	72
Figura 28: Coeficiente de permeabilidade medido no ensaio EC-5	73
Figura 29: Volume percolado no ensaio EC-5	74
Figura 30: Curva característica de transporte no ensaio EC-5	74
Figura 31: Pedra porosa antes da passagem do lixiviado	75
Figura 32: Pedra porosa depois da passagem do lixiviado	76
Figura 33: Corpo de prova após a passagem do lixiviado	77
Figura 34: Coeficiente de distribuição no ensaio EE1 sem o ferro	80
Figura 35: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE1	81
Figura 36: Coeficiente de distribuição no ensaio EE2 sem o ferro	81
Figura 37: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE2	81
Figura 38: Coeficiente de distribuição no ensaio EE3 sem o ferro	82
Figura 39: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE3	82
Figura 40: Coeficiente de distribuição no ensaio EE4 sem o ferro	83
Figura 41: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE4	83
Figura 42: Coeficiente de distribuição no ensaio EE5 sem o ferro	84
Figura 43: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE5	84
Figura 44: Coeficiente de distribuição no ensaio EE6 sem o ferro	84
Figura 45: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE6	85
Figura 46: Coeficiente de distribuição no ensaio EE7 sem o ferro	86
Figura 47: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE7	86
Figura 48: Coeficiente de distribuição no ensaio EE8 sem o ferro	86

Figura 49: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE8	87
Figura 50: Coeficiente de distribuição no ensaio EE9 sem o ferro	87
Figura 51: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE9	87
Figura 52: Coeficiente de distribuição no ensaio EE10 sem o ferro	88
Figura 53: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE10	89
Figura 54: Coeficiente de distribuição no ensaio EE11 sem o ferro	89
Figura 55: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE11	89
Figura 56: Coeficiente de distribuição no ensaio EE12 sem o ferro	90
Figura 57: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE12	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores orientadores para solos (em mg kg ⁻¹).....	6
Tabela 2: Valores máximos permitidos pela Portaria nº 05/89 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul e Resolução CONAMA 357/05.....	6
Tabela 3: Parâmetros físico-químicos encontrados para o lixiviado de aterro sanitário em diferentes fases do aterramento	7
Tabela 4: Valores de parâmetros da composição do lixiviado em diferentes idades do aterro e fases de decomposição.....	8
Tabela 5: Toxicidade de alguns elementos para mamíferos e plantas	10
Tabela 6: Relativa afinidade de metais com solos e constituintes do solo.....	18
Tabela 7: Metais que podem ser removidos como hidróxidos, carbonatos ou sulfatos.....	33
Tabela 8: Escala de frações granulométricas de partículas encontradas na fase sólida mineral do solo e número de partículas por grama.....	36
Tabela 9: Classificação estrutural dos silicatos.....	37
Tabela 10: Ensaio realizados	41
Tabela 11: Solução de metais utilizada no ensaio de coluna EC5	42
Tabela 12: Caracterização do carvão ativado utilizado nos ensaios de coluna e equilíbrio..	43
Tabela 13: Caracterização física dos solos da área de disposição final de Portão	45
Tabela 14: Proporções para os ensaios de equilíbrio em lote	49
Tabela 15: Concentração de metais nas amostras coletadas no EC2.....	63
Tabela 16: Adsorção dos metais no momento da retirada dos filtros do ensaio EC-3.....	67
Tabela 17: Adsorção dos metais pelo corpo de prova no final do ensaio EC-3.....	68
Tabela 18: Resultado dos exames realizados com o lixiviado.....	77
Tabela 19: Resultado da análise U.S.EPA 3050 para o ensaio EC-3 – 10% Carvão ativado	78
Tabela 20: Resultado da análise U.S.EPA 3050 para o ensaio EC-4 – 5% Carvão ativado ..	79

Tabela 21: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo puro	80
Tabela 22: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio com solo com 1% de carvão ativado	83
Tabela 23: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo com 5% de carvão ativado	85
Tabela 24: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo com 10% de carvão ativado	88
Tabela 25: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP1	92
Tabela 26: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP2	92
Tabela 27: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP3	93

RESUMO

Esta pesquisa tem por objetivo avaliar a adsorção de metais pesados às partículas sólidas de um solo residual de arenito e misturas desse solo com carvão ativado nas proporções de 1%, 5% e 10% em volume, base seca. Assim, foram propostos dois tipos de ensaios: ensaio de coluna e ensaio de equilíbrio em lote para analisar a aplicabilidade da técnica de Barreira Reativa Permeável (BRP) no tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). O trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre BRP, apresentando suas características, seus tipos e principais processos reativos. Analisa também o que há de mais atual na literatura mundial sobre lixiviados e metais pesados que são contaminantes foco desta pesquisa. Foram apresentadas ainda as interações entre os contaminantes e os elementos reativos, analisando aspectos físico-químicos como complexação de superfície, adsorção, mobilidade dos contaminantes no perfil do solo e efeito do pH. Nos ensaios de coluna observou-se que ao sólidos presentes no lixiviado causam a colmatação da camada inicial dos corpos de prova, reduzindo a velocidade de fluxo e conseqüentemente o coeficiente de permeabilidade. Os resultados apresentados nos ensaios de equilíbrio indicam vários tempos de equilíbrio para os diferentes metais, sendo que, para o solo puro esse tempo é de 48h. Os ensaios de equilíbrio mostraram que a mistura de solo residual de arenito com 10% de carvão ativado, em volume, base seca, é a mais indicada para a adsorção dos metais estudados.

PALAVRAS CHAVE: Resíduos sólidos urbanos, adsorção, lixiviado, metais pesados, carvão ativado.

ABSTRACT

This research intends to evaluate the adsorption of heavy metals to solid particles of residual ground of sandstone and mixtures of this ground with portions of activated coal in the ratios of 1%, 5% and 10% in volume, dry base. Thus, two types of experiences had been considered: one of column and batch test to analyze the applicability of the technique of Permeable Reactive Barrier (PRB) in the treatment of leachate proceeding from Urban Solid Waste Landfills. This text presents a bibliographical revision on PRB, presenting its characteristics, its types and main reactive processes. It also analyzes the most up to date world-wide literature on leachate and metals heavy contaminants that are focus of this research. The interactions between the reactive contaminants and elements will be presented still, analyzing physical-chemical aspects, as surface complex, adsorption, mobility of the contaminants in the profile of the ground and effect of pH. In the column experiences it was observed that the solids presents in the leached one they cause the blinding the initial layer of the test bodies, reducing the flow speed and the permeability coefficient. The results presented in the balance experiences indicate several times of balance for different metals, and for the pure ground this time is of 48h. The balance experience that had shown that the soil mixture with 10% of activated coal, in volume, dry base, is indicated for the adsorption of studied metals.

KEY WORDS: Urban solid wastes, adsorption, leachate, heavy metals, activated coal.

1. INTRODUÇÃO

O problema de disposição final de RSU atinge uma vasta gama de cidades brasileiras. Segundo a Pesquisa Nacional em Saneamento Básico de 2002, dos 5.561 municípios brasileiros, 73,1% são caracterizados por serem pequenas comunidades que possuem menos de 20.000 habitantes. Destes, 68,5% dispõem seus resíduos de forma inadequada. Assim, em pequenas comunidades, devem se considerar as dificuldades econômicas de se implementar técnicas convencionais de tratamento de efluentes. Processos convencionais de tratamento de lixiviado exigem a ocupação de áreas relativamente grandes para a construção de lagoas de tratamento. No entanto, quando os volumes de lixiviados são relativamente pequenos, outras técnicas menos onerosas são possíveis.

A disposição inadequada de dejetos no ambiente tem por consequência direta a sua contaminação. Esta contaminação pode chegar a níveis extremos e passa então a caracterizar-se como poluição. Os lixiviados de RSU apresentam carga orgânica em concentrações que variam de acordo com a idade do lixiviado, já que processos naturais de bioconversão atuam na estabilização dos níveis de contaminantes. No entanto, mesmo quando a estabilização da carga orgânica é alcançada, níveis elevados de metais ainda são encontrados, muitas vezes intoleráveis para a disposição do efluente no ambiente, tendo em vista o risco de contaminação. A técnica proposta neste trabalho visa atenuar as cargas de metais do lixiviado excedentes aos limites toleráveis ao ambiente.

Este trabalho visa avaliar a aplicabilidade da técnica de Barreira Reativa Permeável (BRP) no tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), tendo como foco principal a remoção de metais pesados. A partir de um estudo preliminar em laboratório, esta técnica será aplicada em um projeto piloto (escala real) a ser construído no campus da UNISINOS. O solo testado será proveniente do município de Portão/RS e o lixiviado utilizado proveniente de filtros anaeróbios de pesquisa desenvolvida também na UNISINOS.

Esta dissertação propõe o estudo de uma mistura de solo local, solo residual de arenito, com carvão ativado comercial utilizado no tratamento de água para abastecimento público, num compósito solo-carvão ativado que irá compor a região reativa da BRP. Na pesquisa foram analisados parâmetros de atenuação dos contaminantes e do comportamento hidráulico do compósito, tais como o coeficiente de adsorção dos contaminantes às partículas

sólidas da barreira reativa e o coeficiente de permeabilidade do compósito. Estes parâmetros serão analisados através de ensaios de batelada (ensaios de equilíbrio) e ensaios de coluna, sendo estes últimos realizados com a utilização de um permeâmetro de parede flexível desenvolvido no Laboratório de Microbiologia de Resíduos da UNISINOS.

2. HIPÓTESES E ALCANCE DA PESQUISA

2.1 HIPÓTESES ADOTADAS

A hipótese adotada no presente estudo baseia-se em literatura específica que comprova a adsorção de substâncias dissolvidas em líquidos às partículas sólidas do solo, bem como em partículas sólidas de outros materiais. Nestes termos, a principal hipótese formulada neste trabalho é que os metais pesados encontrados nos lixiviados provenientes de aterros sanitários de RSU serão adsorvidos às partículas sólidas dos componentes das barreiras reativas.

2.2 ALCANCE DA PESQUISA

Inserido dentro do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), Edital 04, que visa repassar a tecnologia estudada para todo o País, o presente trabalho busca novas formas de tratamento dos metais pesados, provenientes do lixiviado de aterros de RSU, a fim de repassar aos municípios, alternativas acessíveis e sustentáveis para este tipo de tratamento.

3. OBJETIVOS

O presente estudo tem por finalidade auxiliar e potencializar o tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos (RSU) com a utilização de barreiras reativas; buscando apresentar tecnologias novas, sustentáveis e acessíveis aos municípios parceiros considerados de pequeno porte, efetuando um tratamento complementar ao sistema de recirculação do lixiviado e/ou filtro anaeróbio, uma vez que a referida técnica não se mostra eficiente o suficiente na remoção de metais pesados conforme especificações do órgão fiscalizador (FEPAM).

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a utilização de uma mistura de solo e carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviado de RSU.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Definir diferentes composições dos materiais (solo local e carvão ativado) na construção de barreira reativa para tratamento de lixiviados de RSU;

Determinar a eficiência da técnica proposta na remoção de metais pesados em lixiviados de RSU; e

Verificar as condições tecnológicas para a construção de barreira reativa.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre BRP, apresentando suas características, seus tipos e principais processos reativos. Analisa também o que há de mais atual na literatura mundial sobre lixiviados e metais pesados que são os contaminantes foco desta pesquisa.

4.1 CONTAMINANTES

Com o aumento exponencial da produção industrial, inúmeros produtos são utilizados e depositados inadequadamente no ambiente, contaminando solos e águas. Existem vários tipos de contaminantes e segundo Sparks (1995), para contaminantes do solo e águas incluem-se espécies inorgânicas como Nitrato e Fosfato; metais pesados como Cádmio, Cromo, Mercúrio e Chumbo; químicos orgânicos; ácidos inorgânicos e radionuclídeos. No solo natural, estes contaminantes podem não ser completamente degradados, mas transformados em produtos intermediários que podem ser menos, iguais ou mais perigosos do que o composto inicial, bem como podem ser menos ou mais móveis no solo (Burden e Sims,1998).

A disposição inadequada de dejetos no ambiente tem por consequência direta a sua contaminação. Esta contaminação pode chegar em níveis extremos e passa então a caracterizar-se como poluição. A diferenciação entre contaminação e poluição é bem explicada por Alloway *apud* Meurer, 2000): contaminação por algum elemento ocorre quando há o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais; o termo poluição, refere-se ao aumento destas concentrações em quantidades que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade. Os órgãos ambientais, seja em nível federal, estadual ou municipal, fixam valores indicativos das concentrações dos principais poluentes do ambiente. A Tabela 1 apresenta alguns valores para a concentração de alguns elementos no solo com base na tabela de valores orientadores da CETESB.

Tabela 1: Valores orientadores para solos (em mg kg⁻¹)

Substância	Valor de referência	Valor de alerta
Cádmio (Cd)	<0,5	3
Chumbo (Pb)	17	100
Cromo (Cr)	40	75
Cobre (Cu)	35	60
Mecúrio (Hg)	0,05	0,5
Níquel (Ni)	13	30

Fonte: CETESB, 2001

A Tabela 2 mostra alguns dos valores da Portaria nº 05/89 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do RS, que dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por todas as fontes poluidoras que lancem seus efluentes nos corpos d'água interiores do Estado do Rio Grande do Sul e também mostra alguns valores para as águas classe 1 e classe 3 da resolução CONAMA 357/05

Tabela 2: Valores máximos permitidos pela Portaria nº 05/89 da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul e Resolução CONAMA 357/05

Substância	Portaria 05/89 SSMA do RS	Resolução 357/05 CONAMA	
		Classe 1	Classe 3
		mg L ⁻¹	
Cádmio	0,1	0,001	0,01
Chumbo	0,5	0,01	0,033
Cromo	0,5	0,05	0,05
Ferro	10	0,3	5,0
Zinco	1,0	0,18	5,0

Fonte: SSMA/RS, 1989 e MMA, 2005

Neste trabalho foca-se a contaminação por lixiviado de RSU, portanto é dada atenção especial aos lixiviados e metais de aterros sanitários de RSU. A seguir são considerados os principais aspectos pertinentes a estes dois tipos de contaminantes.

4.1.1 LIXIVIADO DE RSU

A ABNT define lixiviado como “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos RSU que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio); constitui-se numa mistura de substâncias inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos” (ABNT, 10005/04).

A geração de lixiviados em um aterro sanitário se dá devido à percolação da água da chuva que infiltra pela cobertura do aterro e que excede a capacidade que o solo tem de manter retida a água em seus poros (capacidade de campo). Como demonstra a Tabela 3, diversos elementos podem estar presentes no lixiviado, provenientes de três fontes principais: umidade natural dos resíduos sólidos, água de constituição dos diferentes materiais que sobram durante o processo de decomposição e líquido proveniente de enzimas expelidas pelas bactérias (Reichert, 2000).

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos encontrados para o lixiviado de aterro sanitário em diferentes fases do aterramento

Parâmetros	Aterro inicial	Aterro com 4 a 5 anos
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	20.000 – 40.000	500 – 3.000
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)	10.000 – 20.000	50 – 100
Carbono Orgânico Total (COT)	9.000 – 15.000	100 – 1.000
Ácidos Orgânicos Voláteis	9.000 – 25.000	50 – 100
Nitrogênio Amoniacal	1.000 – 2.000	-
Nitrogênio Orgânico	500 – 1.000	-

Fonte: McBean *et al. apud* Tillman, 2003

‘Segundo Wu *et al. apud* Gomes (1995), a degradação microbiana anaeróbia em aterros sanitários leva à produção de lixiviado e gás metano, sendo o lixiviado derivado da hidrólise dos compostos orgânicos e da umidade gerada no sistema. Suas características variam em função de fatores como: tipo de resíduos sólidos aterrados, idade do aterro, e ainda, condições meteorológicas, geológicas e hidrológicas do local do aterramento.

Ao longo dos anos tem-se constatado que a composição química do lixiviado varia de local para local, e num mesmo local, ao longo do tempo, em função das diferentes condições da composição dos resíduos sólidos, clima (principalmente chuva) e das atividades físicas, químicas e biológicas ocorrentes no dentro do aterro sanitário. As variações sazonais que ocorrem na geração do lixiviado são explicadas pelas variações nas taxas de infiltração/percolação, em resposta à variação das condições climáticas (Tillman, 2003).

O lixiviado gerado no primeiro ano do aterramento dos resíduos sólidos (processo aeróbio) contém matéria orgânica prontamente biodegradável e tende a ser ácido devido à presença de ácidos orgânicos voláteis (carbonatação). Com o passar do tempo (quatro a cinco anos), o pH do lixiviado aumenta para uma faixa de 7 a 8, como resultado da depleção dos compostos propostos prontamente biodegradáveis e da produção de gases. Os níveis de

nitrogênio são bons indicadores da idade do lixiviado, pois o nitrogênio amoniacal e o orgânico são produzidos na primeira fase da decomposição dos resíduos e são estáveis no meio anaeróbico, em quanto que o nitrato é consumido, e por isso os valores de nitrogênio orgânico e amoniacal não são significativos após alguns anos de operação do aterro sanitário (McBean *et al apud* Tillman, 2003).

A Tabela 4 compara as diversas idades em um aterro sanitário e mostra que a composição do lixiviado variando a quantidade dos seus diversos parâmetros. Os teores desta composição variam com a idade do aterro e fases do processo de decomposição do lixo aterrado. É importante notar que os valores apresentados na Tabela 4 dependem fortemente do tipo e quantidade de resíduo, bem como das condições ambientais da unidade de disposição.

Tabela 4: Valores de parâmetros da composição do lixiviado em diferentes idades do aterro e fases de decomposição

Parâmetros (mg/L)	Idade do aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
DBO	7.500 - 28.000	4.000	80
DQO	10.000 – 40.000	8.000	400
pH ^(a)	5,2 – 6,4	6,3	-
Fósforo total	25 – 35	12	8
Nitrogênio amoniacal	56 – 482	-	-
Nitrato	0,2 - 0,8	0,5	1,6
Ferro	210 – 325	6,3	0,6
Manganês	75 – 125	0,06	0,06
Magnésio	160 – 250	450	90
Zinco	10 – 30	0,4	0,1
Cobre	-	<0,5	<0,5
Chumbo	-	0,5	1,0

(a) Todos os valores em mg/L, exceto pH que é adimensional.

Fonte: D’Almeida *et al*, 2000

Alguns autores propõem fases distintas para avaliar a estabilização dos resíduos em aterros sanitários em função do tempo aterrado. Estas fases são correspondentes à evolução da degradação dos resíduos, cuja variação da qualidade e da quantidade de lixiviados e gases produzidos são os parâmetros indicativos. Pohland e Harper *apud* Castilhos Jr, 2003, propuseram cinco fases para avaliar a estabilização dos resíduos que são brevemente descritas a seguir:

Fase I (fase inicial): Compreende desde início do aterramento dos resíduos nas células, compactação inicial e detecção das primeiras mudanças. Ao exceder a capacidade de retenção de umidade dos resíduos, começa a formação dos lixiviados acarretando a passagem da fase aeróbia para uma fase anaeróbia ocasionando que o aceptor de elétrons passe do oxigênio para os nitratos e sulfatos;

Fase II (fase de transição): Nesta fase as concentrações de metabólitos intermediários (AGVs) começam a aparecer em maiores quantidades. Os ácidos graxos voláteis se tornam preponderantes no lixiviado e percebe-se tendências de instalação de condições redutoras no meio;

Fase III (formação ácida): Ocorre a diminuição do pH e podem ocorrer complexações de espécies metálicas. A população microbiana aumenta e acarreta no aumento do consumo de nitrogênio e fósforo e produtos intermediários são transformados em metano e dióxido de carbono. Começa a partir de então, o aumento do pH da solução que é controlado pelo poder tampão do sistema;

Fase IV (fermentação metanogênica): O potencial de oxi-redução se encontra em valores baixos e consumo importante de nutrientes e os fenômenos de complexação e precipitação de metais continuam a ocorrer. Com a diminuição da carga orgânica dos lixiviados ocorre a produção de gases proporcionalmente. Após ocorre a estabilização dos componentes orgânicos disponíveis nos resíduos e solubilizados nos lixiviados e as concentrações em nutrientes inicialmente elevadas se tornam limitantes;

Fase V (maturação final): A produção de gases entra em queda e cessa. O oxigênio e espécies oxidadas reaparecem lentamente e o aumento do potencial redox é observado. A matéria orgânica resistente à biodegradação são convertidas em moléculas como ácidos húmicos.

4.1.2 METAIS

Segundo Shuman (1991), os metais podem ser encontrados no solo nas seguintes formas: (a) dissolvidos na solução do solo; (b) ocupando posições de trocas em inorgânicos constituintes do solo; (c) quimiossorvidos em inorgânicos constituintes do solo; (d) associados com a matéria orgânica; (e) puramente precipitados ou misturados com sólidos; (f) presentes na estrutura de minerais secundários; e (g) presentes na estrutura de minerais primários.

Embora os metais ocorram em diversas formas, nem todas representam risco ambiental. Os metais pesados, aqueles elementos que apresentam peso específico maior do que 6g/cm^3 (densidade superior a 6) ou que possuam número atômico maior do que 20, é que apresentam maior risco ao ambiente. Segundo Meurer (2000), metais pesados são constituintes de rochas e solos, e por este motivo podem representar ocorrências naturais. Contudo, nestes casos em geral ocorrem em baixas concentrações, não representando em condições naturais riscos para o homem, animais e plantas. Alguns dos metais pesados mais tóxicos são o Mercúrio (Hg), o Chumbo (Pb), o Cádmio (Cd), o Cobre (Cu), o Níquel (Ni) e o Cobalto (Co), sendo os três últimos denominados fitotóxicos, pois são mais tóxicos para as plantas do que para animais. A Tabela 5 mostra a relação de alguns elementos e a sua toxicidade para plantas e mamíferos.

Tabela 5: Toxicidade de alguns elementos para mamíferos e plantas

Forma mais tóxica do elemento	Fitotoxicidade	Toxicidade para mamíferos
Cd^{2+}	Média-alta	Alta
CrO_4^{2-}	Média-alta	Alta
Cu^{2+}	Média-alta	Média
Pb^{2+}	Média	Alta
Zn^{2+}	Baixa-média	Baixa-média

Fonte: McBride, 1994

Os metais podem se apresentar no ambiente em mais de um estado de oxidação, por exemplo: As (V) e As (III), Se (VI) e Se (IV), Cr (VI) e Cr (III) e Hg (II) e Hg (I). Estas variações de forma podem conduzir a diferenças importantes do ponto de vista ambiental. O cromo, por exemplo, na forma hexavalente é mais móvel e menos adsorvido que a forma trivalente e, diferentemente desta, é carcinogênico. Além disso, os metais podem formar complexos com partículas coloidais que possuem tamanhos diamétricos de 0,01 a 10 μm . Estes valores ultrapassam o valor de 0,45 μm (valores dos poros dos filtros) que a química considera como valor máximo para um composto ser considerado uma espécie dissolvida (McLean e Bledsoe 1992).

Conforme McLean e Bledsoe (1992), os metais formam complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos; SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- e CO_3^{2-} são exemplos comuns de ligantes inorgânicos. Nos ligantes orgânicos do solo incluem-se aminoácidos e constituintes solúveis de ácidos fúlvicos com baixo peso molecular, alifáticos e aromáticos.

Os metais podem ser determinados satisfatoriamente por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), plasma indutivamente acoplado (ICP), ou, com menor precisão e sensibilidade, métodos colorimétricos. Os métodos de absorção incluem chama e técnicas eletrotérmicas; sendo que os métodos de chama são geralmente aplicados em níveis de concentração moderados. Nos métodos eletrotérmicos pode-se aumentar a sensibilidade de leitura se os efeitos de matriz não forem muito severos. Técnicas de plasma indutivamente acoplado são aplicáveis sobre uma larga faixa linear e são especialmente sensíveis a elementos refratários. Em geral, os limites de detecção para o ICP são mais altos que para métodos eletrotérmicos.

Embora nas análises de solos possam-se determinar os valores da concentração total dos elementos presentes na solução do solo utilizando-se técnicas de espectrofotometria, cromatografia e colorimetria, estas técnicas não informam sob quais formas estes elementos se apresentam, se estão sob a forma de íons livres ou ligados a outros íons ou estão complexados com moléculas (Meurer, 2000).

Outro fator importante é que como forças eletrostáticas ocorrem nas trocas de íons, a lei de Coulomb pode ser utilizada para explicar a seletividade ou a preferência da superfície carregada de um íon em relação a outro. Para elementos do mesmo grupo na tabela periódica, com mesma valência, os íons hidratados com menor raio de hidratação serão preferidos. Assim, para elementos do grupo I, a ordem de seletividade seria: Cs>Rb>K>Na>Li>H. Nos casos de íons com valência diferente, teriam preferência àqueles de carga mais alta: $\text{Al}^{3+}>\text{Ca}^{2+}>\text{K}^+\geq\text{NH}_4^+>\text{Na}^+$ (Meurer 2000).

Segundo Sposito (1989) um fator importante é o raio iônico, Caracterizando-se devido a dois fatores: íons com grande raio iônico têm uma configuração eletrônica dispersa e uma maior tendência a se polarizar, formando ligações covalentes. Por exemplo: para Pb^{2+} e Ca^{2+} temos dois cátions de mesma valência, assim o fator limitante é o raio iônico. O Pb^{2+} é adsorvido preferencialmente devido ao seu maior raio iônico e, além disso, o Pb^{2+} é considerado um ácido mole de Lewis, tendendo a formar complexo de esfera interna. Para os casos Al^{3+} - NH_4^+ e K^+ - Ca^{2+} , tem-se, em cada caso, dois cátions com diferentes valências. Neste caso, o Al^{3+} e o Ca^{2+} , tendem a ser preferencialmente adsorvidos pelo solo devido às suas maiores valências. Para Ca^{2+} e Mg^{2+} , o Ca^{2+} tende a ser mais facilmente adsorvido devido ao seu maior raio iônico.

Outro fator importante a considerar é a concentração de metais. Em pequenas concentrações, todos os cátions metálicos são adsorvidos às superfícies das partículas minerais. Com o aumento das concentrações, ocorre uma competição e seletividade entre os cátions. Nesta competição, os cátions Cr, Pb e Cu têm maior afinidade com as partículas do solo e acabam deslocando os cátions Ni, Zn e Cd. Logo, com o aumento da concentração de metais em solução, maiores concentrações de cátions Ni, Zn e Cd são observadas nas soluções sobrenadantes após a adsorção. Isto ocorre por dois motivos: um devido ao tipo de interação do metal com a superfície mineral, na qual a retenção de Ni, Cd e Zn ocorre por ligações eletrostáticas e a retenção de Cr, Pb e Cu ocorre por ligações covalentes (Mcbride, 1994). O segundo motivo se deve ao pH que favorece as reações de adsorção do Pb e Cu em relação aos metais Ni, Cd e Zn (Shuman, 1975). Para o Cr^{3+} , não existem estudos que ratifiquem esta hipótese, mas os estudos de McLean e Bledsoe (1992), indicam que o Cr^{3+} tem o mesmo comportamento de Pb e Cu. O decréscimo de valores próximos à neutralidade a valores de pH ácido da ordem de 4,5 encontrados pelos autores, ratificou os conceitos de Mcbride (1994) que indicam que tal fato ocorre devido às reações de hidrólise e adsorção na superfície dos minerais, pois ambas liberam íons H^+ à solução do solo.

Para baixas concentrações, os metais são adsorvidos proporcionalmente a sua relativa concentração molar. O Cr com alta concentração molar tem a maior adsorção e o Pb, com menor concentração molar, possui menor adsorção. Outro fator a destacar é que a competitividade é maior em solos que têm menor capacidade de adsorção e menor para os solos onde exista maior número de sítios de trocas. Com estes dados, os autores McLean e Bledsoe (1992) concluem que a seqüência de afinidade da adsorção dos metais às superfícies minerais é a seguinte: $\text{Cr} \sim \text{Pb} \gg \text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Cd} \sim \text{Zn}$.

Em solos tropicais, que apresentam elevado grau de intemperismo, os óxidos exercem importante papel na biodisponibilidade dos metais pesados. A adsorção dos metais pesados aos óxidos pode ocorrer por formação de ligações covalentes com OH e/ou O na superfície dos colóides (Meurer, 2000).

Óxidos de ferro apresentam Ponto de Carga Zero (PCZ - explicado no item 4.6.4) em pH acima de 7,0. Sendo assim a adsorção de metais é baixa em solos ácidos devido à predominância de cargas positivas nas superfícies destes óxidos. Para os óxidos de manganês isto não ocorre, pois estes óxidos possuem superfícies carregadas negativamente em pH ácido (PCZ entre 1,5 e 4,6). Estes óxidos de Mn adsorvem fortemente os metais.

Ao formar complexos com compostos orgânicos, os metais podem modificar a sua mobilidade no solo, pois muitos complexos estáveis são solúveis, incrementando assim muitas vezes o transporte de metais pelo perfil do solo, favorecendo a contaminação de águas subterrâneas.

McLean e Bledsoe (1992), apresentaram um estudo que trata da labilidade dos metais nos solos. Os autores apresentam as formas nas quais os metais podem ser encontrados nos solos, como por exemplo formando complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos (SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , e CO_3^{2-}). Os ligantes orgânicos têm baixo peso molecular e como exemplos, pode-se citar aminoácidos e constituintes solúveis de ácidos fúlvicos. Os autores afirmam que a maioria dos complexos metal-orgânicos identificados na literatura é gerada nas interações dos metais com ácidos fúlvicos.

A especiação da solução do solo apresenta a forma como se encontram os contaminantes no ambiente, assim é possível compreender as ligações químicas que se estabelecem com os adsorventes. Além disso, a atividade química dos íons, pequenas diferenças na temperatura, pH e Eh, geram diferentes espécies químicas para um mesmo contaminante.

Para se conhecer a especiação de um elemento na solução do solo não basta conhecer somente a composição da solução do solo. Deve-se determinar as concentrações totais dos metais e dos ligantes, as constantes condicionais de estabilidade dos complexos formados e a equação do balanço de massa para a concentração total do elemento. Estas determinações são demoradas e trabalhosas. Para isto, atualmente existem vários meios computacionais aplicáveis (p.e., MinteqA2, Geochem, entre outros).

4.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIO POROSO

Os conceitos relacionados ao transporte de contaminantes no meio poroso são relevantes neste trabalho porque permitem prever como o contaminante irá interagir com o meio e quais será a atenuação resultante desta interação. A compreensão do processo de transporte de contaminantes no meio poroso é bastante complexa. Uma série de simplificações e hipóteses permitem, no entanto, que com base nas equações de conservação de massa e com a ajuda de programas computacionais de última geração, seja possível prever razoavelmente a distribuição do soluto no meio. Para tanto, é necessária a determinação dos principais parâmetros de modelagem. Inclui-se entre estes *i*) parâmetros de velocidade de fluxo e fluxo advectivo - o coeficiente de condutividade hidráulica; *ii*) parâmetros de atenuação devido às

reações químicas de sorção e outros – o coeficiente de retardo; e *iii*) parâmetros de distribuição no espaço, tais como dispersão e difusão – o coeficiente de dispersão hidrodinâmica. Nos parágrafos seguintes são apresentados os principais conceitos teóricos que fundamentam a modelagem de transporte de contaminantes em meio poroso, bem como as equações e parâmetros aplicáveis ao fluxo em meio saturado. Estes conceitos foram obtidos das seguintes referências bibliográficas: Coelho *et al.* (2003); Nobre (2003); Fetter (1993) e ASTM D 4319/93.

4.2.1 ADVECCÃO

Adveccão é o mecanismo de transporte que é imposto pelo fluxo de água, num processo de arraste da pluma de contaminação. A velocidade e a direção deste movimento segue, portanto, às imposta pelo fluxo natural. Este processo é descrito matematicamente pela Equação 4.1:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde: C = concentração do soluto, v_x = velocidade linear média.

A velocidade linear média é descrita pela Lei de Darcy, apresentada na Equação 4.2:

$$v = k \frac{dh}{dl} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde: k = coeficiente de condutividade hidráulica [L/T] e $dh/dl = i$ = gradiente hidráulico, representado pela perda de carga por comprimento.

O coeficiente de condutividade hidráulica é definido como sendo a maior ou menor facilidade com que a água passa através de um meio físico. A determinação de k em laboratório é feita através de ensaios controlados nos quais é imposto um determinado gradiente hidráulico e é medida a quantidade de fluxo. Equipamentos clássicos empregados na determinação da condutividade hidráulica em laboratório incluem permeâmetros de parede rígida e permeâmetro de parede flexível. A metodologia pode ser através de ensaios de carga variável ou de ensaios de carga constante. A aplicação de um ou outro equipamento e técnica depende, fundamentalmente, do tipo de solo em estudo.

4.2.2 DIFUSÃO

No transporte por difusão molecular, ou simplesmente difusão, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, visando equalizar a concentração em toda a massa de fluido. Este fenômeno ocorre independente da velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência que resulta em dispersão (Elbachá, 1989). A difusão do soluto é, portanto, proporcional ao gradiente de concentração e pode ser expressa pela primeira Lei de Fick (Equação 4.3):

$$F = - D_d \frac{dC}{dx} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde: F = fluxo de massa de soluto por unidade de área e de tempo; D_d = coeficiente de difusão [L^2/T]; e dC/dx = gradiente de concentração [$M/L^3/L$]. O sinal negativo indica que o movimento ocorre no sentido de reduzir a concentração. Os valores de D_d podem variar de 1×10^{-9} a 2×10^{-9} m^2/s a $25^\circ C$, podendo reduzir-se em 50% para uma variação de apenas $5^\circ C$.

Em um solo, a difusão é consideravelmente menor do que em uma solução livre. Isso se deve à *tortuosidade* das trajetórias de fluxo. Isto deve ser considerado através do Coeficiente de Tortuosidade (ω), que depende essencialmente do tipo de solo e de sua estrutura porosa. Sendo assim, a difusão é melhor representada pelo Coeficiente de Difusão Efetiva D^* , descrito pela Equação 4.4:

$$D^* = \omega D_d \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde: ω = coeficiente de tortuosidade; D_d = coeficiente de difusão e D^* = coeficiente de difusão efetiva.

4.2.3 DISPERSÃO

A dispersão no meio poroso decorre dos gradientes de velocidades impostos pela trajetória irregular de fluxo nos canais formados pela conexão entre os poros. Variações nos tamanhos dos poros e na direção dos canais resultam no desvio das linhas de fluxo, mas isso somente em significado físico para o espalhamento do soluto, já que a água ocupa plenamente os poros no meio saturado, ou seja, já foi totalmente dispersada.

O efeito da dispersão é tridimensional; no entanto, considerando que as características do meio poroso podem variar significativamente nas direções longitudinal e transversal,

principalmente devido à estratigrafia do meio poroso, é usual isolar a dispersão na direção longitudinal da dispersão na direção transversal, considerando então as Equações 4.5 e 4.6:

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal} = \alpha_L V_X \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica transversal} = \alpha_T V_X \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde α_L = coeficiente de dispersividade longitudinal [L]; α_T = coeficiente de dispersividade transversal [L].

4.2.4 DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

O processo de difusão molecular não pode ser separado do processo de dispersão mecânica no fluxo de água em solos, já que estes processos estão correlacionados. Por este motivo, estes processos são considerados na modelagem de transporte de contaminantes através de um único parâmetro chamado Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica, D , o qual é representado pelas Equações 4.7 e 4.8 a seguir:

$$D_L = \alpha_L V_X + D \quad \text{Equação 4.7}$$

$$D_T = \alpha_T V_X + D \quad \text{Equação 4.8}$$

Em que: D_L = coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [L^2/T]; D_T = coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal [L^2/T].

A equação final de transporte de massa, considerando as parcelas de fluxo advectivo, por dispersão, considerando uma direção de fluxo unidimensional, é descrita pela Equação 4.9:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V' \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde D' = coeficiente de dispersão hidrodinâmica; v velocidade linear média. Nesta equação final falta, ainda, um parâmetro que considere os fenômenos de atenuação decorrentes dos processos de sorção com o meio poroso. Estes processos são descritos no item seguinte e a equação final que descreve adequadamente o transporte de massa é apresentada no final deste capítulo.

4.3 INTERAÇÕES ENTRE O CONTAMINANTE E O MEIO POROSO

Além dos processos relacionados ao movimento d'água no meio poroso, outros processos reativos interferem na distribuição do soluto no meio ambiente. Quando um fluido aquoso migra através do meio geológico, as reações que ocorrem dependem da química do fluido e da química e geoquímica de outras fases fluidas e sólidas com as quais ocorre um contato. Estas interações geoquímicas determinam a relativa velocidade com a qual a espécie química no fluido em migração (tais como íons) viaja com respeito ao avanço da frente de água. Processos de potencial importância no retardo do fluxo das espécies químicas no fluido em migração (movimento das espécies a uma velocidade inferior à velocidade do fluxo subterrâneo) incluem troca iônica, adsorção, complexação, precipitação, oxidação e redução e filtração de precipitado.

4.3.1 COMPLEXAÇÃO

A adsorção de íons ou moléculas na superfície das partículas sólidas do solo se dá através da reação de atração entre as cargas destas partículas com as cargas dos íons e moléculas. Quando isto ocorre, forma-se um complexo de superfície e esta reação é chamada de complexação de superfície. Estes complexos são classificados em complexos de esfera-externa ou complexos de esfera-interna.

Os complexos de esfera-externa ocorrem quando se tem uma interposição de uma molécula de água entre o íon ou molécula e a superfície que o adsorveu. Neste caso não ocorre ligação de coordenação, o que diminui a energia de interação fazendo com que se tenha uma ligação fraca, mas ao mesmo tempo torna esta ligação forte o suficiente para impedir que os íons ou moléculas adsorvidos percolem pelo perfil carregados pela água que se infiltra no solo. Segundo Meurer (2000), os cátions Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e os ânions NO_3^- , Cl^- , SO_4^- e Br^- mantêm uma molécula de H_2O (água de hidratação) ao serem adsorvidos pelas partículas sólidas, sendo assim exemplos de complexos de esfera-externa. Os cátions e ânions adsorvidos por complexos de esfera-externa, por possuírem uma fraca ligação com as partículas sólidas, são denominados trocáveis, pois podem ser deslocados das posições onde estão adsorvidos por outros cátions e ânions presentes na solução do solo.

Os complexos de esfera-interna ocorrem quando não há a interposição de uma molécula de água entre a superfície sólida e os íons ou molécula adsorvidos. Esta ligação entre o adsorbato e o adsorvente é uma ligação de caráter iônico ou covalente e portanto, uma

ligação bem mais forte que a explicada anteriormente. Alguns autores denominam a adsorção na forma de complexos de esfera-interna de quimiossorção ou adsorção específica para distingui-los dos complexos com íons trocáveis. Quanto maior for o número de ligações para um mesmo íon, menor será a distância entre os núcleos e maior a energia de ligação (Meurer, 2000).

Nas reações de adsorção por complexos de esfera-externa, na troca de íons ocorrem interações eletrostáticas entre os íons na periferia da partícula carregada e os íons da camada difusa. Geralmente estas reações são rápidas, reversíveis, estequiométricas e em muitos casos ocorre uma seletividade de um determinado íon sobre outro. A Tabela 6 mostra a relativa ordem de adsorção de íons para determinados solos e alguns de seus constituintes. Deve-se, por isso, analisar cada caso com devida atenção às suas peculiaridades. Segundo Sposito (1989), deve-se relacionar a seletividade de acordo com os complexos formados. Os cátions que tendem a formar complexos de esfera interna têm preferência na adsorção, seguidos dos cátions que tendem a formar complexos de esfera externa e por último, os que se situam na camada difusa.

Tabela 6: Relativa afinidade de metais com solos e constituintes do solo

Solo ou constituinte do solo	Relativa ordem de adsorção	Referência
Goetita	Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Forbes et al., 1976
Óxido de Ferro	Pb>Cu>Zn>Cd	Benjamin and Leckie, 1981
Montmorilonita	Cd=Zn>Ni	Puls an Bohn, 1988
Caulinita	Cd>Zn>Ni	Puls an Bohn, 1988
Solos	Pb>Cu>Zn>Cd>Ni	Biddappa et al., 1981
Solos	Zn>Ni>Cd	Tiller et al., 1984
Solos minerais	Pb>Cu>Zn>Cd	Elliot et al., 1986
Solos Orgânicos	Pb>Cu> Cd > Zn	Elliot et al., 1986
Solo	Pb>Cu>Zn>Ni	Harter, 1983

Fonte: McLean e Bledsoe, 1992

4.3.2 ADSORÇÃO

Fetter (1993) cita como processos de sorção a adsorção, quimiossorção, absorção e troca iônica. A adsorção inclui os processos pelos quais um soluto liga-se a uma superfície sólida. Cátions podem ser atraídos pela carga negativa dos argilominerais ligando-se através de forças eletrostáticas e ânions podem ser atraídos por sítios carregados positivamente de óxidos de ferro e alumínio situados nas bordas dos argilominerais. Quimiossorção ocorre

quando o soluto é incorporado a um sedimento, solo ou superfície de rocha por uma reação química.

Stumm (1992) cita adsorção, precipitação e polimerização como processos de sorção e define adsorção como sendo a acumulação de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução. A adsorção não inclui os processos de precipitação nem de polimerização (formação de pequenas espécies inorgânicas multinucleares) pois se tratam de processos distintos. Segundo este autor, a adsorção é o mais importante processo químico no solo. Ela determina a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos químicos que são retidos nas superfícies das partículas sólidas dos solos e por isso é o primeiro processo que afeta o transporte de nutrientes e contaminantes nos solos.

Forças físicas e químicas envolvem a adsorção de solutos da solução. Como forças físicas tem-se forças de van der Waals e complexos de esfera externa eletrostáticos. Forças químicas resultam de interações que incluem complexos de esfera interna que envolve um mecanismo de troca de ligantes, ligações covalentes e ligações de hidrogênio (Stumm e Morgan, 1981, *apud* Sparks, 1995).

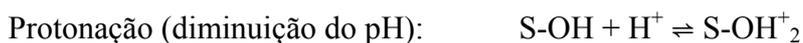
A capacidade de adsorção de cátions metálicos, seja por complexos de esfera externa ou interna, é afetada direta ou indiretamente pelo pH, Eh, teor de argila, conteúdo de matéria orgânica do solo, quantidade de óxidos de ferro, manganês e carbonatos de cálcio. A adsorção de ânions tem sido correlacionada com conteúdos de óxidos de ferro e manganês, pH e potencial redox. Estes fatores, aliados à forma com que o metal é adicionado ao solo e ao solvente introduzido com o metal, afetam diretamente no processo de adsorção e esta interação pode aumentar ou diminuir a mobilidade dos metais na água subterrânea (McLean e Bledsoe, 1992).

Fontes e Gomes (2002) estudaram a adsorção com ênfase na competição e seletividade dos metais Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nas superfícies minerais de solos. O estudo apresentou a seqüência de seletividade Cr>Pb>Cu>Cd>Zn>Ni, que indica que os metais Cr, Pb e Cu têm maior preferência de adsorção nas superfícies das partículas minerais do solo do que Cd, Zn e Ni. Nestes experimentos os autores retiraram a matéria orgânica do solo.

No entanto, vários fatores influenciam a afinidade entre os cátions e as partículas do solo, dentre eles podem-se citar: valência do cátion, eletronegatividade, dureza, número de coordenação, carga compartilhada, entre outros. Isto, aliado às características intrínsecas do

solo, torna complexa a certeza de que determinado cátion será adsorvido preferencialmente em relação a outro.

A CTC e as características intrínsecas das partículas sólidas constituintes dos solos (p. e. área superficial específica e seus poros) são responsáveis por uma maior ou menor afinidade na adsorção com os contaminantes. A adsorção dos contaminantes nas partículas sólidas do solo também é afetada diretamente pelos grupos funcionais de superfície, pois possuem cargas elétricas que são diretamente afetadas pelo pH da solução, isto é, os grupos funcionais podem ser protonados ou desprotonados pela adsorção de H^+ e OH^- , respectivamente. Quando ocorre o aumento do valor do pH da solução do solo ocorre a desprotonação dos grupos funcionais de superfície; e quando o valor do pH diminui ocorre a protonação do grupo funcional. Isto gera uma mudança no estado de cargas destes grupos funcionais o que afeta diretamente a adsorção de cátions e ânions. As equações químicas a seguir mostram a protonação com o hidrogênio e a desprotonação da hidroxila.



4.3.3 EFEITO DO PH

No que tange os contaminantes, algumas características afetam profundamente o comportamento de sorção agindo diretamente na interação entre contaminantes e os elementos reativos. Assim, por se tratar da intrusão de um contaminante na água subsuperficial, a solubilidade na água indica qual a facilidade com que o contaminante irá se dispersar no meio líquido, diminuindo sua concentração e por conseqüência afetando diretamente a sua adsorção às partículas sólidas do solo. Ligado diretamente a esta característica, o pH tem papel fundamental na solubilidade dos contaminantes. Como exemplo, o pentaclorofenol é uma molécula polar e não-carregada quando em uma solução aquosa onde o pH encontra-se abaixo de 4,7 e um ânion quando o pH situa-se acima deste valor, aumentando a sua solubilidade de 14 para 90 mg/L (Piwoni e Keeley, 1990). Segundo estes autores, com relação ao meio líquido no qual ocorre a contaminação, o pH é a mais importante característica do meio fluido que interfere na mobilidade dos metais, pois o pH indica qual a forma química que o contaminante é encontrado no perfil do solo indicando assim a sua maior, ou menor, mobilidade.

Os argilominerais, óxidos hidratados e matéria orgânica apresentam uma superfície de carga que é dependente do pH. Assim, as modificações no pH do solo influenciam diretamente no balanço das cargas positivas e negativas.

Em Martins (1984), experimentos com rabanetes mostram que a elevação do pH do solo de 4,3 para 5,7 favoreceu a adsorção do Cádmio, devido ao aumento das cargas negativas no solo, diminuindo assim a sua biodisponibilidade, o que se traduziu em maior produção de massa seca pelo rabanete.

Outro fator importante denotado à mudança de pH é que os elementos encontram-se na natureza em equilíbrio e este equilíbrio se dá devido às reações que os elementos realizam entre si com suas diversas espécies. Os compostos apresentam-se na forma de cátions, ânions ou moléculas, e que variam suas características e afinidades com as mudanças no meio. Por exemplo, ao mudar o pH, a temperatura e outras condições do meio, alguns elementos precipitam, outros formam novos compostos com outros elementos, variando suas características e apresentações na especiação do meio.

Segundo Suthersan (1996), compostos inorgânicos podem ocorrer como várias espécies dependendo das condições do meio (pH, Eh, e a presença de outros compostos orgânicos ou inorgânicos). Assim, nas águas subsuperficiais, sugere seis categorias em que um elemento ou composto pode aparecer no ambiente: (1) íons livres (Na^+ , Fe^{2+}); (2) precipitados insolúveis ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, PbS); (3) complexos metal/ligantes (Cu-MOS); (4) espécies adsorvidas (arsênico adsorvido por uma superfície de hidróxido de ferro); (5) espécies ligadas por troca iônica (Ca^{2+} em superfícies de argilas); (6) espécies em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$).

4.3.4 FATOR DE RETARDO

É difícil derivar uma equação generalizada para descrever as reações de adsorção, complexação, troca catiônica, entre outros, que ocorrem no ambiente geológico. Alternativamente, um parâmetro conhecido como Coeficiente de Distribuição K_d tem sido usado para quantificar certas reações de sorção com o propósito de modelagem do fluxo de contaminantes em meio poroso. O Coeficiente de Distribuição é empregado para avaliar a remoção de espécies químicas durante a migração através de um meio geológico.

O Coeficiente de Distribuição K_d pode ser determinado experimentalmente por ensaios de equilíbrio, ou seja, quando os processos de sorção que resultam na fixação do adsorbato

sobre o adsorvente cessam. Outro parâmetro similar pode ser adotado, R_d (Razão de Distribuição), quando a condição de equilíbrio não for garantida (ASTM D 4319-93).

A norma ASTM D-4319-93 descreve o procedimento de ensaios para a determinação do coeficiente R_d , que pode ser definido como sendo a razão entre a massa adsorvida nas partículas da fase sólida e a massa remanescente na solução.

As unidades usuais de R_d são mL/g. No ensaio, alíquotas de soluto em diversas concentrações são misturadas com o sólido e a quantidade de soluto removido é determinada, evidenciando que a capacidade de um sólido remover um soluto é função da concentração do soluto. A quantidade de soluto sorvida pelo solo é assumida como sendo a diferença entre a concentração inicial de soluto na solução (C_o) e a concentração final de soluto na solução depois do período de equilíbrio (C).

Para a determinação das isotermas de equilíbrio, é realizada uma série de ensaios variando-se a concentração inicial da substância na solução. Os resultados desses ensaios são, então, plotados em gráficos que relacionam a quantidade de soluto sorvida pelos sólidos ($C^* = C_o - C$) e a concentração final do soluto na solução (C) após o equilíbrio. Se existir uma correlação diretamente proporcional entre os valores de C e C^* , a isoterma será linear e seu gráfico é uma linha reta cuja declividade representa o Coeficiente de Distribuição K_d , também chamado de Coeficiente de Partição e identificado na Equação 4.10. A Figura 1 mostra um exemplo de isoterma linear.

$$K_d = \frac{C^*}{C}$$

Equação 4.10

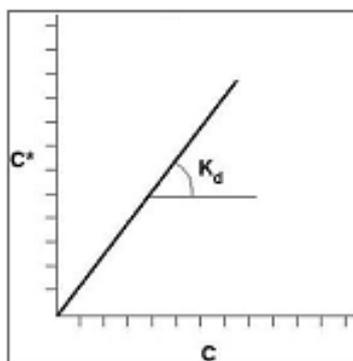


Figura 1: Isoterma de sorção linear

Fonte: Fetter, 1993

Segundo Sposito (1989) e Sparks (1995), a adsorção pode ser descrita através de quatro categorias gerais de isothermas (*S*, *L*, *H* e *C*) conforme demonstra a Figura 2. A isoterma *S* tem inclinação inicial crescente à medida que aumenta a concentração podendo chegar bem próximo da vertical, mas à medida que os sítios adsorventes vão sendo preenchidos pelo adsorbato, a curva começa a se aproximar da horizontal.

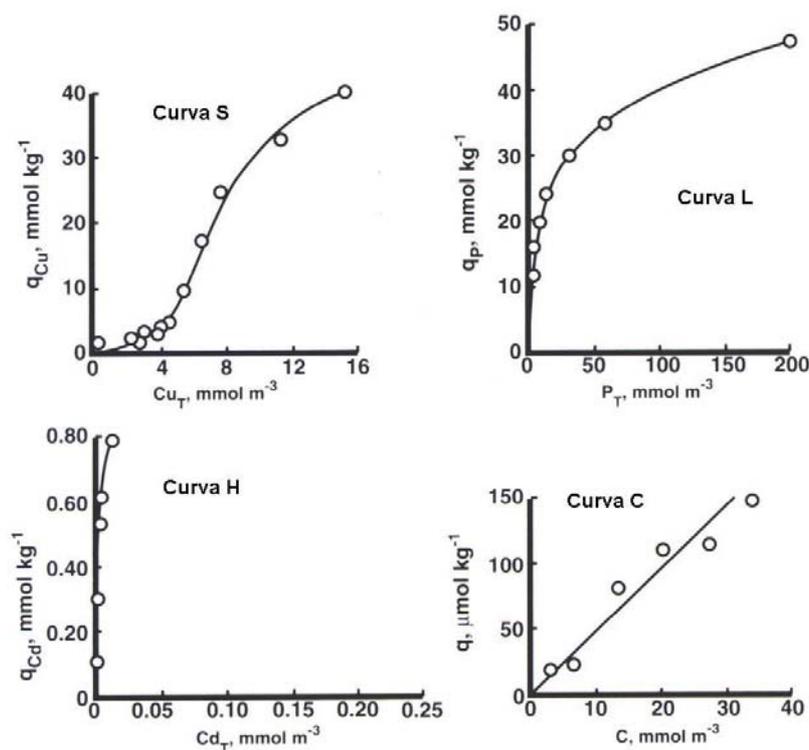


Figura 2: Categorias gerais de isothermas de adsorção

Fonte: Sparks, 1995

Este tipo de curva indica que baixas concentrações iniciais têm baixa afinidade com os sítios de adsorção e que à medida que se aumenta a concentração a afinidade também aumenta. No caso das curvas do tipo *L* (Langmuir) a inclinação é decrescente com o aumento das concentrações iniciais, ou seja, este comportamento pode ser explicado devido à grande afinidade do adsorbato pelo adsorvente nas concentrações iniciais. As curvas do tipo *H* têm alta afinidade entre o adsorbato e o adsorvente que com pequenas variações nas concentrações já é suficiente para que se tenha uma grande quantidade de adsorbato adsorvido. As isotermas do tipo *C* mostram uma relação direta entre o adsorvente e o adsorbato, como descrito anteriormente. Embora na maioria das vezes as isotermas não apresentem caráter linear, sabe-se que para pequenas variações nas concentrações iniciais pode-se admitir o comportamento linear da sorção.

O Fator de Retardo (*R*) representa, na forma adimensional, os processos de sorção que ocorrem entre o solo e o soluto, considerando o coeficiente de distribuição (*K_d*) e a porosidade (θ) densidade seca do meio (γ_s), conforme demonstra a Equação 4.11:

$$R = 1 + \frac{\gamma_s}{\theta} K_d \quad \text{Equação 4.11}$$

Embora a obtenção do parâmetro de sorção através do ensaio de equilíbrio em lote seja relativamente simples, muitos parâmetros experimentais podem influenciar a sorção de um dado constituinte. Os procedimentos de ensaio utilizados variam consideravelmente entre si, levando, algumas vezes, a resultados diferentes, mesmo quando o mesmo solo, soluto e concentrações são estudados. Um dos procedimentos de ensaios padronizados mais utilizado, desenvolvidos para uso rotineiro é o U.S.EPA (1992). Para solutos inorgânicos, esses parâmetros incluem tempo de contato entre o solo e a solução, temperatura, método de agitação, razão solo:solução, umidade do solo, pH da solução, método de separação, fração de solo utilizada, e a composição e concentração de outros constituintes dissolvidos na solução (U.S. EPA, 1992).

É importante notar que para determinar o potencial de sorção de um solo para uma dada substância, estudam-se as características de sorção sob condições específicas. Assim, no caso do estudo da capacidade de retenção do solo, é conveniente a reprodução das condições reais do problema, principalmente no que se refere às características da solução utilizada para representar o fluido percolante no campo, uma vez que, a presença de outras substâncias pode afetar a sorção da substância devido a uma maior afinidade entre esta e o solo.

Considerando, então, os fenômenos de sorção que ocorrem simultaneamente ao fluxo de contaminantes no meio poroso, provocando o retardo no avanço da contaminação em relação ao fluxo d'água, a equação de transporte de contaminantes no meio poroso pode ser reescrita na sua forma final introduzindo-se o Fator de Retardo R , conforme a Equação 4.12 demonstra:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V' \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 4.12}$$

4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE

Na Figura 3 é apresentada uma curva característica de transporte em meio poroso. Esta curva é obtida em laboratório em ensaios de coluna, mantendo-se constante a concentração de alimentação na entrada do corpo de prova. No eixo vertical é plotada a concentração medida na saída do corpo de prova, em relação à concentração de entrada (alimentação). No eixo horizontal plota-se o volume de lixiviado em relação ao volume de poros da amostra. Inicialmente, todos os poros estão saturados com água pura.

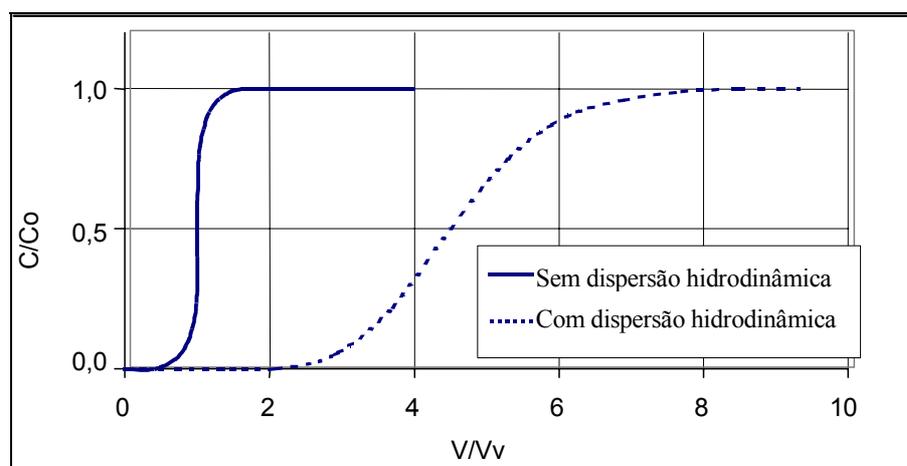


Figura 3: Curva Característica de Transporte

Fonte: Lange, 2003

Em um processo de transporte meramente advectivo (imposto pela velocidade de percolação sem nenhuma reação com o solo), para um volume percolado igual ao volume de poros, se esperaria que toda a concentração de alimentação alcançasse a base da amostra, passando a concentração relativa de 0 a 1 quando $V/V_o = 1$. No entanto, devido aos processos de dispersão hidrodinâmica que ocorrem com o meio poroso, variações podem ser esperadas.

Por exemplo, devido a processos de difusão, é possível que algum nível de concentração seja detectado na base da amostra antes do volume percolado se igualar ao volume de poros da amostra ($V/V_o = 1$). Por outro lado, devido a processos de dispersão e sorção, a concentração do poluente é reduzida, sendo que inicialmente, apenas uma pequena porcentagem da concentração de alimentação alcança a base da amostra quando $V/V_o = 1$.

Como a capacidade de atenuação do solo é limitada, aos poucos a reatividade do solo vai sendo reduzida e a concentração do percolado tende, então, a se igualar à concentração de alimentação. Esta curva permite identificar alguns processos de atenuação que ocorrem no solo, e que retardam a concentração de alimentação. O tempo de saturação da amostra, a capacidade de retardo da pluma contaminante e a forma da curva de saturação são extremamente variáveis, não apenas em função do meio mineral, mas também em função do tipo de contaminante ao qual o meio é exposto.

O Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica é obtido pela modelagem da curva característica de transporte, obtida experimentalmente nos ensaios de coluna, empregando, para isso, soluções analíticas conhecidas. Uma das mais conhecidas equações que descrevem o processo de transporte de contaminantes em meios porosos é apresentada por Ogata e Banks (1961, *apud* Coelho *et al.*, 2003, Equação 4.13):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{(x - V' t)}{2 \sqrt{D' t}} \right) + \exp \left(\frac{V' x}{D'} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{(x + V' t)}{2 \sqrt{D' t}} \right) \right) \quad \text{Equação 4.13}$$

4.5 TRATAMENTO DE LIXIVIADO

O despejo inadequado dos lixiviados gerados em um aterro de resíduos, contamina não só o solo, mas também o ar e as águas superficiais e subsuperficiais. Além destes, a proliferação de vetores transmissores de doenças também é potencializada, aumentando a área de contaminação. Existem dois métodos principais de tratamento de lixiviados: os métodos biológicos e os métodos físico-químicos, ou ainda emprega-se sistemas mistos compostos pelos dois tipos anteriores.

Segundo Gomes (2000), o processo biológico permite a biodegradação dos compostos orgânicos presentes no lixiviado pela ação de microrganismos que transformam em substâncias mais simples como água, gás carbônico e metano. O tratamento físico-químico, combinado com um tratamento biológico, consiste em eliminar do lixiviado espécies

químicas indesejáveis no efluente final, como metais pesados e componentes orgânicos refratários.

Os processos biológicos ocorrem tanto em ambientes aeróbios como em anaeróbios. O primeiro ocorre na presença de oxigênio molecular como acceptor de elétrons e propicia condições para a estabilização completa dos compostos com energia disponível, gerando produtos estáveis como o gás carbônico e água. Já o segundo ocorre na ausência de oxigênio e a estabilização se dá em função de diferenças de potenciais de oxiredução entre compostos presentes no meio (Fleck *apud* Boff, 2005).

Segundo Gomes (2000), nos tratamentos físico-químicos as principais técnicas utilizadas são diluição, filtração, coagulação, floculação, precipitação, sedimentação, adsorção, troca iônica, oxidação química, osmose reversa, lavagem com ar, ultrafiltração, oxidação, evaporação natural e vaporização. A seguir são brevemente explicados alguns dos principais métodos de tratamento de lixiviados.

(a) Lodos ativados

O sistema de lodos ativados é constituído por um tanque de aeração que tem a função de fornecer oxigênio ao líquido a ser tratado. Além destes, o sistema é composto por um decantador que tem a função de separar o efluente da massa celular (lodo) pela ação da gravidade.

(b) Lagoas aeradas

Segundo Boff (2005), as lagoas aeradas são constituídas de aeradores mecânicos que causam um grande turbilhonamento em todo meio líquido, onde o oxigênio é introduzido em toda a lagoa de modo que não ocorra a sedimentação dos sólidos em suspensão.

(c) Lagoas de estabilização

Este método consiste em estabilizar a matéria orgânica presente no lixiviado através de processos biológicos, envolvendo algas e bactérias. Assim, devido à biota que compõe este método, a temperatura, radiação solar e o vento são fatores importantes para a potencialização da eficiência deste método. Segundo Gomes (2000), a eficiência deste sistema está diretamente relacionada com a temperatura do meio líquido, devendo estar dentro da faixa de 15 a 19 °C. Além da temperatura, outro fator importante é o pH que deve estar próximo a 7.

(d) Filtro anaeróbio

Consiste num tratamento anaeróbio, no qual a degradação da matéria orgânica é feita pela passagem do lixiviado por um leito de material inerte, geralmente brita, no qual forma-se um biofilme bacteriano responsável pela degradação da matéria orgânica (Boff, 2005).

(e) Barreiras reativas

Esta técnica, conhecida também por barreiras geoquímicas, consiste em uma forma passiva de tratamento no qual o líquido a ser tratado passa pelo interior da barreira (ou reatores) que contém um material que proporciona um tratamento específico. É um processo geralmente físico-químico, onde os reatores, em geral, são compostos por solos ou misturas destes com outros materiais reativos. O estudo das barreiras reativas permeáveis é o foco deste trabalho, assim, esta técnica é explicada nos itens que seguem.

4.6 BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS

O foco deste estudo é a utilização da técnica de barreira reativa permeável (BRP) no tratamento do lixiviado gerado no interior de um aterro sanitário. Nesta seara, torna-se imprescindível pesquisar e explicar a referida técnica. Os parágrafos a seguir versam sobre os modelos existentes e também trazem as explicações desta técnica, além de detalhar seu funcionamento.

4.6.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Originalmente, Barreiras Reativas consistem em uma técnica de remediação de pluma de contaminação do lençol freático subterrâneo. O conceito envolve a instalação de Barreiras Reativas Permeáveis (BRPs) à jusante da fonte de contaminação e na direção transversal ao fluxo da pluma de contaminação (Suthersan, 1996). Desta forma, direciona-se o fluxo da pluma de contaminação através da barreira, promovendo reações que atenuam a carga contaminante. Normalmente, este processo de tratamento é passivo, induzido apenas pela condição natural de fluxo subterrâneo. Por este motivo, a técnica de Barreiras Reativas Permeáveis, se aplicável, constitui-se em uma alternativa de remediação de áreas contaminadas com vantagens econômicas e simplicidade operacional em relação a outras técnicas.

O tratamento da pluma de contaminação pode ocorrer por processos físicos, químicos e/ou biológicos promovidos por elementos reativos presentes na barreira reativa. Entre

alguns dos mais importantes destes processos incluem-se precipitação, sorção, oxidação/redução, fixação e degradação. Estes processos poderão ocorrer simultaneamente na promoção da remoção dos contaminantes das águas subterrâneas ou na transformação em formas menos tóxicas (Starr e Cherry, 1994, Nobre, 2003). A definição do tipo e composição do material reativo e geometria da barreira depende dos princípios de eliminação e/ou transformação mais indicados a cada condição. Os reatores em geral são compostos por solos ou misturas destes com materiais reativos (p. e. solo + carvão reativo, solo + Fe^0).

É necessário, assim, conhecer as características do contaminante para selecionar o tipo de elemento reativo mais adequado ao tratamento. Diferentes contaminantes têm comportamentos diferenciados e características próprias o que exige que as barreiras reativas sejam construídas especificamente para cada contaminante. O cátion amônio, por exemplo, proveniente de lixiviado de aterros sanitários, é atenuado por troca de íons, enquanto que a atenuação de metais pesados pode ocorrer por filtração física das frações coloidais (Thornton *et al.*, 2001).

Esta seleção envolve, além de critérios de eficiência reativa, o custo, a disponibilidade de material, a exequibilidade, o subproduto gerado, as condições de coluna da pluma através da barreira, entre outras condicionantes operacionais. Alguns fatores importantes que limitam a aplicação da técnica incluem a profundidade em que ocorre a pluma de contaminação, a densidade do contaminante e a espessura do aquífero. A técnica de BRP aplica-se a profundidades relativamente baixas, pois BRP muito profundas são antieconômicas devido aos gastos com escavação, mobilização de terra e manutenção da barreira, entre outros. Neste contexto, a permeabilidade da barreira torna-se outro importante fator, devendo a permeabilidade da barreira ser tal que o fluxo através da barreira seja suficientemente lento para que as reações ocorram e, ao mesmo tempo, será maior ou igual ao fluxo hidrológico natural a fim de que a barreira não gere uma redução da velocidade de fluxo natural, do que resultaria o desvio da pluma de contaminação.

Segundo Vadic (2001), BRP podem ser permanentes, semipermanentes, ou trocáveis. A definição desta característica deve considerar que os processos físicos, químicos e/ou biológicos promovidos pela barreira no tratamento do contaminante, podem perder a eficiência com o tempo em função da saturação dos elementos reativos. Sendo assim, BRP permanentes são barreiras que não precisam ter seus reatores trocados por novos, pois elas tratam os contaminantes do meio completamente e, após este tratamento, elas ficam permanentemente no local onde foram inicialmente construídas. Já as semipermanentes têm

por característica que após a remediação da área elas são retiradas do local e o terreno é reconstituído. E, finalmente, as BRP trocáveis possuem este nome pelo fato de que devem ter seus reatores renovados à medida que vão perdendo eficiência devido a reações de colmatação e adsorção.

4.6.2 TIPOS DE BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS

As configurações das BRP podem variar em função das características geométricas e físicas do meio e da pluma de contaminação, tais como extensão, profundidade, tipo de contaminante, condições de fluxo, entre outras. A Figura 4 mostra algumas configurações usuais de barreiras reativas.

Na Figura 4(a) são mostradas BRP de reatores únicos. Esta configuração é apropriada para uma pluma de contaminantes de baixa concentração na qual é possível conciliar a remoção dos contaminantes com a velocidade de fluxo do aquífero, ou seja, a pluma de contaminação passa por apenas um único reator não sendo necessário outros reatores para tratamento.

Nas Figuras 4 (b) e 4 (c) são apresentados exemplos de BRP com múltiplos reatores. Neste caso, a disposição dos reatores pode ser lateral (Figura 4 (b)) ou seqüencial (Figura 4 (c)). A configuração seqüencial pode ser requerida quando a pluma é composta por vários contaminantes a fim de implementar processos de remoção distintos (Suthersan, 1996).

Na Figura 4 (d) é apresentado um corte esquemático de uma barreira totalmente penetrante que intercepta qualquer fluxo na zona permeável, alcançando a vedação em um estrato impermeável. Este tipo de barreira é indicado para pluma de fase aquosa (miscível com a água) ou para contaminantes não miscíveis e de maior densidade que a água que se depositam no estrato inferior do aquífero. A trajetória de migração dos contaminantes densos de fase não aquosa é vertical descendente até que um estrato impermeável seja alcançado, sobre o qual ocorre o acúmulo do contaminante. No entanto, devido à viscosidade dos líquidos densos, parte do contaminante é retida nos poros do solo durante a migração vertical. Esta fase residual representa uma fonte que alimenta a contaminação em toda a extensão do aquífero até o estrato impermeável. Daí a necessidade da BRP interceptar todo o estrato permeável.

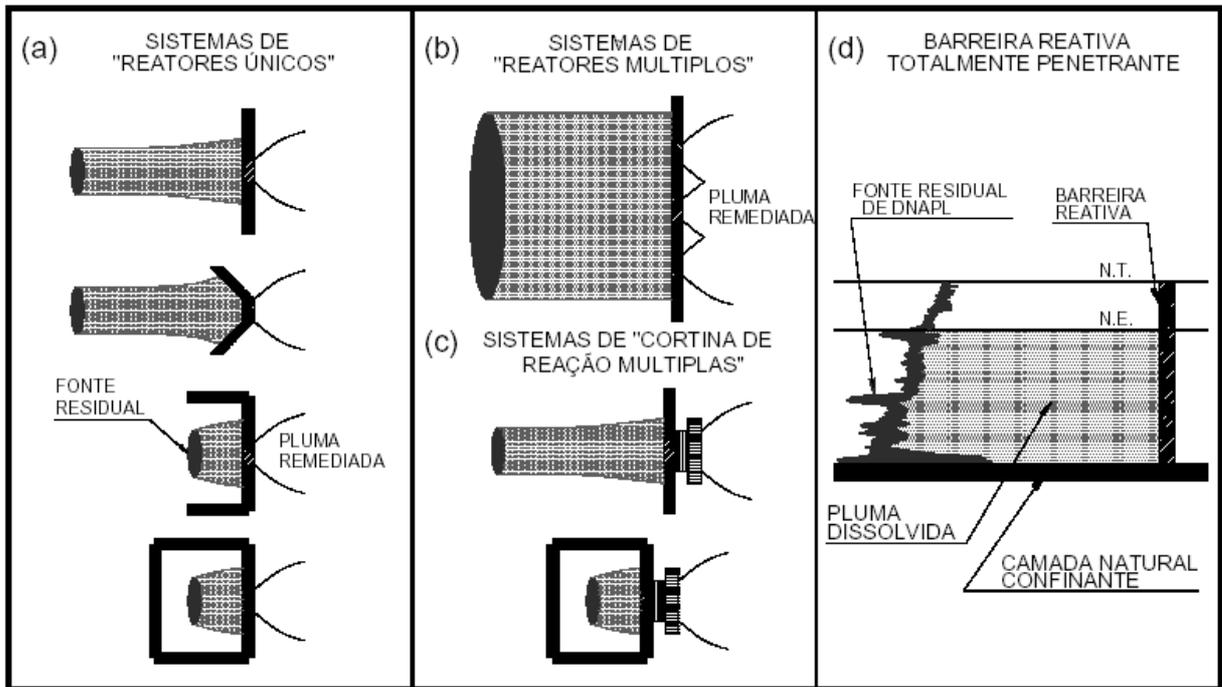


Figura 4: Tipos de barreiras reativas comumente utilizados

Fonte: Starr e Cherry, 1994

Para contaminantes não miscíveis e menos densos do que a água, os quais se acumulam na superfície freática, a barreira reativa não precisa alcançar o impenetrável. Neste caso, é suficiente alcançar uma profundidade que intercepte a pluma sobrenadante. A Figura 5 mostra o corte esquemático de uma barreira reativa com estas características.

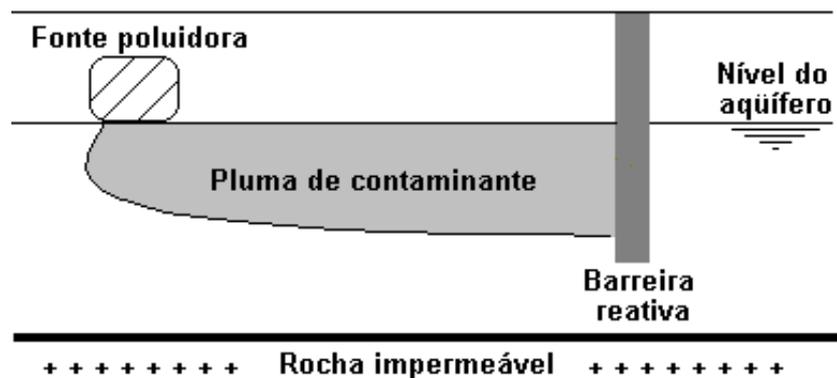


Figura 5: Esquema de barreira reativa não penetrante

4.6.3 PROCESSOS REATIVOS EM BARREIRAS REATIVAS

Segundo Suthersan (1996), alguns dos principais processos de tratamento potencialmente aplicáveis na parte reativa da barreira são: degradação microbiológica, adsorção (carbono ou troca de íons) e precipitação de metais. Estes processos são brevemente descritos a seguir.

(a) Degradação microbiológica

A degradação microbiológica, ou biorremediação, envolve o uso de microrganismos na remoção de poluentes. Para que a biorremediação possa ser considerada uma tecnologia aplicável à remoção de um poluente específico, é necessário certificar-se que um composto químico específico ou mistura de compostos químicos sejam biodegradáveis e que o processo de biorremediação não resultará em efeitos colaterais ecologicamente desagradáveis (Tilman, 2003).

Processos de degradação biológica ocorrem naturalmente, mas pode ser necessário estimular o desenvolvimento microbiano criando condições mais favoráveis. Idealmente, estes processos devem estimular o crescimento de populações autóctones, as quais são melhor adaptadas ao meio. Em barreiras reativas, o estímulo pode ser feito pela introdução de oxigênio (processos aeróbicos) e de nutrientes. A condição permeável do portal reativo visa, justamente, favorecer a introdução de oxigênio e nutrientes. No entanto, em casos específicos, pode ser indicada a inoculação com microorganismos que não sejam autóctones.

Quando aplicável, a degradação microbiológica apresenta como principal vantagem o fato de que o poluente é degradado, não havendo a necessidade de se prever a disposição final adequada do elemento reativo saturado. No entanto, a biodegradação de íons metálicos é difícil, sendo ainda pouco conhecida em aplicações práticas.

(b) Adsorção

A adsorção é o acúmulo de íons livres às superfícies das partículas sólidas devido, entre outros fatores, à existência de cargas elétricas nas superfícies sólidas. Tanto partículas orgânicas quanto inorgânicas podem ser adsorventes. As cargas superficiais podem ser positivas ou negativas, atraindo ânions ou cátions respectivamente, fazendo com que os contaminantes fiquem adsorvidos às superfícies das partículas sólidas componentes da barreira reativa. Os fenômenos de adsorção são os principais processos empregados em BRP

no tratamento de contaminantes metálicos, por este motivo o fenômeno de adsorção é detalhadamente descrito no item 4.4.2.

(c) *Precipitação*

A precipitação consiste na acumulação de uma substância resultando a formação de uma nova fase sólida, frequentemente sobre um sólido de mesma natureza. Esta técnica tem por finalidade precipitar metais pesados dissolvidos nas águas subterrâneas através da manipulação do pH e do Eh (redox) quando estes passam pelo reator. Os metais pesados podem ser precipitados como hidróxidos, carbonatos ou sulfatos. A Tabela 7 mostra alguns metais e seus referidos tipos de precipitação.

Tabela 7: Metais que podem ser removidos como hidróxidos, carbonatos ou sulfatos

Metais	Tipos de precipitação
Cd	Hidróxido, carbonato e sulfato
Cr ³⁺	Hidróxido
Cu	Hidróxido, carbonato e sulfato
Pb	Hidróxido, carbonato e sulfato
Zn	Hidróxido, carbonato e sulfato
Hg	Hidróxido e sulfato
Ag	Hidróxido e sulfato
Ni	Hidróxido, carbonato e sulfato
As	Sulfato

Fonte: Suthersan, 1996

4.6.4 ELEMENTOS REATIVOS

Uma série de materiais reativos vêm sendo analisados para avaliação do potencial de remediação/degradação de diferentes tipos de compostos, incluindo contaminantes inorgânicos, tais como metais pesados, e contaminantes orgânicos, derivados de solventes industriais e de petróleo (Nobre, 2003).

Na confecção dos reatores utilizam-se vários elementos reativos, os quais podem reagir com os contaminantes das águas superficiais para atenuá-los, modificá-los quimicamente ou retê-los por completo. Como exemplos de elementos reativos tem-se zeólitas, bentonitas, sílica gel, ferro com valência zero (Fe⁰), resina de troca de íons, carvão ativado, entre outros. Neste trabalho, os elementos reativos em estudo são o carvão ativado e o solo, os quais são descritos detalhadamente a seguir.

(a) *Carvão Ativado*

Carvão ativado é o termo genérico usado para descrever uma família de adsorventes com uma rede altamente cristalina que apresenta extensivamente uma estrutura interna de poros (Yalçın e Seveinç, 2000). Os carvões ativados têm seu uso potencializado graças às características de adsorção extremamente elevadas, devido a sua porosidade, área superficial específica e substância impregnante que aumentam suas propriedades de adsorção física e química.

A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada pela área superficial, pela sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície do poro. A dimensão do poro do carvão determina a sua capacidade de adsorção, sua estrutura química influencia a interação com adsorbatos polares e apolares e seus sítios ativos determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas (Bansal *et al.*, 1988 *apud* Brochier, 2004).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (Brochier, 2004) os poros dos carvões ativados são distribuídos em três categorias: (1) microporos: raio inferior a 1nm; (2) mesoporos: raio entre 1 e 25nm; (3) macroporos: raio superior a 25nm. Os tipos comerciais de carvão ativado têm, geralmente, uma estrutura tridispersa, ou seja, possuem simultaneamente as três categorias de poros. Não demonstrando seletividade para moléculas de diferentes tipos, os carvões ativados são indicados para adsorver uma gama imensa de adsorbatos, com grande capacidade de adsorção (Ponec, 1974).

O carvão ativado é obtido por carbonização ou por pirólise e subsequente ativação de material rico em carbono, usualmente de origem vegetal, tais como madeira, carvão vegetal, turfa, cascas de amêndoas, de coco, entre outros. A ativação do carvão se dá devido à retirada de hidrocarbonetos da sua superfície, o que resulta numa modificação física que aumenta significativamente a sua área superficial (Shreve, 1997). Neste processo, a matéria-prima é primeiramente carbonizada e logo após é ativada através de um sistema de vapor d'água superaquecido ou com uma corrente de dióxido de carbono.

Dois métodos são normalmente aplicáveis na confecção do carvão ativado: método físico e método químico. O primeiro método envolve a pirólise do material a elevadas temperaturas e conseqüente ativação com corrente de gases (CO_2 , H_2O). O segundo consiste em impregnar o material com reagentes ativantes e, após, submetê-lo ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise). Cloreto de Zinco (ZnCl_2) e ácido fosfórico (H_3PO_4) são exemplos de agentes ativantes tradicionais que vêm mantendo sua utilização ao longo dos anos

(Molina e Sabio, 1995 *apud* Silva *et al.*, 2004). Na ativação química geralmente o carvão é mantido sob aquecimento em cerca de duas horas. Após este tempo, o carvão é lavado e submetido a processos de lixiviação e impregnação com solução alcalina (K_2CO_3 , NaOH, KOH), ou ácida (H_3PO_4 , H_2SO_4), com o intuito de que o carvão tenha uma porcentagem de 2 a 3% de agente ativante.

(b) *Solo*

Por se tratar de uma técnica de remediação *in situ* e ser possível utilizar também o solo como componente reativo, a técnica de BRPs requer a adequada caracterização do solo. As características físicas, químicas e biológicas do solo são importantes para determinar a sua aplicabilidade em barreiras reativas, que pode ser tanto na contenção e direcionamento do fluxo hidráulico da pluma quanto como elemento componente da parte reativa.

Segundo Sposito (1989), 50 a 70% do volume do solo é composto por material sólido. Deste material, uma porção de aproximadamente 90% representa compostos inorgânicos, exceto para turfas e solos orgânicos, nos quais o conteúdo de matéria orgânica pode chegar a mais de 50%. O solo consiste de um sistema heterogêneo, muito variável no que tange às características químicas, físicas e biológicas. Solos que apresentam a mesma classificação podem possuir características bastante diferenciadas. Além disto, o solo é composto pelas fases líquida, gasosa e sólida, e a proporção entre estas fases é variável de um solo pra outro em função das características das partículas minerais e dentro do mesmo solo em função das condições externas.

A fase líquida ocupa o espaço poroso do solo e é constituída de água, minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, formando a solução do solo. Na interface existente entre a fase sólida e a fase líquida ocorrem diversas reações químicas e processos físico-químicos agindo simultaneamente, ocasionando processos de complexação, oxi-redução, adsorção-dessorção, quimiossorção, entre outros. A fase gasosa ocupa os poros do solo que não estão preenchidos com a água e contém cerca de 10 a 100 vezes mais CO_2 e pouco menos O_2 do que o ar atmosférico normal, que possui teores de CO_2 em torno de 0,03% e de O_2 em torno de 21% (Meurer, 2000). A fase sólida é composta por minerais e por materiais orgânicos de formas e tamanhos variados que são classificados de acordo com o diâmetro das suas partículas, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Escala de frações granulométricas de partículas encontradas na fase sólida mineral do solo e número de partículas por grama

Nome da fração	Diâmetro das partículas (mm)	Nº de partículas por grama
Matacão	> 200	-
Calhaus	200 – 20	-
Cascalho	20 – 2	-
Areia grossa	2 – 0,2	6.510
Areia fina	0,2 – 0,05	768.000
Silte	0,05 – 0,002	5.776.000
Argila montmorilonita	< 0,002	90.260.853.000

Fonte: Meurer, 2000

Um mineral é um sólido homogêneo, com composição química definida e um arranjo atômico ordenado. Os minerais são primeiramente divididos em classes dependendo do ânion, ou do grupo aniônico dominante. As classes são: (a) elementos nativos; (b) sulfitos; (c) sulfosais; (d) óxidos e hidróxidos; (e) haletos; (f) carbonatos; (g) nitratos; (h) boratos; (i) fosfatos; (j) sulfatos; (l) tungstatos, e (m) silicatos (Schulze, 1989).

Os minerais também podem se dividir em minerais primários e minerais secundários. Um mineral primário é aquele que não foi alterado quimicamente desde a sua formação na rocha. Os minerais primários são formados em temperaturas elevadas e, em geral, são derivados de rochas ígneas ou metamórficas (Meurer, 2000). Os minerais primários ocorrem principalmente nas frações areia e silte, mas podem ser encontrados nas frações argila levemente intemperizadas. Dentre os minerais primários mais comuns em solos pode-se citar o quartzo e os feldspatos, além destes, também são encontrados, mas em menor quantidade, os piroxenos, micas, anfibólios e olivinas.

Os minerais secundários são minerais resultantes da intemperização dos minerais primários e se originam de rochas sedimentares ou dos processos de intemperização sobre rochas e solos. Minerais comuns em solos são os aluminossilicatos, como a caulinita e a montmorilonita, os óxidos como a gibbsita, os materiais amorfos como o alofano, o enxofre e os carbonatos. Os minerais secundários podem ser separados em duas classes: minerais não silicatados e minerais silicatados. Como exemplos de não silicatados tem-se: (a) o grupo dos haletos, sulfatos e carbonatos; (b) sulfetos; (c) óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos – importante grupo de minerais onde se encontram os óxidos de ferro, alumínio, manganês e titânio; (d) fosfatos. O grupo dos minerais silicatados possui grande importância nos solos, pois cerca de 40% dos minerais comuns são silicatados (Meurer, 2000).

A unidade fundamental de um mineral silicatado é o tetraedro de silício (SiO_4), no qual um átomo de silício (Si^{4+}) coordena quatro átomos de oxigênio (O^{2-}). O tetraedro de silício é representado na Figura 6, tal como se apresenta na forma individual. Pode, também, se apresentar ligado a outros tetraedros através do compartilhamento de oxigênios.

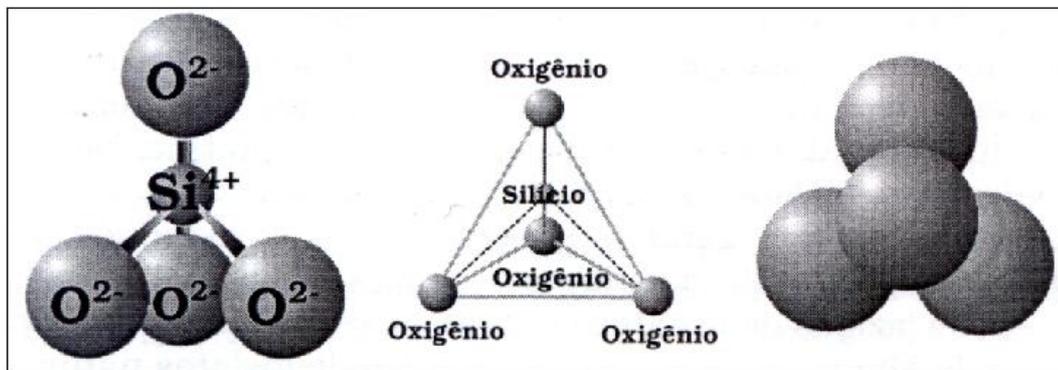


Figura 6: Representações do tetraedro de silício

Fonte: Meurer, 2000

A Tabela 9 mostra a classificação estrutural dos minerais silicatados, na qual os filossilicatos têm destaque especial. Neste grupo encontram-se os minerais que predominam na fração argila dos solos e apresentam estruturas formadas pela sobreposição de lâminas de tetraedros de silício, formando camadas que podem se empilhar sucessivamente. Se encontram neste grupo a caulinita, a esmectita, a vermiculita, a ilita e a clorita.

Tabela 9: Classificação estrutural dos silicatos

Classificação	Arranjo estrutural	Exemplos
Nesosilicatos	Tetraedros independentes	Olivina
Inossilicatos	Cadeias contínuas, simples ou duplas de tetraedros	Piroxenos, anfibólios
Sorossilicatos	Tetraedros duplos	Melilitas
Ciclossilicatos	Tetraedros em anéis fechados	Berílio, turmalina
Tectossilicatos	Arranjo tridimensional especial	Quartzo, feldspatos
Filossilicatos	Lâminas contínuas de tetraedros	Micas, caulinitas, esmectitas

Fonte: Schulze, 1989

Os filossilicatos são formados pelo empilhamento de lâminas de octaedros de alumínio que se unem aos oxigênios apicais dos tetraedros de silício, formando uma estrutura do tipo 1:1. Além destes, ocorrem também empilhamentos em que uma lâmina octaedral de alumínio fica entre duas lâminas tetraedrais de silício, originando assim uma estrutura do tipo 2:1, conforme mostra a Figura 7.

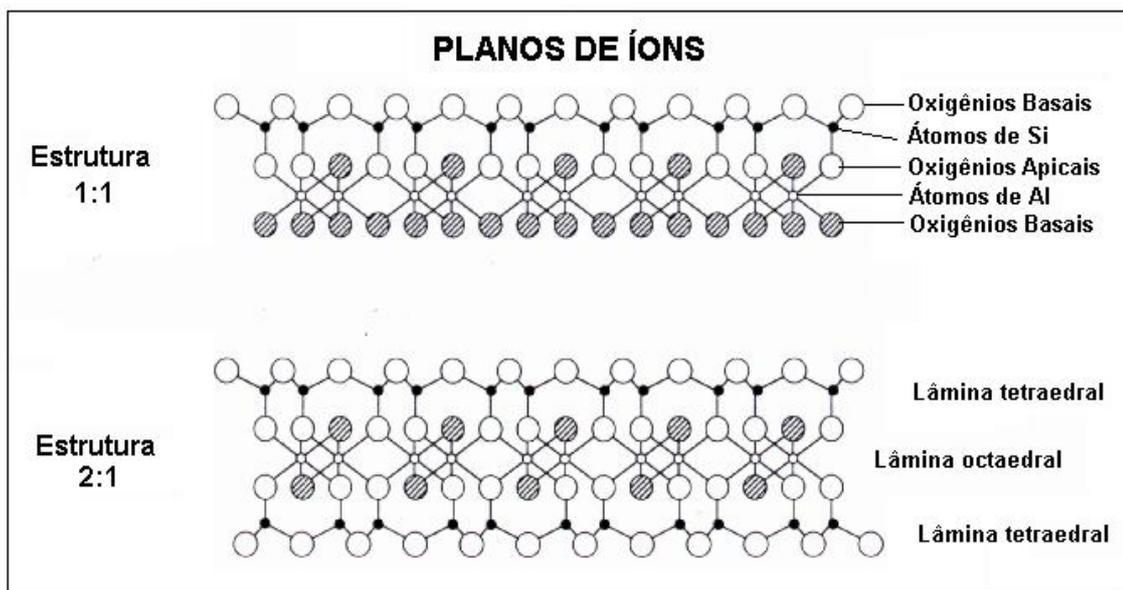


Figura 7: Estruturas minerais 1:1 e 2:1 de silicatos

Fonte: Sparks, 1995

Os espaços existentes entre os planos das sobreposições das camadas são preenchidos por átomos de silício e alumínio, que possuem menor raio iônico do que o oxigênio, encaixando-se assim perfeitamente entre as camadas. Como mostrado na Figura 6, o átomo de silício pode coordenar quatro átomos de oxigênio e o átomo de alumínio pode coordenar seis átomos de oxigênio (três de cada plano) formando um arranjo octaedral.

As partículas orgânicas e inorgânicas do solo podem apresentar cargas elétricas na sua superfície. As cargas permanentes constantes nos argilominerais provêm da substituição isomórfica, que é a substituição de íons de maior valência por íons de menor valência. Assim, pode-se encontrar argilominerais que tiveram um ou mais íons de Si^{4+} substituídos por Al^{3+} na lâmina tetraedral, ou tiveram um ou mais íons de Al^{3+} substituídos por Fe^{2+} ou Mg^{2+} na lâmina octaedral, gerando cargas negativas na superfície do argilomineral devido à sobra de oxigênios. Estas cargas negativas são de caráter permanente, isto é, não dependem do pH do solo, pois se originam na estrutura do mineral, no momento da sua formação.

Além destas cargas, existem ainda partículas sólidas que possuem cargas dependentes do pH, ou seja, dependendo do valor do pH, ora possuem predominância de cargas positivas (adsorvendo ânions), ora possuem predominância de cargas negativas (adsorvendo cátions). Assim, chama-se de Ponto de Carga Zero (PCZ) o valor do pH em que ocorre esta mudança de comportamento nas cargas da superfície da partícula. Portanto, o PCZ é o valor do pH em que determinado grupo de partículas encontra-se com carga neutra, ou seja, a quantidade de cargas positivas é igual à quantidade de cargas negativas. À medida que aumenta o pH, as

partículas adquirem cargas negativas devido ao aumento das hidroxilas (OH^-). Com o pH abaixo do PCZ, tem-se o aumento de íons H^+ e, conseqüentemente, a partícula adquire carga positiva devido a protonação deste íon na partícula (Sposito, 1989; Sparks, 1995 e Meurer, 2000).

Segundo Adams (1976), existe um equilíbrio entre os componentes das fases líquida (solução do solo), gasosa e dos componentes da fase sólida e, para atingir esta condição, é necessário que ocorram inúmeras reações químicas que influenciam diretamente a composição da sua solução, onde encontra-se água, diversos solutos (íons e materiais solúveis), substâncias minerais e orgânicas dissolvidas, além de gases. Este equilíbrio químico entre a fase sólida e a fase líquida dos solos ocorre devido à adsorção de cátions e ânions à superfície das partículas sólidas. Isto depende diretamente da quantidade de cátions e ânions disponíveis para que ocorra esta reação. A Capacidade de Troca de Cátions (CTC), indica a disponibilidade de cátions que poderão ser absorvidos pelas plantas, pois nos trás valores de cátions trocáveis adsorvidos nas partículas sólidas. Assim como a CTC, a Capacidade de Troca de Ânions (CTA) indica a quantidade de ânions que estão formando complexos de esfera-externa com as superfícies das partículas sólidas do solo. Tanto a CTC quanto a CTA são expressas em centimol de carga por quilograma de solo ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente dissertação pretende estudar uma alternativa de tratamento de lixiviado através de barreiras reativas permeáveis. Para isso, serão estudados, principalmente dois tipos de ensaios: de coluna e de equilíbrio. Nestes dois ensaios entrarão em contato com o lixiviado o solo puro, as misturas de solo e carvão ativado nas proporções de 1%, 5% e 10% de carvão ativado em volume, base seca. A Figura 8 mostra de forma geral o fluxograma proposto para este estudo.

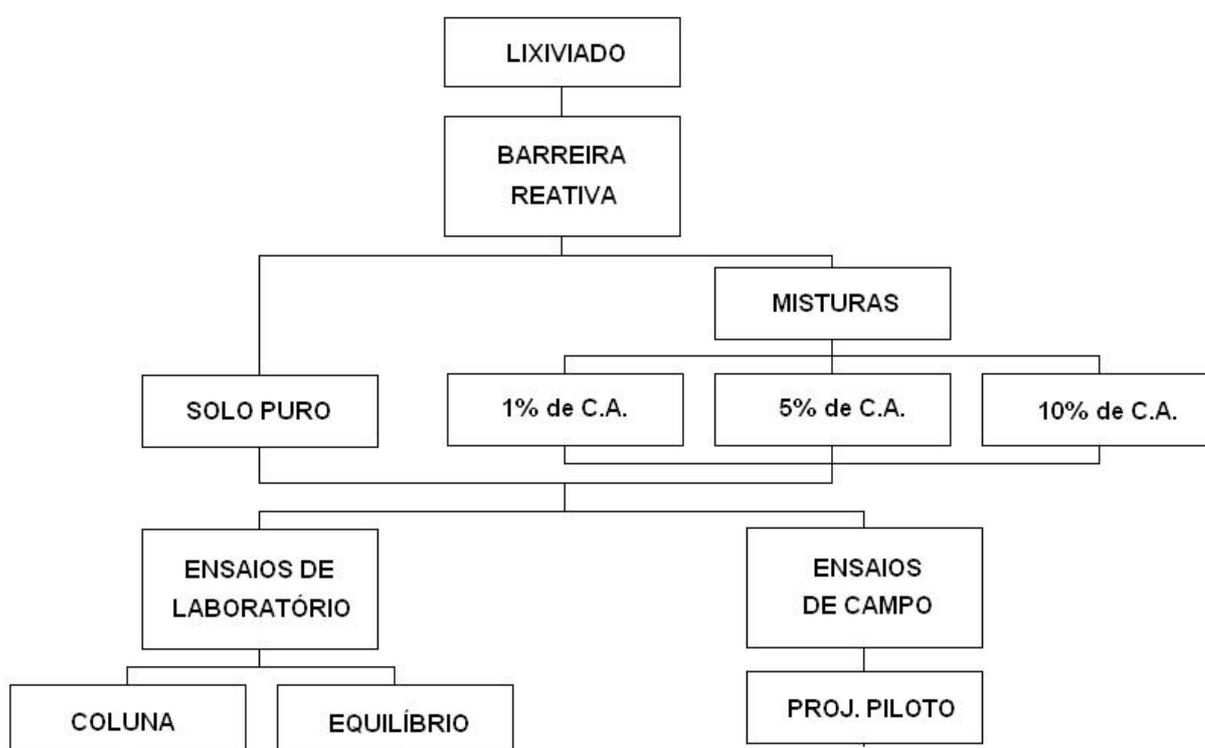


Figura 8: Fluxograma geral de pesquisa

A Tabela 10 mostra todos os ensaios realizados. Antes desses, tanto no caso dos ensaios de coluna quanto nos de equilíbrio, outros experimentos foram realizados com o objetivo de verificar os procedimentos e equipamentos empregados, avaliar as dificuldades experimentais encontradas visando minimizar os erros inerentes ao processo nos ensaios e estabelecer procedimentos padrões, posteriormente adotados.

Tabela 10: Ensaios realizados

Ensaios de Coluna (EC)	Ensaios de Equilíbrio (EE)	Ensaio de Campo (piloto)
EC-1 – Solo puro (Lixiviado)	EE1 – Solo puro – t=12h EE2 – Solo puro – t=24h	EP1
EC-2 – Solo com 10% C.Ativo (Lixiviado)	EE3 – Solo puro – t=48h	
EC-3 – Solo com 10% C.Ativo (Lixiviado)	EE10 – Solo + 1% C.A. – t=12h EE11 – Solo + 1% C.A.– t=24h EE12 – Solo + 1% C.A.– t=48h	EP2
EC-4 – Solo com 5% C.Ativo (Lixiviado)	EE4 – Solo + 5% C.A.– por=12h EE5 – Solo + 5% C.A.– por=24h	
EC-5 – Solo com 5% C.Ativo (Solução de metais)	EE6 – Solo + 5% C.A.– por=48h EE7 – Solo + 10% C.A. – t=12h EE8 – Solo + 10% C.A.– t=24h EE9 – Solo + 10% C.A.– t=48h	EP3

5.1 MATERIAIS

Apresenta-se, neste item, os materiais empregados nos ensaios de coluna, equilíbrio e de campo.

5.1.1 LIXIVIADO

O lixiviado utilizado nos ensaios de coluna e de equilíbrio, conforme explicado no item 4.1.1, é proveniente do aterro de resíduos sólidos de São Leopoldo e foi coletado após 14 dias de tratamento em filtros anaeróbios (processo estudado em Boff, 2005), apresentando valores de 2.300 para a DBO; pH de 8,4; 5.802 para DQO; 40,8 para Fósforo (PO₄) e 265,1 para nitrogênio total.

No caso específico desta pesquisa, no lixiviado obtido do aterro sanitário de São Leopoldo, possuía baixos índices dos metais estudados, assim, fez-se necessária a adição destes metais ao lixiviado (foi adicionada uma quantidade específica de cada metal (cádmio, cromo, chumbo, ferro e zinco) para que o lixiviado apresentasse em torno de 1 mg/L destes metais na concentração final).

Para os dois primeiros tipos de ensaios (coluna e equilíbrio), foram utilizados os mesmos materiais e para o ensaio de campo a única diferença foi em utilizar o lixiviado

saído diretamente dos filtros anaeróbios, sem a adição de 1 mg/L dos metais em estudo (por motivos econômicos – elevada quantidade de padrão de metais necessária para os volumes muito maiores de lixiviado).

Para o ensaio EC5 foi confeccionada uma solução de metais onde foi adicionado 50 mL de uma solução padrão, que continha uma concentração conhecida de 1000 mg/L de cada metal, em 9.950 mL de água deionizada. Foram utilizadas ampolas de solução padrão Tritisol® comercializado pela MERCK.

5.1.2 SOLUÇÃO DE METAIS

Devido à colmatação dos corpos de prova pelo lixiviado percolado, realizou-se um ensaio de coluna com a mistura de solo com 5% do volume em carvão ativado (EC5). Este ensaio foi conduzido analogamente aos demais ensaios de coluna, sendo a única diferença o líquido percolante, que ao invés de percolar lixiviado, foi percolada uma solução à base de água deionizada, eliminando o problema de sólidos suspensos no líquido percolante. Esta solução foi preparada a fim de possuir uma concentração final de aproximadamente 1 mg/L dos metais em estudo. A Tabela 11 mostra os valores dos metais contidos nesta solução (determinados no ICP após o preparo da solução).

Tabela 11: Solução de metais utilizada no ensaio de coluna EC5

Metais	Quantidade (mg/L)
Cádmio	0,76
Cromo	0,76
Chumbo	1,03
Ferro	1,03
Zinco	0,76

5.1.3 CARVÃO ATIVADO

Foi utilizado um carvão ativado comercial, em pó, empregado para a remoção de odores na água a ser tratada para abastecimento público que foi gentilmente cedido pelo SEMAE de São Leopoldo/RS. A Tabela 12 apresenta as características deste carvão.

Tabela 12: Caracterização do carvão ativado utilizado nos ensaios de coluna e equilíbrio

Parâmetro	Carvão ativado
Granulometria #325 mesh (%)	93,43
Umidade (%)	1,12
Cinzas (%)	6,44
pH	9

Fonte: SEMAE, 2005

5.1.4 SOLO

Os solos estudados são provenientes da área destinada ao aterro de disposição final de resíduos sólidos urbanos da cidade de Portão/RS que se situa a 43 km de Porto Alegre. Conforme exposto em Boff (2005), esta área encontra-se sobre uma rocha arenítica friável da Formação Pirambóia. A Figura 9 apresenta de forma sucinta as unidades geológicas encontradas na área de estudo.

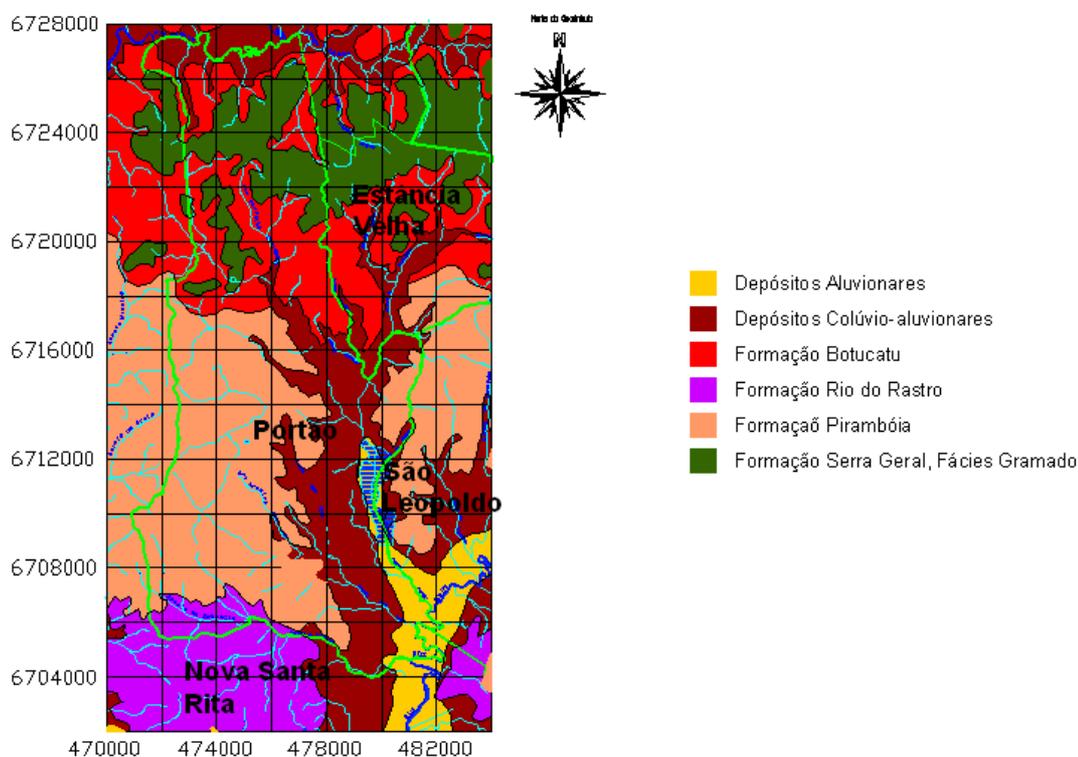


Figura 9: Geologia do município de Portão/RS

Fonte: CPRM apud Boff, 2005

Na região de estudo identificou-se três solos (solo I, solo II e solo III), conforme mostra a Figura 10. Esta figura mostra o perfil de subsolo da área de disposição final de RSD do município de Portão/RS.

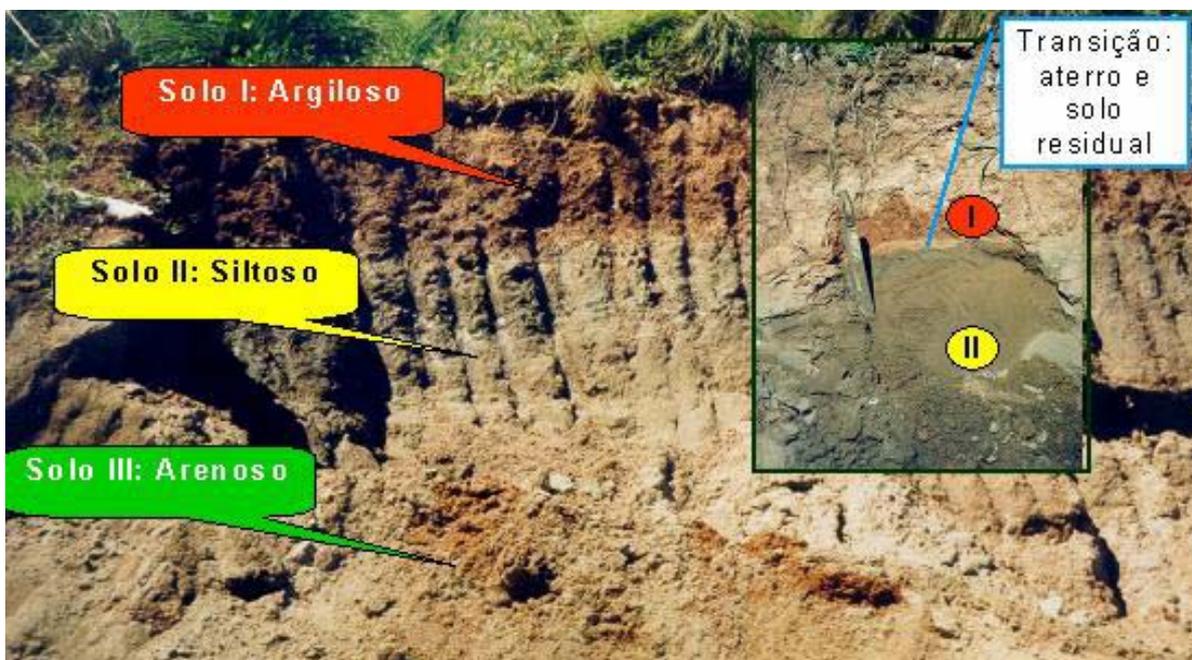


Figura 10: Solos encontrados na área de estudo (Portão/RS)

A Tabela 13 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos solos estudados e a correspondente classificação no Sistema de Classificação Unificado de Solos (SUCS). A amostra do solo residual de arenito (solo III) apresenta uma baixa plasticidade. As amostras do solo argiloso (solo I) e do solo siltoso (solo II) apresentam índice de plasticidade próximo a 10.

Tabela 13: Caracterização física dos solos da área de disposição final de Portão

Parâmetro	Método	Solo I	Solo II	Solo III
Limite Liquidez	NBR 6459/84	28-35	50	27-31
Limite Plasticidade	NBR 7180/84	17-22	41	24-26
Índice Plasticidade	NBR 7180/84	9-13	9	3-5
% argila	NBR 7181/84	22	30	15
% silte	NBR 7181/84	48	33	12
% areia	NBR 7181/84	30	37	73
Classificação Unificada	SUCS	CL	OH-OL	SM
Massa específica dos grãos (g/cm ³)	NBR 6508/84	2,69	2,65	2,67
Densidade seca máxima de compactação	NBR 7182/86	1,7	1,5	2,4
Umidade ótima (w _{ótima})	NBR 7182/86	18	16	13
Condutividade hidráulica k (cm/s; w _{compactação} = w _{ótima} + 2%)	ASTM D5084	5 x 10 ⁻⁸	5 x 10 ⁻⁸	1,5 x 10 ⁻⁶

Descrição da classificação SUCS:

Fonte: Gomes e Martins, 2003

O solo I apresenta uma coloração marrom, sua textura varia entre argilosa e arenosa, mas teores elevados de argilominerais são observados no solo I. O solo II se caracteriza principalmente pela presença de matéria orgânica, que lhe confere uma coloração cinza escuro e uma textura silto-arenosa. O solo III se caracteriza pela textura arenosa e coloração avermelhada, trata-se do solo residual de arenito predominante nesta área.

Além dos parâmetros constantes na Tabela 13 foram analisados no laboratório de solos da UFRGS os valores do pH e da CTC do solo III que resultaram em 4,7 e 11,3 cmol_c/dm³, respectivamente.

Na Figura 11 são comparadas as curvas granulométricas dos três solos identificados no local. As distribuições granulométricas dos solos argiloso e siltoso se apresentam melhor graduadas.

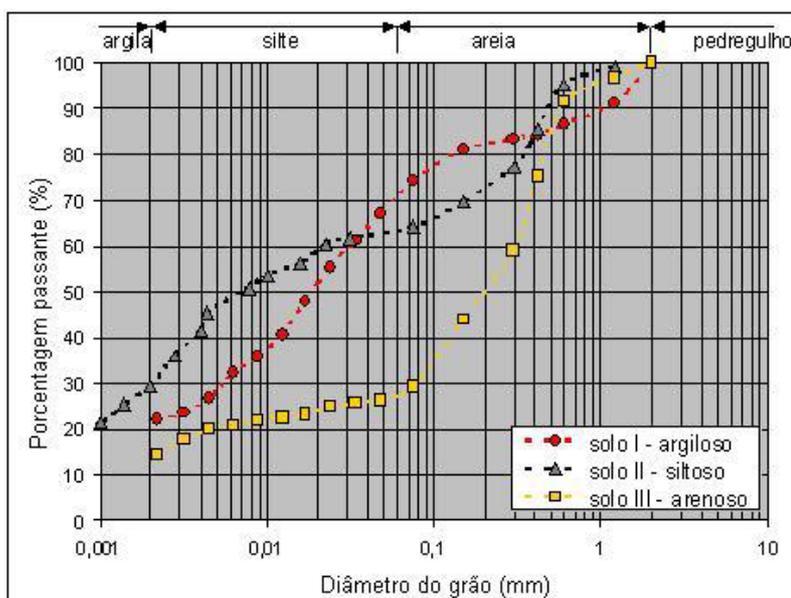


Figura 11: Curvas Granulométricas dos solos da área: solo residual de arenito e solo silto-argiloso marrom

Fonte: Gomes e Martins, 2003

Atentando-se principalmente às diferenças em relação ao teor de finos, foram realizados ensaios para determinar o comportamento hidráulico entre o solo arenoso e os outros dois solos. Considerando a capacidade de adsorção como um parâmetro importante para a aplicação proposta, a barreira reativa deve ser construída com um solo com maior capacidade de troca catiônica, ou seja, um material mais argiloso. No entanto, como a funcionalidade da BRP requer uma condição de percolação adequada, que não resulte na retenção do líquido, deve-se observar a facilidade de percolação.

Por este motivo e com base nos valores de condutividade hidráulica identificados na Tabela 13, foi definido que o solo residual de arenito seria mais adequado à aplicação em barreira reativa, uma vez que a adsorção deverá, então, ser garantida pelo carvão ativado da mistura.

Os valores medidos para a condutividade hidráulica para os três solos foram obtidos através da compactação na umidade ótima e com energia de compactação proctor; diferentemente dos valores da condutividade hidráulica dos corpos de prova de arenito que foram moldados com a mínima energia de compactação possível, que visa apenas o manuseio do CP sem que este se quebre ou se esfarele.

5.2 MÉTODOS

A barreira reativa proposta objetiva a remoção dos metais pesados pela adsorção às partículas sólidas do solo e do carvão ativado. Para avaliar o desempenho dos materiais utilizados, foram realizados ensaios de coluna (permeabilidade), equilíbrio em lote e ensaio de campo. Estes ensaios visam verificar a eficiência da barreira reativa na atenuação dos contaminantes (metais pesados: Cd, Cr, Fe, Pb e Zn) e determinar parâmetros de adsorção, como o Coeficiente de Adsorção, por exemplo.

A metodologia proposta adotou as seguintes etapas principais:

Selecionar o solo mais adequado à aplicação proposta, tendo em vista os tipos de solos disponíveis na área de estudo;

Definir a proporção de carvão ativado na mistura, considerando que esta proporção seja a menor possível para se obter a eficiência desejada;

Para este trabalho foram idealizados dezesseis ensaios, sendo quatro de coluna, com a finalidade de testar três proporções de carvão ativado (solo puro, solo com 5% de carvão ativado e solo com 10% de carvão ativado - dois ensaios -); doze de equilíbrio em lote, com a finalidade de testar três tempos de agitação; e, três ensaios piloto (ensaios de campo), os quais foram apresentados na Tabela 10. Ao longo da pesquisa, acrescentou-se mais um ensaio de coluna (EC5) que percolou uma solução de metais à base de água deionizada, contendo aproximadamente 1 mg/L dos metais em estudo e 5% de carvão ativado.

5.2.1 SELEÇÃO DO SOLO

A seleção do solo considerou, principalmente, a condutividade hidráulica do material, já que o solo representa a matriz porosa da BRP. Isto é importante porque a vazão através da BRP deve ser suficientemente baixa para permitir que a adsorção ocorra eficientemente. Por outro lado, a vazão deve ser tão alta quanto possível para admitir o tratamento do lixiviado. Para caracterização dos solos locais, foram realizados ensaios de caracterização geotécnica e análises químicas.

(a) Ensaios de caracterização

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização geotécnica: Limite de Liquidez, Limite de Plasticidade e Análise Granulométrica dos solos locais segundo procedimentos

normativos (ABNT NBR 6459, ABNT NBR 7180, ABNT NBR 7181), conforme adotado em Gomes e Martins (2003).

(b) Análises Químicas

Análises químicas em amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, visando determinar as características químicas naturais dos materiais. As análises realizadas incluem a determinação dos seguintes parâmetros: CTC (Capacidade de Troca Catiônica) e pH metodologia padrão conforme descrito em Tedesco (1995).

5.2.2 TEOR DE CARVÃO ATIVADO

O teor de carvão ativado foi determinado considerando idealmente a proporção menor possível para obter a eficiência desejada, onde esta determinação foi obtida por yensaios de equilíbrio em lote, também conhecidos como ensaios de equilíbrio. Os procedimentos deste ensaio são descritos pela norma ASTM D4319-93 para a determinação da adsorção de metais pesados pelas partículas do solo e/ou carvão ativado. Estes ensaios têm por objetivo determinar o Coeficiente de Distribuição (K_d) do compósito. Nesta pesquisa não foram determinadas as isotermas de adsorção, pois, as concentrações do adsorbato empregadas para a obtenção destas curvas são relativamente elevadas (10, 50, 100, 200 mg/L), o que não se configura para o caso dos contaminantes em estudo neste trabalho, onde as concentrações dos metais estudados, com exceção do ferro, ficam em faixas inferiores a 10 mg/L. Assim, sendo as concentrações de adsorbato muito baixas, adotou-se K_d como constante, ou seja, que a relação entre concentração e adsorção é linear.

Os ensaios de equilíbrio proporcionam o contato entre o adsorvente (no caso, solo ou mistura de solo com carvão ativado) e o adsorbato (no caso, contaminantes presentes no lixiviado) por um tempo previamente determinado (tempo de equilíbrio) em um agitador. Idealmente, o tempo de ensaio deve corresponder ao tempo necessário para que se atinja o equilíbrio da partição. A Norma ASTM D4319-93 prevê um tempo de equilíbrio de 24h para adsorção, mas nesta pesquisa foram testados outros tempos de equilíbrio devido à revisão de literatura realizada (Lange, 2003) que adotaram tempos diversos. Assim, optou-se por testar tempos de equilíbrio de 12h, 24h e 48h de agitação.

Segundo Lange (2003), uma proporção de 1:10 (solo: água ou adsorvente : adsorbato) deve ser empregada em ensaios de equilíbrio. A metodologia consiste em misturar o

adsorvente e o adsorbato, promover agitação até atingir o equilíbrio e centrifugar para separar as fases líquida e sólida. Compara-se a concentração inicial de contaminantes na fase líquida com a concentração final. As proporções do solo puro e das misturas de solo e carvão ativado empregadas no trabalho são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Proporções para os ensaios de equilíbrio em lote

Quantidade de solo	Quantidade de Carvão Ativado	Ensaio
30 g	0,00 g	Solo Puro
30 g	0,08 g	1% de Carvão Ativo
30 g	0,37 g	5% de Carvão Ativo
30 g	0,75 g	10% de Carvão Ativo

5.2.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

O Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica é determinado pela modelagem da curva característica de transporte obtida nos ensaios de coluna. Os ensaios de coluna foram realizados em um permeâmetro de parede flexível desenvolvido no Laboratório de Microbiologia de Resíduos. Este desenvolvimento foi possível graças ao apoio do Edital 3 do PROSAB e da participação neste projeto da bolsista PRODOC Dra Flávia Burmeister Martins. O coeficiente de condutividade hidráulica (k) foi obtido com o mesmo sistema.

Em materiais com baixos coeficientes de condutividade hidráulica (k), a medição de k em laboratório exige técnicas especiais. Em permeâmetros comuns, que utilizam moldes metálicos ou acrílicos para confinar a amostra, o contato entre o solo e a parede rígida do molde representa um caminho preferencial de fluxo devido à descontinuidade deste contato. Devido aos baixíssimos k exigidos em revestimentos minerais, a percolação de líquidos através destes materiais exige a aplicação de pressão. Não há garantias, neste caso, de que o lixiviado percorra um caminho de fluxo através da amostra e não pelo contato com a parede rígida do permeâmetro. Por este motivo, permeâmetros de parede flexível são preferidos em estudos de revestimentos minerais (Martins, 2004).

Um permeâmetro de parede flexível consiste de uma câmara dentro da qual se coloca uma amostra de solo isolada por uma membrana de látex. A câmara é preenchida com água e aplica-se pressão de forma a confinar a amostra. Desta forma, a membrana é comprimida sobre a amostra de solo, se conformando perfeitamente às irregularidades superficiais. Tratando-se de um líquido corrosivo, é importante que todos os elementos do sistema que

estejam na linha de fluxo do poluente sejam confeccionados em aço inoxidável e providos de tubulações que apresentem boa resistência a ataques químicos.

Neste sistema, o corpo de prova (amostra) é provido de conexões de base e topo que possibilitam impor o fluxo através da amostra. Na Figura 12 é apresentada a fotografia do equipamento proposto. Nesta figura, identificam-se três linhas de tubulação: uma para ar comprimido, uma para água e outra para o lixiviado.

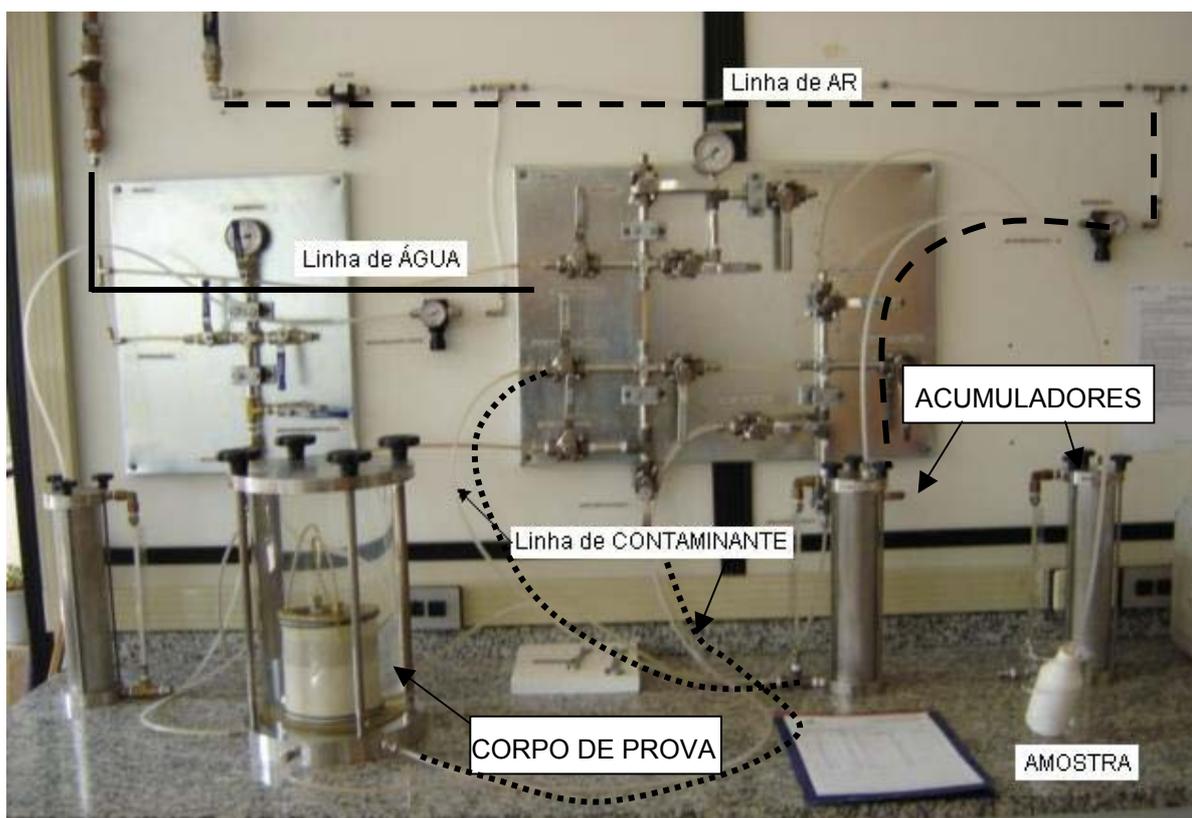


Figura 12: Fotografia do permeâmetro de parede flexível e carga constante no Laboratório de Microbiologia de Resíduos da UNISINOS

O corpo de prova de solo é conectado pelo topo e pela base ao sistema de aplicação de pressão composto por uma interface, chamada de acumulador, entre a linha de ar comprimido e a linha de líquido poluente. Os acumuladores têm uma capacidade finita de armazenagem de água, ou lixiviado, necessitando ser reenchidos à medida que o líquido no seu interior se aproxime do fim. A medição do volume constante no interior do acumulador é dada pelo princípio dos vasos comunicantes, no qual o nível no interior do acumulador pode ser observado por uma régua colocada no seu exterior.

O sistema de ar comprimido é importante porque através de válvulas reguladoras de pressão de ar é possível manter constante a pressão de alimentação desta linha, e através dos

acumuladores, transferir esta pressão às linhas de água e líquido poluente. Um sistema de controle de fluxo com válvulas e manômetros é previsto para cada linha, bem como a ligação com a alimentação.

A Figura 13 mostra a câmara de confinamento da amostra de solo. Nesta figura é possível identificar o cabeçote e o pedestal metálico sobre os quais é fixada a membrana de látex que envolve o corpo de prova. O corpo de prova pode ser facilmente visualizado porque um cilindro acrílico compõe o sistema de confinamento, juntamente com a base e o topo da câmara. A placa de topo é fixada contra a placa de base por hastes rosqueadas, garantindo a vedação do sistema.



Figura 13: Fotografia da câmara triaxial do permeâmetro de parede flexível

5.2.4 ENSAIOS

Foram realizados três ensaios principais: dois no Laboratório de Microbiologia de Resíduos da UNISINOS (ensaios de coluna e ensaios de equilíbrio); e outro em campo (projeto piloto). Os ensaios de coluna e equilíbrio foram realizados com solo puro e com misturas de solo-carvão ativado para diferentes proporções de carvão ativado. Ambos têm como líquido adsorvente lixiviado de RSU. As seguintes proporções solo-carvão ativado foram testadas com lixiviado:

Solo puro;

Solo com 1,0% do volume em carvão ativado;

Solo com 5,0% do volume em carvão ativado;

Solo com 10,0% do volume em carvão ativado.

Esta pesquisa também realizou um ensaio de coluna com uma mistura de solo com 5,0% do volume em carvão ativado com a percolação de uma solução contendo aproximadamente 1 mg/L dos metais estudados. As análises dos metais pesados (Zn, Fe, Cd, Pb e Cr) encontrados nas amostras líquidas dos ensaios de coluna e equilíbrio foram determinadas segundo adaptação do método U. S. EPA 3015.

(a) Ensaios de Coluna

Os ensaios de coluna seguem o fluxograma da Figura 14. Onde as etapas desta metodologia são basicamente: confecção dos corpos de prova, fase de saturação do corpo de prova, fase de percolação e retirada de amostras.



Figura 14: Fluxograma dos ensaios de coluna

i) Confeção dos corpos de prova (CP)

Para a realização dos ensaios de coluna foram moldados corpos de prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento. Visando que a aplicação proposta exige uma boa condição de fluxo, para obter valores máximos do coeficiente de condutividade hidráulica, os corpos de prova para ensaios de coluna são moldados com a menor densidade possível.

Inicialmente o solo foi destorroado em um almofariz com o auxílio de um pilão de madeira. O solo foi colocado em uma bandeja revestida com plástico e, admitindo-se a umidade higroscópica de aproximadamente 3% no solo seco ao ar, acrescentou-se a quantidade de água suficiente para atingir uma umidade em torno de 13% (aproximadamente a umidade ótima). A água foi adicionada aos poucos e de maneira uniforme no solo, homogeneizando-se todo o conjunto.

A porcentagem de carvão ativado foi calculada em volume, tendo em vista a densidade muito baixa deste material. Para estimar a densidade do carvão ativado, pesou-se uma cápsula com volume conhecido obtendo-se uma densidade seca de $0,30 \text{ g/cm}^3$. Com este valor aproximado estima-se o peso para um dado volume. Sendo assim, para uma relação de carvão/solo de 10%, tem-se 0,74 g de carvão para um corpo de prova de $785,40 \text{ cm}^3$. Durante o processo de moldagem dos corpos de prova, todos os elementos metálicos são substituídos ou protegidos para evitar a contaminação por íons metálicos.

Após a mistura e homogeneização do solo com o carvão, coloca-se uma membrana de látex internamente no molde. O molde é preenchido com uma camada da mistura e inicia-se a primeira parte da compactação que consiste em colocar pesos conhecidos de solo no molde e compactar até a camada atingir uma altura correspondente à densidade desejada para o ensaio. Repete-se o processo de compactação leve até atingir uma altura do molde que ultrapasse a marca de arrasamento prevista para a altura do CP.

Após a moldagem, o corpo de prova é extraído do molde com a ajuda de um macaco hidráulico. Inicia-se a extração levantando o macaco hidráulico em torno de 2 cm e retirando o corpo de prova para seu arrasamento, obtendo-se um comprimento de 10 cm. A seguir o corpo de prova é conduzido novamente ao macaco hidráulico para sua retirada completa e posterior pesagem e ajuste da membrana. Após estes procedimentos, leva-se o corpo de prova ao permeâmetro, onde é montado sobre o pedestal e as pedras porosas, sendo uma colocada na base e outra no topo do corpo de prova, as quais são separadas do corpo de

prova por um papel filtro com malha de 0,45 μm a fim de evitar a colmatção dos poros. A membrana é fixada ao pedestal e ao cabeçote metálico por anéis de vedação que têm por finalidade impedir a entrada de água da câmara para o interior do corpo de prova. Após a montagem, a câmara é fechada e preenchida com água e aplica-se uma pressão suficiente para garantir que a membrana seja pressionada contra o CP, impedindo sua desintegração durante o ensaio e a percolação pelo interior do CP.

ii) Fase de Saturação do Corpo de Prova

O processo de percolação com água tem por objetivo saturar a amostra de forma a garantir a retirada de todo o ar dos poros do solo. O controle da vazão percolada pelo corpo de prova é muito importante e, estando o solo com ar, este controle não é representativo da realidade de fluxo, pois a água que entra no corpo de prova pode ocupar estes sítios e não corresponder ao volume de saída.

Inicialmente, percola-se um volume de água correspondente a aproximadamente duas vezes o volume de vazios do solo na direção ascendente, para estimular a saída do ar. Nesta fase, a pressão no topo do CP é mantida igual à atmosférica e a pressão de entrada é mantida em aproximadamente 40 kPa.

Após esta etapa, o corpo de prova é submetido à fase de saturação por contra-pressão. Nesta etapa, aplica-se uma pressão no topo do corpo de prova inferior à pressão aplicada na base. O fluxo de água se estabelece sob pressão e, desta forma, as bolhas de ar ainda residentes no CP são comprimidas até a diluição, permitindo a retirada do ar. As pressões impostas pelos acumuladores de topo e base do CP não devem exceder à pressão confinante da câmara, pois, neste caso, a membrana incharia, e o corpo de prova seria destruído.

A fase de saturação por contra-pressão é implementada gradualmente, aumentando-se simultaneamente a pressão na câmara, no topo e na base do CP. Para cada incremento de pressão, percola-se um volume correspondente a aproximadamente a metade do volume de vazios do CP. Uma seqüência usual para esta etapa pode ser a seguinte:

$$P_{\text{câmara}} = 50 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 30 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 0;$$

$$P_{\text{câmara}} = 80 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 60 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 30;$$

$$P_{\text{câmara}} = 110 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 90 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 60;$$

$$P_{\text{câmara}} = 140 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 120 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 90;$$

$$P_{\text{câmara}} = 170 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 150 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 120.$$

Onde: P é a pressão de trabalho seja na câmara, base ou topo do CP.

iii) Fase de Percolação / Coleta de Amostras Líquidas

Idealmente, este estado final de tensões aplicado seria mantido durante o ensaio de coluna com o líquido contaminante. No entanto, a necessidade de coletar a amostra de percolado a cada 100 mL, exige que a extremidade de topo do CP seja mantida sob pressão atmosférica. Por este motivo, antes da fase de percolação com o contaminante, as tensões são reduzidas ao seguinte estado de tensões:

$$P_{\text{câmara}} = 120 \text{ kPa}, P_{\text{base do CP}} = 50 \text{ kPa}, P_{\text{topo do CP}} = 0;$$

Nesta fase, a água de percolação que entra no CP (acumulador de entrada) é substituída pelo líquido contaminante. No caso específico desta pesquisa, percolou-se lixiviado, sempre no sentido ascendente. Quando o lixiviado percolado coletado na saída do CP atingia um volume em torno de 100 mL, a amostra era preservada e encaminhada para análise de metais. O processo de retirada das amostras de lixiviado percolado sucedeu-se até que a concentração de contaminante de saída fosse igual à concentração de entrada. Ou seja, à medida que o lixiviado satura o corpo de prova, os sítios de adsorção vão sendo preenchidos pelos contaminantes e assim, aumentam a concentração de saída. No momento em que a concentração de saída iguala-se à concentração de entrada, tem-se a completa saturação do corpo de prova indicando que o mesmo não mais adsorverá o contaminante. A partir destes resultados é construída a curva característica de transporte a qual indicará o Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica.

iv) Colmatação

Devido à colmatação nos ensaios de coluna que percolam lixiviado, os valores medidos para k variaram, interferindo na modelagem da curva característica de transporte. Pois, devido à diminuição do valor de k, o tempo de adsorção passou a ser maior ao longo do ensaio, potencializando a adsorção dos metais às partículas de solo e carvão ativado. Assim, para ratificar o motivo de tal colmatação, analisou-se a quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos presentes em uma amostra de 200 mL do lixiviado utilizado no ensaio de coluna EC4. Este lixiviado já possuía a adição de metais. A metodologia estabelecida para a obtenção destes parâmetros é dada por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th, 1995.

v) Coleta de amostras sólidas

Com o intuito de observar onde os metais estão sendo adsorvidos, nos ensaios de coluna optou-se por, após o final do ensaio, dividir o corpo de prova em três partes iguais. Ou seja, cortou-se o corpo de prova duas vezes, seccionando-o no sentido horizontal. A primeira parte correspondente ao topo do corpo de prova; a segunda parte correspondente ao meio do corpo de prova; e a terceira parte correspondente à base do corpo de prova (parte inicial de percolação, já que nestes ensaios o fluxo de percolação é ascendente) (Figura 15).

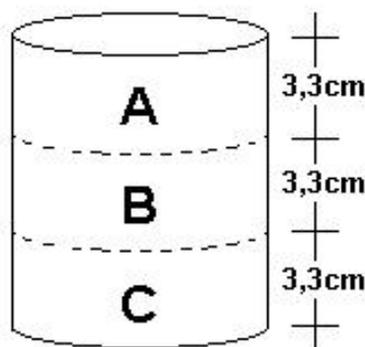


Figura 15: Secções A, B e C dos corpos de prova dos ensaios de coluna

Feita a separação em três partes iguais, cada parte é destorroada e peneirada em peneira de plástico, com uma malha de 100% poliéster, com abertura de $0,063 \text{ mm}^2$ para que se possa saber se os metais encontram-se adsorvidos na parte fina do solo, ou solo misturado com carvão ativado, ou se estes estão adsorvidos nas partículas de granulometria maior. Além disso, este processo permite saber se estes metais estão adsorvidos na base do corpo de prova, no meio, ou na parte superior, ou ainda, de forma uniforme em todo o corpo de prova.

A nomenclatura das amostras identifica a parte do corpo de prova (A, B ou C), o número 1 representa a parte da amostra que passou pela malha da peneira e o número 2 representa a parte da amostra retida na peneira. Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de solos da UFRGS para a determinação da quantidade dos metais: cádmio, chumbo, cromo, ferro e zinco, conforme o método U.S.EPA 3050 o qual indica a quantidade de metais ambientalmente disponíveis.

(b) Ensaios de equilíbrio

Resumidamente os ensaios de equilíbrio seguem o fluxograma da Figura 16. Onde as etapas desta metodologia são basicamente: pesar os adsorventes (solo, ou mistura de solo com carvão ativado); Adicionar adsorbato (lixiviado contendo metais); Agitar em agitador

orbital; e, centrifugação a 2400 rpm por 30 minutos e analisar a quantidade de metais constantes na amostra. A metodologia empregada para a determinação dos metais segue o método adaptado de U.S.EPA 3015



Figura 16: Fluxograma proposto para os ensaios de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio inicialmente sofreram algumas alterações devido a problemas experimentais que se apresentaram ao longo do início da pesquisa. Assim, até chegar ao procedimento disposto na Figura 16 a pesquisa apresentou problemas na definição dos procedimentos analíticos, mas estes problemas foram solucionados e deram origem aos métodos efetivamente empregados, conforme explicado a seguir:

i) Definição dos procedimentos analíticos

Nos ensaios de equilíbrio propostos neste estudo, objetiva-se propiciar o contato entre o adsorvente (solo ou mistura de solo com carvão ativado) e o adsorbato (lixiviado). Inicialmente foram detectados dois problemas de metodologia nestes primeiros testes; o primeiro refere-se à filtração: o laboratório de geoquímica tem apenas um conjunto de

filtração. Devido a este fato o tempo de contato entre os elementos adsorptivos (carvão e solo) com o lixiviado foi diferente para as três amostras, o que pode induzir a erros de quantificação de adsorção, favorecendo a adsorção nas amostras que têm maior tempo de contato com o adsorvente. Este problema foi solucionado com a troca do sistema de filtração do Laboratório de Geoquímica pelo sistema de filtração que utiliza trompas d'água.

O segundo problema refere-se aos magnetos (peixes) que agitam as amostras nos agitadores magnéticos: devido à abrasão dos magnetos com o solo e o carvão, perdeu-se parte da capa de proteção de plástico que os envolve, expondo o metal e lixando-o, aumentando a quantidade de metais na amostra. Este problema inicialmente foi solucionado recobrando os magnetos com vidro e selando-os com Araudite[®], mas devido ao desconhecimento dos elementos constantes na fórmula química deste material, optou-se por agitar as amostras em um agitador orbital.

Durante o decorrer desta pesquisa teve-se que trocar o carvão da pirólise de arroz por um carvão comercial. Esta troca trouxe um novo problema com referência à filtração. Pois, devido à granulometria excessivamente fina, o novo carvão ativado estudado dificultava a sua filtragem. Assim, adotou-se a centrifugação das amostras a 2400 rpm por 30 minutos para que se fizesse a separação das partes sólida e a líquida.

ii) Métodos efetivamente empregados

Nos ensaios de equilíbrio, a fase sólida é colocada em contato com o lixiviado para analisar sua capacidade de adsorção (Coeficiente de Distribuição). O ensaio de equilíbrio consiste em comparar a concentração inicial e a concentração final de contaminante. A quantidade adsorvida é dada pela diferença entre estas concentrações depois de transcorrido o período de adsorção adotado para o ensaio, idealmente, quando se estabelece o equilíbrio (quando este ensaio pode ser chamado de ensaio de equilíbrio).

O procedimento de ensaio consiste em misturar o solo destorroado e seco ao ar com a proporção de carvão ativado determinada, em um erlenmeyer de 1000 mL com 300 mL de lixiviado. As concentrações iniciais de contaminantes e carga orgânica do lixiviado são conhecidas. Após a mistura, o erlenmeyer é levado ao agitador orbital e é agitado pelo período de tempo pré-estabelecido para o ensaio. Ao final, mede-se o pH do sobrenadante e os líquidos são centrifugados a 2.400 rpm por 30 minutos. Depois as amostras são preservadas com ácido nítrico em pH inferior a 2 e levadas para análises de metais no

Laboratório de Geoquímica da Unisinos. O ensaio é realizado em triplicata para uma maior confiança dos resultados obtidos e o pH é medido antes e após a agitação.

(c) Ensaio de campo

Este ensaio tem a perspectiva de obter, em escala real, a adsorção dos metais nas partículas de solo e carvão ativado, além de diagnosticar os problemas inerentes à implantação da técnica de barreira reativa permeável em escala real. Inicialmente, neste ensaio construiu-se uma vala para a colocação da barreira reativa permeável no campus da UNISINOS. A vala de 1,3 x 3,0 x 0,60 metros foi revestida com manta de 1 mm de PEAD. Dentro dela foram colocados três gabiões (reatores múltiplos), inicialmente de dimensões de 1,0 x 1,0 x 0,5 metros. Os reatores foram preenchidos com uma mistura de solo residual de arenito com 10% carvão ativado em volume.

Por estes reatores é percolado lixiviado procedente do Aterro de Resíduos Sólidos de São Leopoldo que já havia passado por um tratamento em filtros anaeróbios. A Figura 17 mostra a fotografia do ensaio piloto construído no campus da UNISINOS.



Figura 17: Projeto piloto composto por 3 reatores (reatores múltiplos)

Esta primeira tentativa demonstrou que as dimensões dos reatores eram muito grandes e inviabilizavam sua troca, uma vez que o peso era extremamente elevado. Outro fator importante a ressaltar é que a configuração da barreira reativa proporcionava a passagem de

lixiviado pelos lados dos reatores, ou seja, entre a parede da vala e os reatores, formando assim uma piscina, não configurando uma barreira reativa.

Após, as dimensões dos reatores foram diminuídas para 1,0 x 0,7 x 0,25 metros. Além destas mudanças também foi preenchido o espaço entre as paredes da vala e os reatores com argila para que o fluxo de lixiviado fosse condicionado para o interior dos reatores.

Mesmo com a mudança nas dimensões dos reatores alguns problemas foram ainda identificados. No que diz respeito aos reatores notou-se que mesmo com dimensões menores a acomodação do solo distorceu seu formato, impondo a necessidade de se colocar mecanismos internos com a função de impedir essa deformação. Com relação ao preenchimento lateral dos reatores notou-se que devido a chuva, tal preenchimento foi parcialmente destruído. Este problema foi solucionado com a construção de um telhado.

Esta configuração prevê a coleta de quatro amostras de lixiviado: a primeira correspondente ao lixiviado à jusante do reator 1, a segunda correspondente ao lixiviado à jusante do reator 2, e a terceira e a quarta, correspondentes ao lixiviado à jusante e à montante do reator 3, respectivamente. Além das amostras líquidas, o primeiro ensaio prevê a coleta de quatro amostras sólidas correspondentes a uma amostra de arenito puro e três correspondentes aos três reatores da barreira reativa. Sendo que para os demais ensaios apenas serão coletadas as três amostras sólidas correspondentes aos três reatores da barreira reativa.

Esta metodologia prevê que depois de realizado cada ensaio piloto, a barreira reativa seja completamente esgotada para que seja possível o início do próximo ensaio. A Figura 18 mostra um esquema da barreira reativa proposta no projeto piloto, onde os números 1, 2, 3 e 4 correspondem às amostras líquidas de lixiviado que são encaminhadas ao Laboratório de Geoquímica da UNISINOS.

Mostra, também, a disposição dos três reatores, nos quais são coletadas as três amostras sólidas (correspondentes a cada reator) que são encaminhadas ao Laboratório de Análise de Solos da UFRGS.

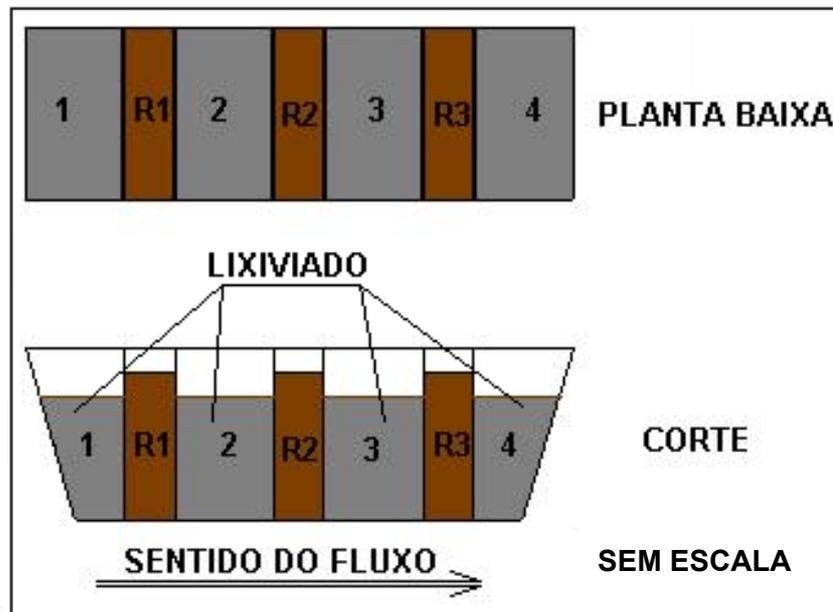


Figura 18: Esquema do ensaio piloto composto por 3 reatores (R1, R2 e R3)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seqüência passa-se à apresentação dos resultados obtidos em todos os três tipos de ensaios, acrescido da discussão dos mesmos.

6.1 ENSAIOS DE COLUNA

A fim de avaliar a Curva Característica de Transporte do solo residual de arenito nas condições de moldagem estabelecidas e sem adição de carvão ativado, foram realizados ensaios de coluna. Nestes ensaios pretende-se percolar o adsorbato através de corpos de prova, com o intuito de se quantificar a adsorção dos metais Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) às partículas sólidas do solo.

6.1.1 ENSAIO DE COLUNA EC1

O ensaio de coluna EC1 foi realizado percolando-se lixiviado em um corpo de prova moldado com o solo puro. Neste ensaio, percolado com lixiviado proveniente do aterro de resíduos sólidos de Portão, analisou-se a eficiência da adsorção dos metais pesados Cobre (Cu), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) às partículas sólidas do solo. Os resultados destas análises são mostrados na Figura 19.

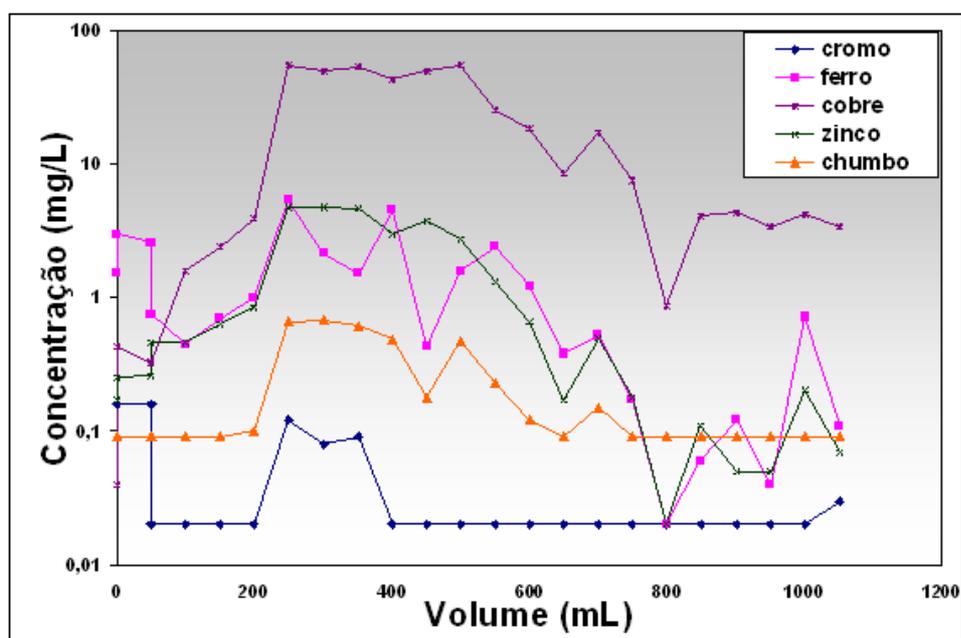


Figura 19: Resultados das análises químicas obtidas no ensaio EC1

Esperava-se, neste ensaio, uma estabilização nos valores máximos de concentração observados, o que não se verificou. As concentrações apresentaram um pico máximo, coincidente para todos os metais analisados, mas, após este máximo observa-se um decaimento dos teores e uma atividade irregular no final.

Além do comportamento não-usual das curvas de concentração, concentrações muito elevadas de Zinco e Cobre são observadas. Depois de alguma análise, concluiu-se que estas concentrações elevadas se deveram à utilização de pedras porosas de bronze (liga metálica que contém, além de estanho, Zn e Cu), situadas no topo e base do CP. Por este motivo as referidas pedras porosas de bronze foram substituídas por pedras porosas de sílica.

6.1.2 ENSAIO DE COLUNA EC2

No ensaio de coluna EC2 que foi confeccionado com um corpo de prova com a mistura de solo de arenito e 10% de carvão ativado em volume base seca, foram coletadas 13 amostras de percolado para análises, mas apenas cinco puderam ser digeridas corretamente devido a um problema com o bloco digestor. Portanto, não foi possível obter uma quantidade suficiente de resultados para fazer uma análise completa da adsorção de metais pela mistura. Em contrapartida estas cinco amostras serviram para dar uma idéia da quantidade de metais presentes no lixiviado. Na Tabela 15 são apresentados os resultados destas cinco amostras.

Tabela 15: Concentração de metais nas amostras coletadas no EC2

Amostras	Cr	Fe	Zn	Cd	Pb
	-----mg/L-----				
Lixiviado Puro (Co)	*	15,40	0,30	0,02	0,09
Amostra 1	0,03	3,50	6,30	0,03	0,11
Amostra 2	0,03	3,10	3,30	0,02	0,10
Amostra 3	0,02	3,00	10,30	0,02	0,11
Amostra 4	0,02	1,10	6,60	0,02	0,10

* Amostra descartada devido ao alto desvio padrão na replicata

Assim, com a preocupação da fidelidade dos resultados, devido ao limite de detecção do aparelho ICP e com base nos resultados iniciais destas cinco amostras, optou-se por trabalhar nos outros ensaios (EC3 e EC4) com uma quantidade pré-definida mínima de 1 mg/L dos metais Cd, Cr, Zn e Pb.

6.1.3 ENSAIO DE COLUNA EC3

Devido ao fato de o ensaio EC-2 não dispor de uma quantidade significativa de amostras, o ensaio EC-3 também foi conduzido com um corpo de prova com a proporção de 10% de carvão ativado em volume (base seca). No corpo de prova deste ensaio foi percolado lixiviado já com a adição de metais explicada no parágrafo anterior. Devido à velocidade inicial de percolação, o volume de lixiviado contido no acumulador esvaziava-se com freqüência, o que ocasionava freqüentemente o reenchimento do acumulador.

Isto inviabilizou a realização do ensaio durante a noite, assim, o ensaio iniciava-se às 9h e encerrava-se às 21h sendo a coleta feita no meio deste período, na sexta hora (15h). Este fato em termos de estudos de adsorção é um problema, pois, ocasiona um maior contato entre o adsorvente e adsorbato no período em que o ensaio fica parado, aumentando assim a adsorção nestes intervalos.

Transcorrido algum tempo de ensaio, este começou a apresentar uma baixa permeabilidade no sistema e conseqüentemente uma demora na coleta das amostras diárias. Nos últimos dias de ensaio ele não era finalizado à noite, ou seja, a percolação se deu ininterruptamente. Ao fato da baixa percolação atribui-se, inicialmente, à colmatação das pedras porosas, o que mais tarde notou-se ser uma inverdade. Neste ponto do ensaio optou-se, então, pela retirada dos papéis filtros que existiam na base e no topo do corpo de prova.

Após este procedimento notou-se uma maior percolação de lixiviado, mas gradativamente a percolação voltou a baixos índices de permeabilidade ocasionando baixos valores para a velocidade de percolação, dificultando e demorando a retirada de amostras de percolado, o que acarretou o final do ensaio, mesmo este não tendo chegado a igualar a concentração final à inicial o que era previsto como condição de término do ensaio.

A retirada dos filtros foi válida para concluir que a permeabilidade baixa não está relacionada com a colmatação das pedras porosas e sim com a colmatação dos filtros e, nos casos onde não se tem filtros, da camada inicial do corpo de prova (camada mais próxima à base, entrada do lixiviado). As Figuras 20 e 21 ilustram estas modificações.

A colmatação à medida que diminui o valor do coeficiente de percolação do corpo de prova, também potencializa a adsorção dos metais às partículas sólidas do solo e carvão ativado. Este fato propõe que, embora se queira saber como será o comportamento do lixiviado ao percolar o corpo de prova, se façam estudos com sais metálicos dissolvidos em água deionizada para que se possa atingir um coeficiente de permeabilidade constante ao

longo do ensaio, oportunizando a confecção das curvas características de transporte, uma vez que certamente a concentração final irá se igualar à inicial.

Na Figura 20 nota-se uma descontinuidade nos valores do coeficiente de permeabilidade que teve alguns valores aumentados devido à retirada dos filtros. Este aumento na percolação do lixiviado também é observado na Figura 22 e Figura 23, pois, devido à velocidade maior de fluxo, tem-se um maior volume percolado e também uma menor adsorção dos metais estudados.

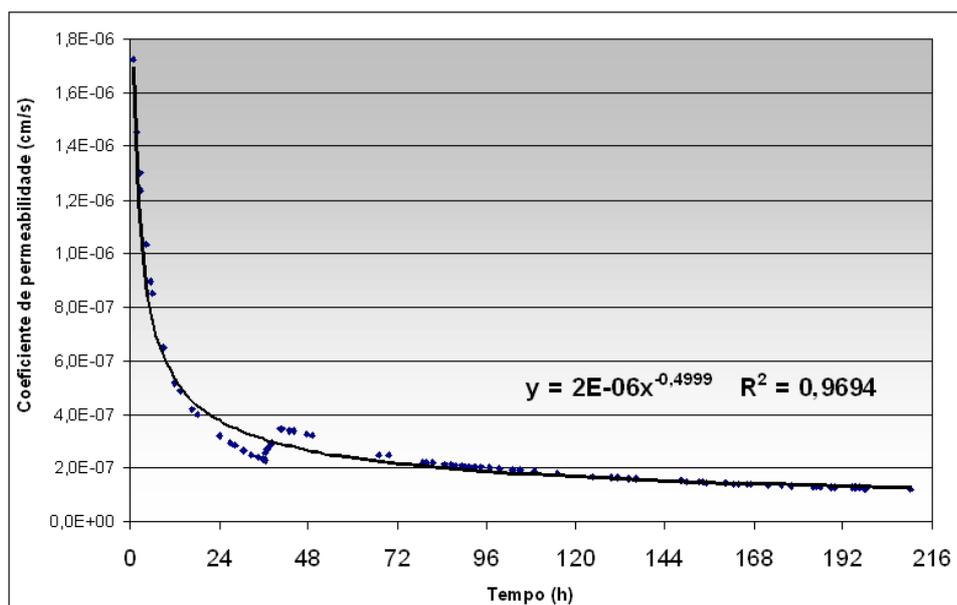


Figura 20: Coeficiente de permeabilidade EC-3

Na Figura 21 nota-se que no mesmo período referente à troca dos filtros no volume percolado, houve um aumento significativo da velocidade de percolação (grifado por um círculo vermelho). Outro ponto a salientar é o fato de que, devido à interrupção do ensaio à noite nos primeiros dias de ensaio, o gráfico possui volumes constantes referentes a essas interrupções no fluxo o que não ocorre a partir do 10º dia de ensaio.

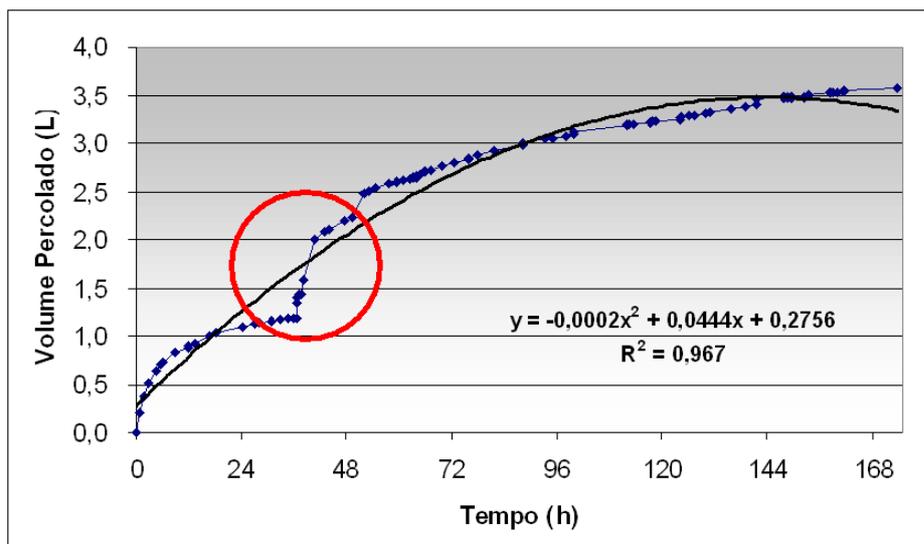


Figura 21: Volume percolado no ensaio EC-3

No ensaio EC-3 foi coletado um total de treze amostras, uma referente ao lixiviado sem a adição dos metais, outra após a adição de 1 mg/L dos metais e onze amostras do lixiviado percolado no permeâmetro para que fossem analisados os metais presentes. Estas amostras depois de analisadas pelo ICP estão plotadas no gráfico referente à Figura 22. Nesta figura nota-se o pico referente à retirada dos papéis filtro do corpo de prova que, devido ao aumento do valor do coeficiente de permeabilidade, a adsorção pelas partículas sólidas foi dificultada, pois o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato foi diminuído, ocasionando assim concentrações maiores dos metais contaminantes no percolado analisado.

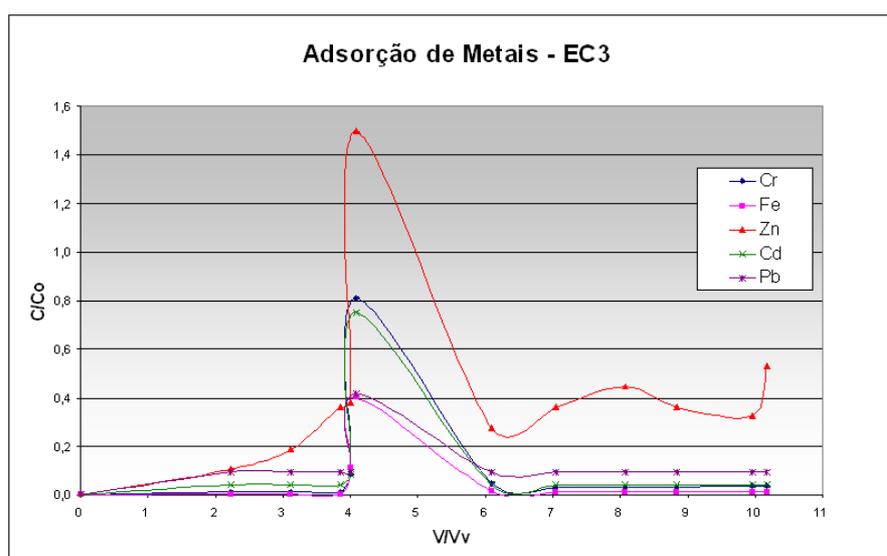


Figura 22: Metais presentes no líquido percolado no ensaio EC-3

Os valores destes elementos representam a adsorção dos metais estudados pelo corpo de prova. Se analisados em relação à quantidade em que se encontram no lixiviado e a sua respectiva percentagem de adsorção, a ordem de adsorção para estes elementos é: Fe>Cd>Pb>Cr>Zn.

Esta ordem de adsorção não indica uma ordem de seletividade, uma vez que os elementos constantes no lixiviado apresentam-se em concentrações diferentes. Isso explica a excelente adsorção do elemento Fe nas partículas do corpo de prova, uma vez que este elemento é o que aparece com maior concentração inicial, pois, devido ao efeito de massa, este elemento apresenta a maior adsorção.

A Tabela 16 traz os comparativos entre os elementos estudados e suas respectivas percentagens de adsorção, sendo que para a confecção desta tabela tomou-se como concentração inicial a concentração medida no lixiviado a percolar através do corpo de prova no início do ensaio; a concentração no percolado foi tomada como sendo a concentração medida após a passagem pelo corpo de prova, no momento subsequente à retirada dos filtros; e a percentagem adsorvida foi tida como a relação de concentrações (inicial e final).

Tabela 16: Adsorção dos metais no momento da retirada dos filtros do ensaio EC-3

	Fe	Cd	Cr	Pb	Zn
Concentração Inicial (mg/L)	22,50	0,89	2,40	0,95	1,60
Concentração no percolado (mg/L)	2,90	0,36	1,30	0,40	0,87
Porcentagem adsorvida (%)	87,11	59,55	45,83	57,89	45,63

A Tabela 17 apresenta os dados referentes ao final do ensaio EC-3 onde os elementos apresentam uma excelente adsorção pelo corpo de prova. Os valores das concentrações no percolado para os elementos Cd e Pb, apresentaram valores menores que 0,02 e 0,09 mg/L, respectivamente, indicando que estes elementos foram completamente adsorvidos pelo corpo de prova, pois, estes valores são valores muitíssimo baixos e também correspondem ao limite de detecção do aparelho ICP. Estes elementos analisados em relação à quantidade em que se encontram no lixiviado e a sua respectiva percentagem de adsorção, tem ordem de adsorção: Cd>Pb>Fe>Cr>Zn. Como comentado anteriormente, esta ordem de adsorção não indica uma ordem de seletividade, uma vez que os elementos constantes no lixiviado apresentam-se em concentrações diferentes.

Tabela 17: Adsorção dos metais pelo corpo de prova no final do ensaio EC-3

	Fe	Cd	Cr	Pb	Zn
Concentração Inicial (mg/L)	22,50	0,89	2,40	0,95	1,60
Concentração no percolado (mg/L)	0,07	ND (*)	0,06	ND (*)	0,31
Porcentagem adsorvida (%)	99,69	-	97,50	-	80,63

(*) ND=Não Detectado

Nestas duas tabelas nota-se que a concentração inicial dos elementos cádmio e chumbo, embora próximos, estão abaixo de 1 mg/L o que não era esperado, uma vez que foi adicionado 1 mg/L destes elementos no lixiviado. Este fato pode se justificar pela heterogeneidade da amostra e também por uma possível reação química na qual estes elementos possam estar adsorvidos ou precipitados com algum outro elemento presente no lixiviado.

6.1.4 ENSAIO DE COLUNA EC4

Findado o ensaio EC-3, foi realizado o ensaio de coluna EC-4 onde se testou a proporção de 5% de carvão ativado em volume, base seca. Foram coletadas 19 amostras de percolado para quantificação dos metais e estas amostras foram analisadas no ICP. Analogamente ao ensaio EC-3, devido à alta velocidade de percolação inicial, iniciava-se às 9h e encerrava-se às 21h sendo a coleta feita na sexta hora (15h). Mas como o ensaio também começou a apresentar uma baixa permeabilidade no sistema e conseqüentemente uma demora na coleta das amostras diárias, nos últimos dias de ensaio ele não era finalizado à noite, ou seja, a percolação se deu ininterruptamente. Ao fato da baixa percolação atribuiu-se, assim como no ensaio EC-3, à colmatação da camada inicial do corpo de prova (camada mais próxima à base, entrada do lixiviado).

A Figura 23 mostra os valores medidos para o coeficiente de permeabilidade ao longo do ensaio, nela pode-se notar a gradativa diminuição do seu valor. Nesta figura também nota-se que os valores iniciais oscilam muito e apresentam certa descontinuidade com relação aos valores medidos mais próximos ao término do ensaio.

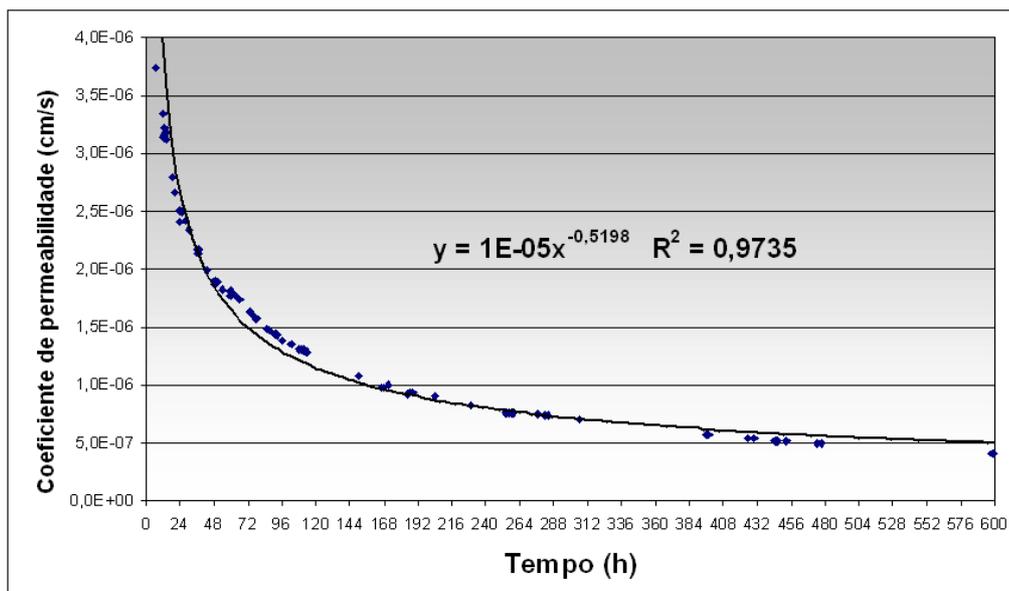


Figura 23: Coeficiente de permeabilidade medido no ensaio EC-4

Na Figura 24 foi plotado o gráfico referente ao volume percolado com relação ao tempo de ensaio. Nela também nota-se claramente a interrupção do fluxo, pois, apresenta valores constantes para alguns volumes ao longo do tempo.

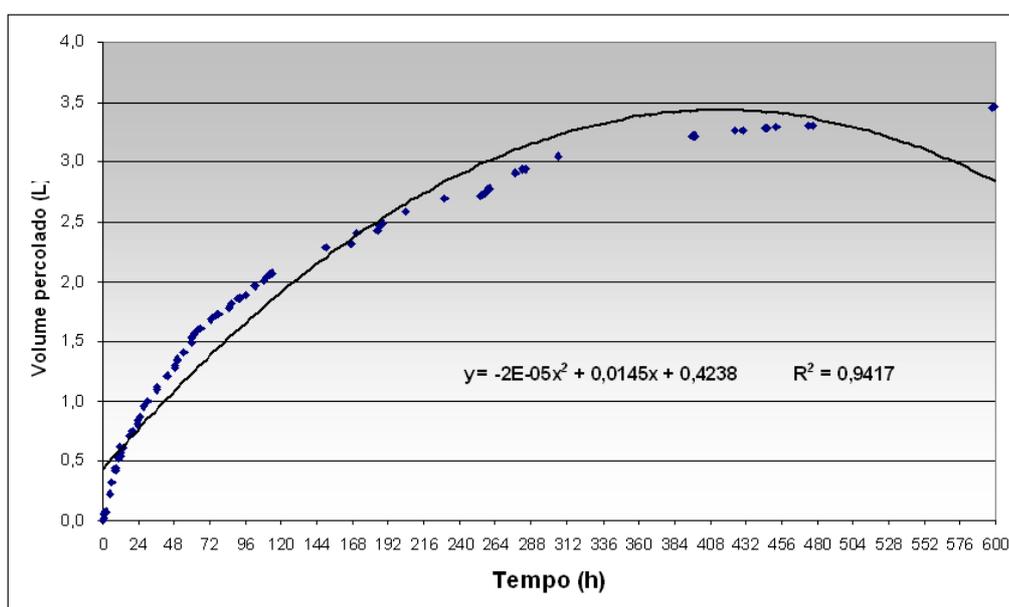


Figura 24: Volume percolado no ensaio EC-4

Na Figura 25 indicam-se os resultados para os metais Cádmio, Cromo e Chumbo e na Figura 26 os demais metais, Ferro e Zinco. Esta separação se deu para melhor visualizar os

dados coletados de Cd, Cr e Pb, devido aos valores elevados das concentrações de ferro e zinco. Nestas duas figuras nota-se, com exceção do cromo, um pico referente às primeiras amostras nos metais estudados, no qual o zinco apresentou maior valor. Este fato a princípio atribui-se a dois possíveis fatores: à digestão da amostra; ou uma provável contaminação por estes metais em algum ponto entre a amostragem e a digestão.

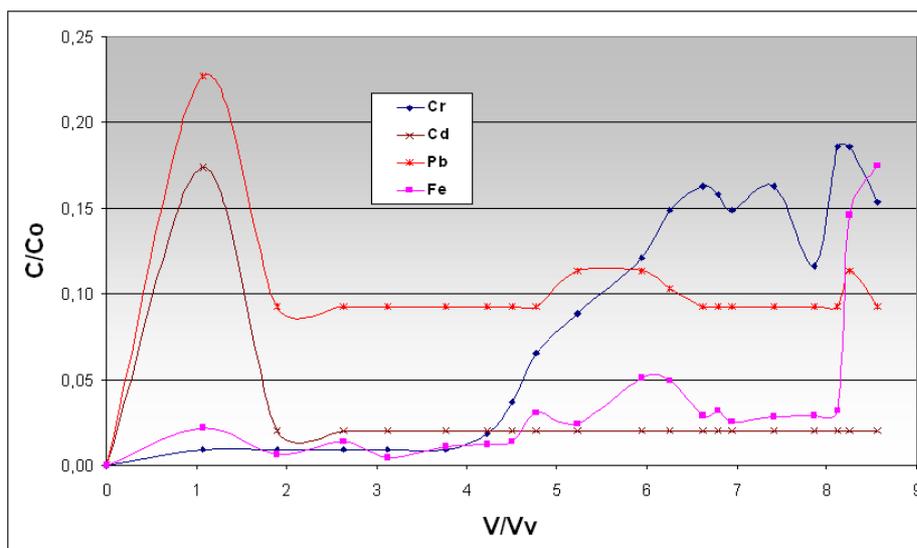


Figura 25: Análise dos metais Cd, Cr, Pb e Fe no percolado do ensaio EC-4

Nestas curvas, exceto pela primeira amostra coletada, as concentrações são crescentes e apresentam-se estáveis, exceto para o zinco, que apresenta uma redução gradual da concentração com a percolação. Após um intervalo inicial, os valores correspondentes às concentrações de saída do ferro e do cromo crescem, não apresentando estabilização para o volume final ensaiado.

É interessante notar que o aumento da concentração observado para o ferro e para o cromo corresponde à expectativa de resultados. Uma tendência de estabilização deve ser observada, então, quando os valores de concentração de saída se igualar aos valores de concentração de entrada.

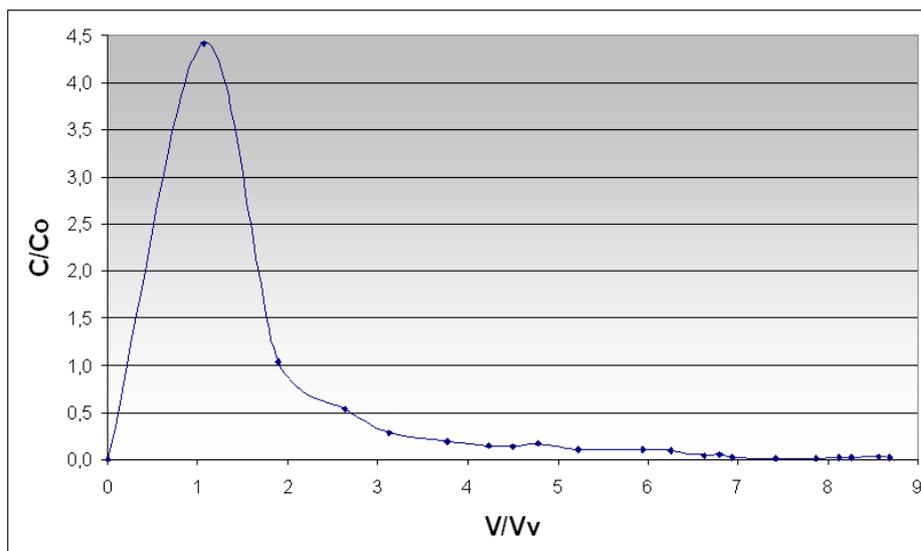


Figura 26: Análise do Zn no percolado do ensaio EC-4

O fato de se obter valores iniciais altos e após, estes valores diminuïrem, provavelmente possa ser atribuído ao coeficiente de permeabilidade variável que foi decrescente ao longo do tempo. Este fato ratifica o conceito de que a adsorção é facilitada quando se tem um tempo maior de contato entre adsorvente e adsorbato. Assim, as primeiras amostras, por possuírem um k maior, teriam menor tempo de contato com as partículas sólidas do corpo de prova, tendo valores de adsorção menores. Ainda assim não se descarta a possibilidade de contaminação da amostra nem um possível erro na digestão de tais metais. Uma vez que este procedimento está sujeito a tais interferências.

Na Figura 27 é apresentado o comparativo entre os valores do coeficiente de permeabilidade dos ensaios EC-3 e EC-4. Nela nota-se que os valores dos coeficientes de permeabilidade nos ensaios têm uma queda em torno de uma unidade de grandeza.

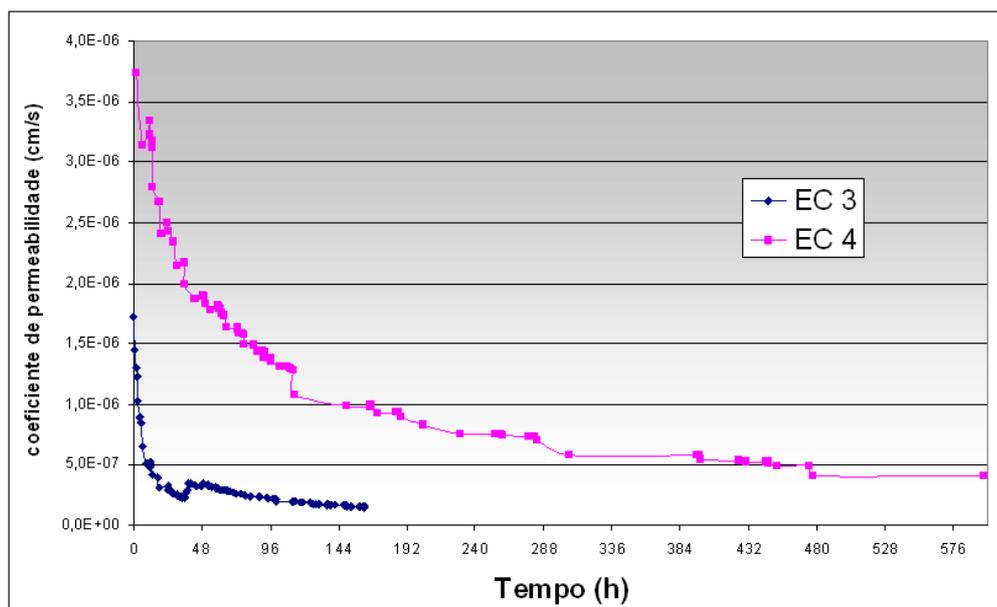


Figura 27: Comparativo entre os valores dos coeficientes de permeabilidade nos ensaios EC-3 e EC-4

Ainda com relação a ensaio EC4, o volume percolado pelo corpo de prova de arenito foi pouco mais de 4.000 mL. Assim, podem-se extrapolar estes dados para uma hipótese real, podendo-se tentar estimar o volume total tratado comparando o volume do corpo de prova com o volume dos reatores da barreira reativa. Assim, num corpo de prova com volume de 785 cm³ pode-se percolar um volume de 4.000 cm³ com as taxas de metais abaixo das recomendadas pela legislação atual, numa barreira reativa com as dimensões do projeto piloto (175.000 cm³ cada gabião) poder-se-ia tratar um volume da ordem de 2.700.000 cm³, ou seja, 2,7 m³ para uma configuração de três reatores. Vale lembrar que tal volume trata-se de uma estimativa e que sua grandeza escalar pode variar, uma vez que o ensaio foi interrompido e que se poderia percolar um volume ainda maior de lixiviado. Outro ponto importante a salientar é que nos ensaios de coluna a pressão no lixiviado imposta pelo permeâmetro (50 kPa) faz com que se tenha um fluxo ascendente e constante, o que não se configura na hipótese real.

Devido à redução do valor do coeficiente de permeabilidade, se optou por fazer um ensaio de coluna no qual não seria percolado lixiviado, mas sim, uma solução com base em água deionizada contendo os metais em estudo.

6.1.5 ENSAIO DE COLUNA EC5

Devido ao fato de que a literatura atual confecciona as curvas características de transporte com base em estudos que percolaram através dos corpos de prova, soluções de sais contendo metais. Pois, este procedimento garante um coeficiente de permeabilidade constante e por sua vez garante uma velocidade uniforme de fluxo o que em nenhum momento facilita ou dificulta a adsorção, fazendo com que se tenha uma adsorção uniforme e constante, o que não se verificou nos ensaios de permeabilidade aqui realizados. Nesta ótica, optou-se por realizar um ensaio de coluna denominado EC5 percolando água deionizada contendo metais, em concentrações conhecidas, através do corpo de prova para que se possa fazer um paralelo entre os estudos da literatura atual com este, analisando as diferenças entre eles.

Este ensaio percolou a solução à base de água deionizada, por um corpo de prova com a mistura de solo residual de arenito com 5% de carvão ativado em volume, base seca. Neste ensaio previa-se que os valores medidos para o coeficiente de permeabilidade seriam a princípio constantes. Este fato não se caracterizou e o ensaio EC5 apresentou valores crescentes para o coeficiente de permeabilidade. A Figura 28 mostra o gráfico correspondente ao coeficiente de permeabilidade medido no ensaio EC5.

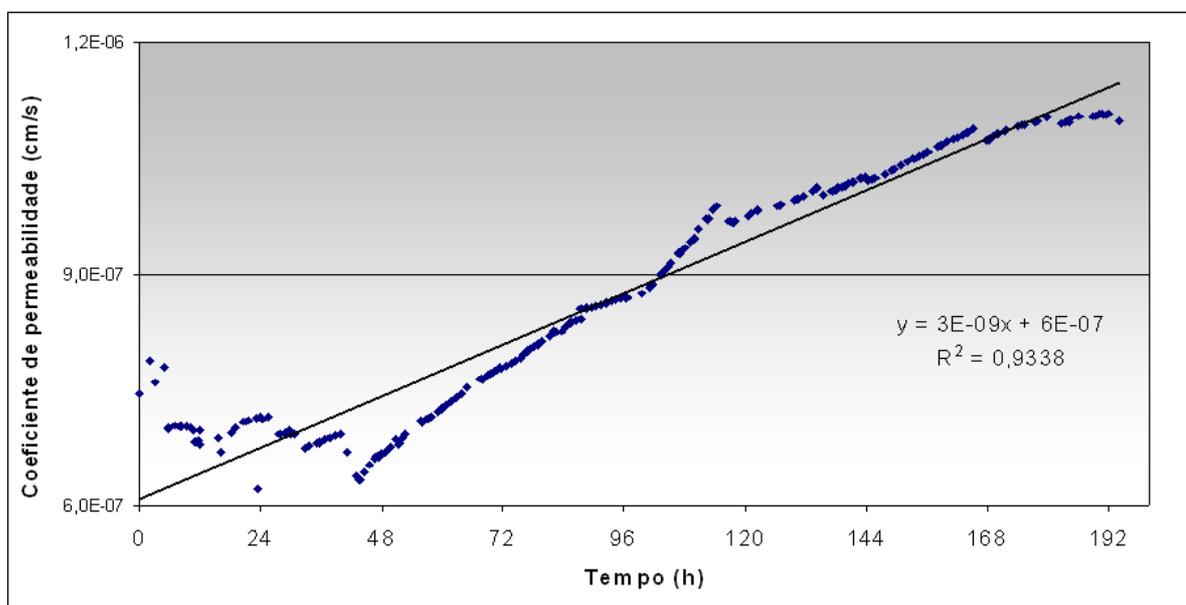


Figura 28: Coeficiente de permeabilidade medido no ensaio EC-5

Na Figura 29 é plotado o gráfico do volume percolado para o ensaio EC5. Nela nota-se que foi percolado um volume em torno de 30L devido ao fato do ensaio ter utilizado uma solução de metais e não lixiviado como líquido percolante.

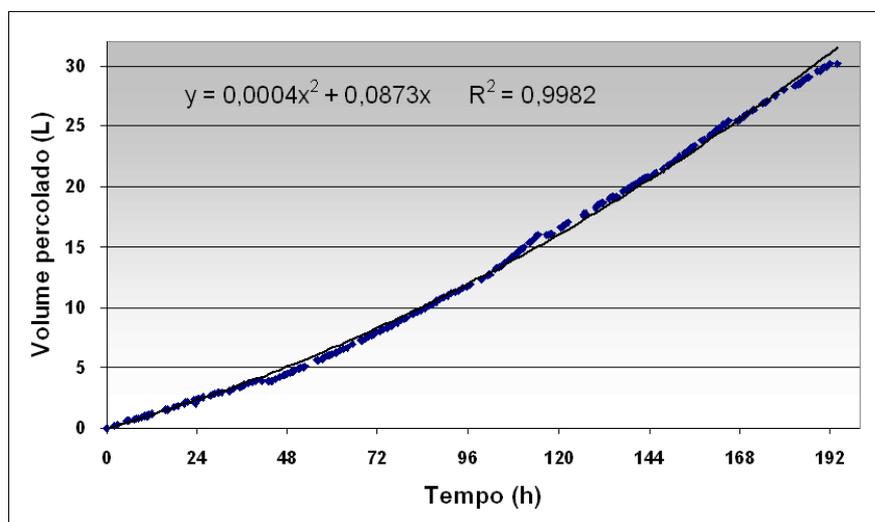


Figura 29: Volume percolado no ensaio EC-5

Na Figura 30 é plotada a curva característica de transporte para os metais em estudo, nela nota-se que os valores de zinco e cádmio apresentam um acréscimo nas concentrações do percolado. Para estes metais as concentrações medidas superam as observadas no início do ensaio, ou seja, as concentrações no percolado superam as concentrações iniciais para estes dois metais, sendo a relação entre a concentração inicial e a final maior do que 1.

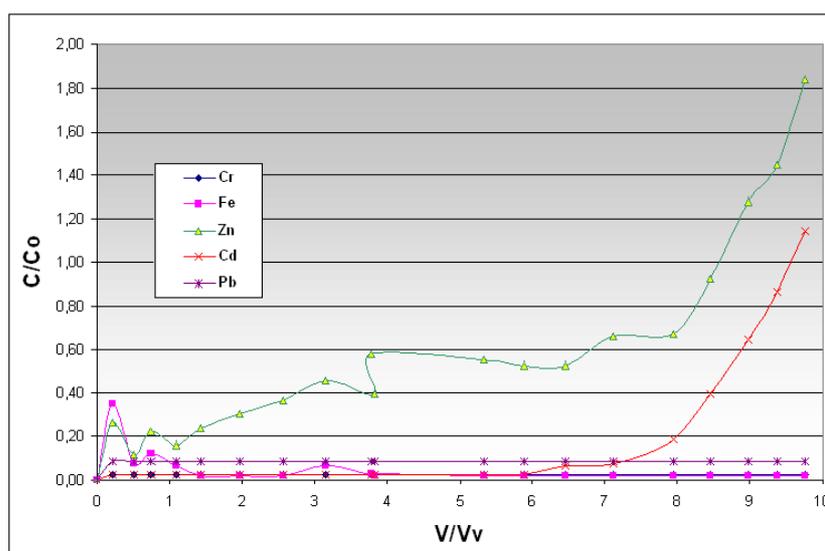


Figura 30: Curva característica de transporte no ensaio EC-5

A este fato pode-se atribuir a dessorção destes metais das partículas de solo à medida que os sítios vão sendo ocupados pelos outros metais da solução, isto é, à medida que se percola a solução, os metais preenchem gradativamente os sítios de maneira uniforme. Após estarem todos preenchidos, os metais com maior afinidade com as partículas de solo e carvão têm preferência. Deslocando os metais presentes nestes sítios, ocasionando a dessorção dos metais com menor afinidade, neste caso, supostamente o cádmio e o zinco. Para ratificar esta hipótese, sugere-se a percolação de cada metal separadamente, obtendo-se a curva característica de cada metal, e assim, acabando-se ou não, com a hipótese de seletividade.

6.1.6 COLMATAÇÃO

Devido à colmatação no ensaio de coluna os valores medidos para k variaram, interferindo na modelagem da curva característica de transporte e na adsorção. Pois, devido à diminuição do valor de k , o tempo de adsorção passou a ser maior ao longo do ensaio, potencializando a adsorção dos metais às partículas de solo e carvão ativado. Inicialmente atribuiu-se este fato às pedras porosas, mas estas, embora impregnadas com a parte sólida do lixiviado, ainda apresentavam uma elevada permeabilidade. Na Figura 31 é apresentada a fotografia de uma pedra porosa nova.



Figura 31: Pedra porosa antes da passagem do lixiviado

Na Figura 32 é apresentada a pedra porosa correspondente à entrada de lixiviado (antes de passar pelo CP). Nestas figuras nota-se a diferença na coloração, caracterizando que a pedra que recebe o lixiviado fica impregnada com o material presente no mesmo.

Descartada a hipótese da colmatagem das pedras porosas, optou-se pela retirada dos filtros compreendidos na interface entre as pedras porosas e o corpo de prova. Ao retirá-los observou-se um aumento na percolação, por consequência, um aumento no valor do coeficiente de permeabilidade, resultando no aumento da velocidade de percolação e no aumento das concentrações dos metais no percolado retirado imediatamente à retirada dos filtros (Figura 22). Mas, ao longo do ensaio, esse valor foi decaindo e tornou-se novamente muito baixo depois de transcorridos aproximadamente 750 mL, este fato foi atribuído à colmatagem dos poros da base do corpo de prova.



Figura 32: Pedra porosa depois da passagem do lixiviado

Na Figura 33 é apresentada a fotografia de um corpo de prova no qual foi percolado lixiviado. Nela nota-se que a parte inferior do CP mostra claramente a percolação do lixiviado, devido à coloração escura na sua base.

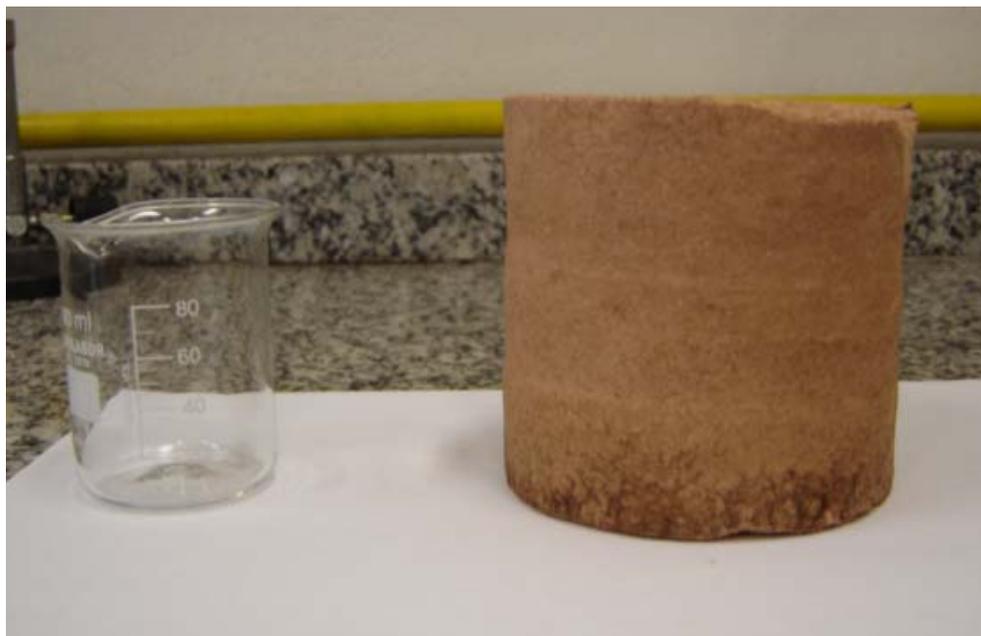


Figura 33: Corpo de prova após a passagem do lixiviado

Assim, para ratificar o motivo de tal colmatção, analisou-se a quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos presentes em uma amostra de 200 mL do lixiviado utilizado no ensaio de coluna EC4. Este lixiviado já possuía a adição de metais. A Tabela 18 mostra os valores desses exames comprovando a colmatção dos poros do corpo de prova pelos sólidos presentes no lixiviado.

Tabela 18: Resultado dos exames realizados com o lixiviado

Parâmetros	mg/L
Sólidos suspensos totais	98,8
Sólidos suspensos fixos	42,5
Sólidos suspensos voláteis	56,3
Sólidos dissolvidos totais	9.208
Sólidos dissolvidos fixos	6.755
Sólidos dissolvidos voláteis	2.453

A análise da colmatação permite avaliar a importância da velocidade de percolação na eficiência da barreira reativa. A consideração de um tratamento prévio para a remoção dos sólidos suspensos é, portanto, uma solução que permitirá alcançar um controle desejado sobre a velocidade de percolação. O tratamento prévio por filtros anaeróbios foi eficaz na remoção desse tipo de partícula do lixiviado, deixando para as barreiras a retirada das partículas dissolvidas. A velocidade de percolação é função do coeficiente de permeabilidade e do gradiente hidráulico. Considerando que o sistema de barreiras reativas proposto apresenta baixo gradiente hidráulico, a velocidade de percolação requerida poderá ser alcançada com um coeficiente de permeabilidade relativamente alto e superior ao proposto em laboratório. Dando maior flexibilidade para a seleção e compactação dos materiais empregados em campo.

6.1.7 AMOSTRAS DE SÓLIDOS DOS ENSAIOS EC3 E EC4

Para os ensaios EC3 e EC4 foram coletadas seis amostras de cada corpo de prova para a análise de metais presentes em cada uma das três camadas do CP (topo, meio e base). Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de Solos da UFRGS para realização do ensaio U.S. EPA 3050. As Tabelas 19 e 20 indicam os valores dessas seis amostras referentes ao ensaio EC3 e EC4, respectivamente.

Tabela 19: Resultado da análise U.S.EPA 3050 para o ensaio EC-3 – 10% Carvão ativado

Amostra	Fe	Zn	Pb	Cr	Cd
	----- mg/kg -----				
EC3 – A1	11.000	44	14	13	0,72
EC3 – A2	5.000	15	10	5	0,28
EC3 – B1	9.200	56	13	32	2,6
EC3 – B2	6.500	22	11	8	0,44
EC3 – C1	9.800	80	22	42	14
EC3 – C2	6.400	28	12	14	1,6

Tabela 20: Resultado da análise U.S.EPA 3050 para o ensaio EC-4 – 5% Carvão ativado

Amostra	Fe	Zn	Pb	Cr	Cd
	----- mg/kg -----				
EC4 – A1	13.000	38	21	13	< 0,2
EC4 – A2	9.400	21	13	8	< 0,2
EC4 – B1	13.000	29	20	13	< 0,2
EC4 – B2	10.000	21	21	11	< 0,2
EC4 – C1	13.000	31	20	18	< 0,2
EC4 – C2	9.400	24	14	13	< 0,2

Analisando os resultados, nota-se que a maioria dos metais presentes no ensaio EC3 foram adsorvidos na base do corpo de prova, enquanto que no ensaio EC4 houve uma adsorção uniforme ao longo de todo o corpo de prova.

Com relação à dimensão das partículas, os metais apresentaram-se em maiores valores nas porções que passam na peneira 0,063 mm² (dimensão de malha que divide a granulometria de solos em areia fina e silte), ratificando a literatura que afirma que a adsorção se dá em maior quantidade nas partículas finas.

6.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO

Os ensaios de equilíbrio testaram o solo puro e as misturas desse solo com 1%, 5% ou 10% de carvão ativado em volume, base seca. Estes ensaios foram divididos em dois grupos devido à diferença de lixiviado utilizado na determinação do K_d; embora diferentes, estes lixiviados apresentavam os valores dos metais estudados muito próximos. Assim, os ensaios EE1, EE7, EE8, EE11 e EE12 foram realizados com o mesmo lixiviado utilizado no EC4 e os ensaios EE2, EE3, EE9, EE10, EE4, EE5 e EE6 foram realizados com outro lixiviado que também foi retirado após o tratamento com um filtro anaeróbio e também adicionado 1 mg/L dos metais estudados.

6.2.1 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EE1, EE2 E EE3 (SOLO PURO)

Os ensaios de equilíbrio EE1, EE2 e EE3, foram realizados com solo puro como adsorvente e lixiviado como adsorbato. Nestes ensaios foram medidas as quantidades iniciais dos metais constantes no lixiviado e a quantidade de metais após a realização do ensaio, com isso mediu-se o coeficiente de distribuição para cada metal em cada ensaio.

A Tabela 21 mostra estas quantidades bem como os respectivos coeficientes de distribuição (Figuras 34 a 39) para os ensaios EE1, EE2 e EE3 que testaram os diferentes tempos de agitação com o solo puro.

Tabela 21: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo puro

Ensaio	Parâmetros	Cr	Fe	Zn	Cd	Pb
EE1 (t=12h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,90	9,67	0,79	0,81	0,93
	Conc. Final (mg/L)	1,42	4,57	0,28	0,34	0,28
	Kd (L/kg)	2,51	5,27	6,41	5,80	6,95
EE2 (t=24h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,33	8,88	0,58	0,60	0,99
	Conc. Final (mg/L)	0,94	2,77	0,12	0,14	0,23
	Kd (L/kg)	2,91	6,88	7,93	7,67	7,64
EE3 (t=48h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,33	8,17	1,56	0,88	0,96
	Conc. Final (mg/L)	0,35	1,75	0,15	0,24	0,10
	Kd (L/kg)	7,37	7,85	9,06	7,31	8,99

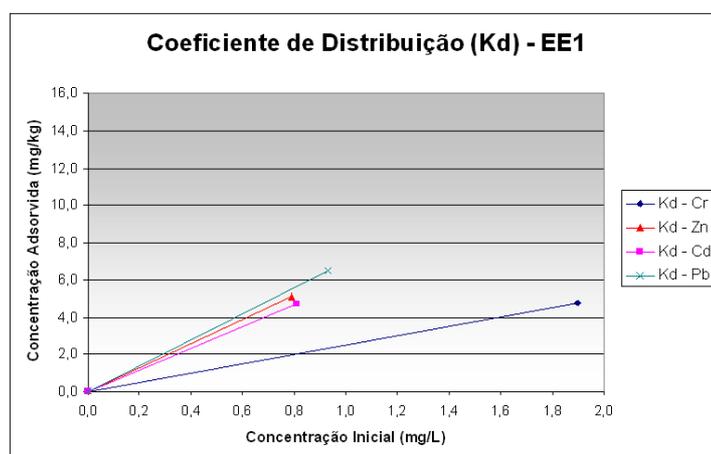


Figura 34: Coeficiente de distribuição no ensaio EE1 sem o ferro

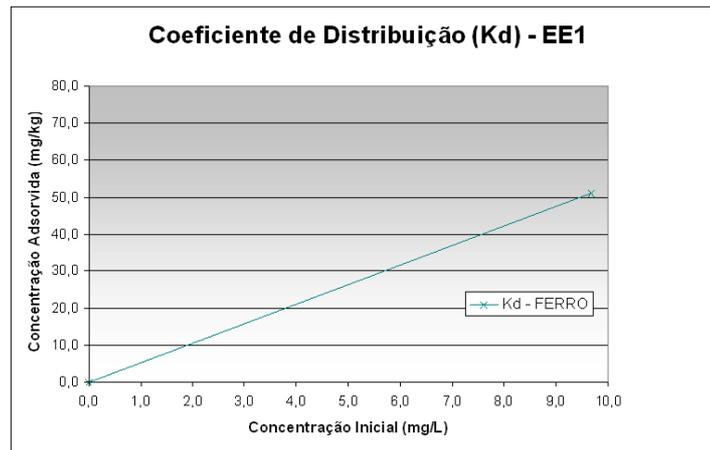


Figura 35: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE1

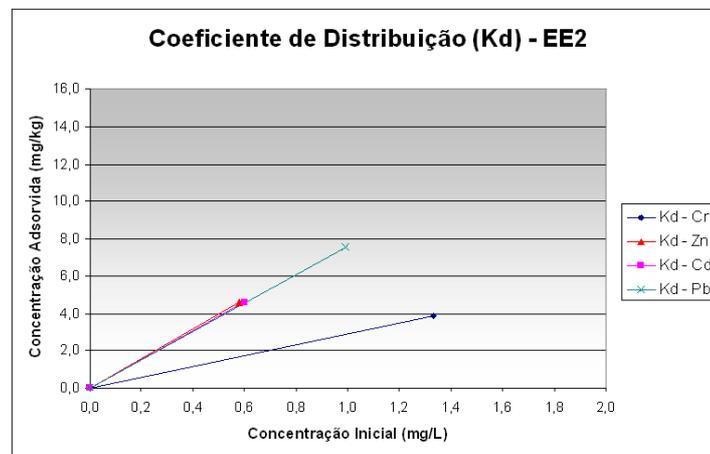


Figura 36: Coeficiente de distribuição no ensaio EE2 sem o ferro

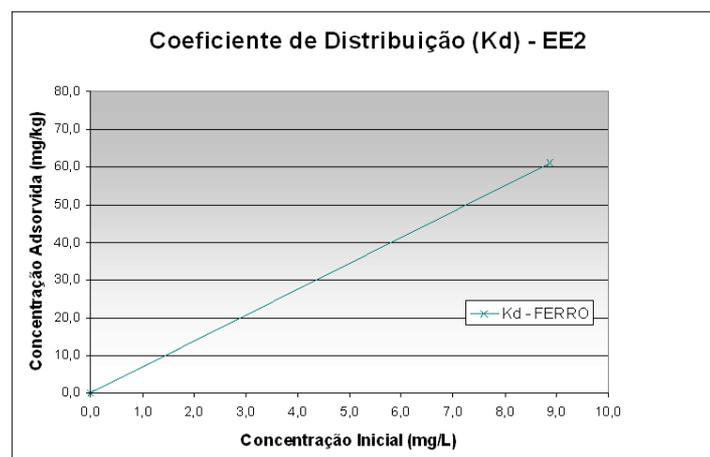


Figura 37: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE2

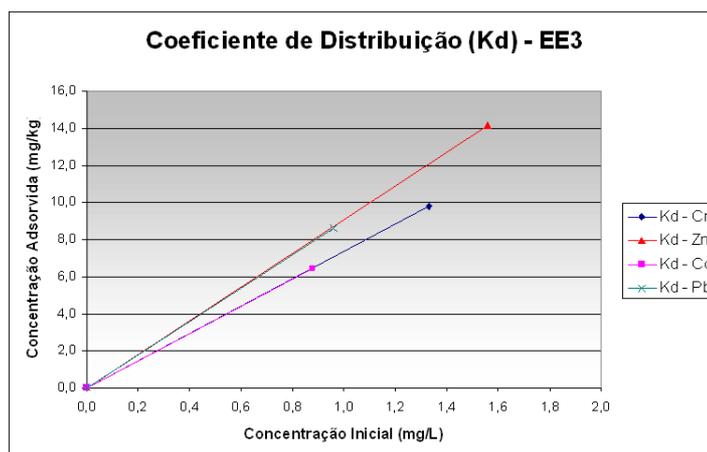


Figura 38: Coeficiente de distribuição no ensaio EE3 sem o ferro

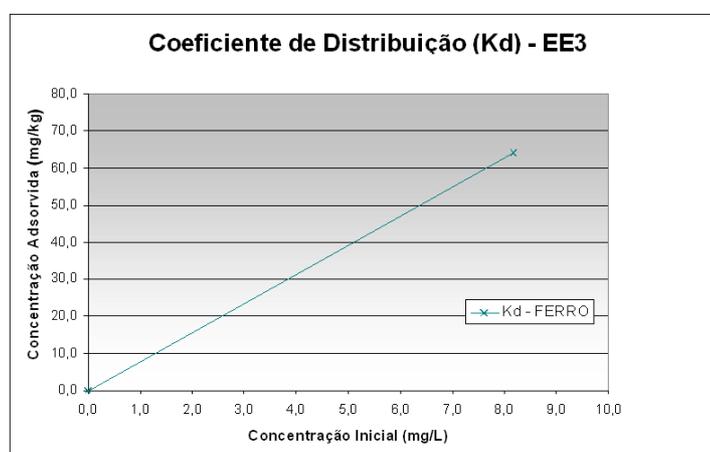


Figura 39: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE3

6.2.2 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EE4, EE5 E EE6 (SOLO COM 1% DE CARVÃO ATIVADO)

Os ensaios de equilíbrio EE4, EE5 e EE6, foram realizados com o solo residual de arenito misturado com 1% de carvão ativado em volume, base seca, como adsorvente e lixiviado como adsorbato. Nestes ensaios, como nos anteriores, foram medidas as quantidades iniciais dos metais constantes no lixiviado; a quantidade de metais após a realização do ensaio e o coeficiente de distribuição para cada metal. A Tabela 22 mostra estas quantidades bem como os respectivos coeficientes de distribuição (Figuras 40 a 45) para os ensaios EE4, EE5 e EE6 que testaram os diferentes tempos de agitação com a mistura de solo e carvão ativado.

Tabela 22: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio com solo com 1% de carvão ativado

Ensaio	Parâmetros	Cr	Fe	Zn	Cd	Pb
EE4 (t=12h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,60	7,50	1,90	1,10	1,10
	Conc. Final (mg/L)	0,69	5,43	0,70	0,52	0,43
	Kd (L/kg)	5,71	2,76	6,30	5,24	6,12
EE5 (t=24h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,80	9,00	1,80	1,50	1,20
	Conc. Final (mg/L)	0,95	4,75	0,81	0,66	0,48
	Kd (L/kg)	4,75	4,72	5,50	5,60	6,00
EE6 (t=48h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,80	8,50	1,80	1,10	1,10
	Conc. Final (mg/L)	0,72	3,07	0,44	0,39	0,23
	Kd (L/kg)	6,00	6,39	7,56	6,48	7,94

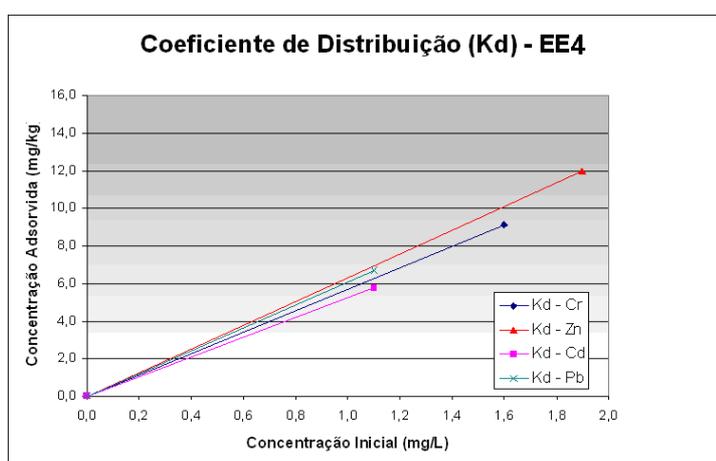


Figura 40: Coeficiente de distribuição no ensaio EE4 sem o ferro

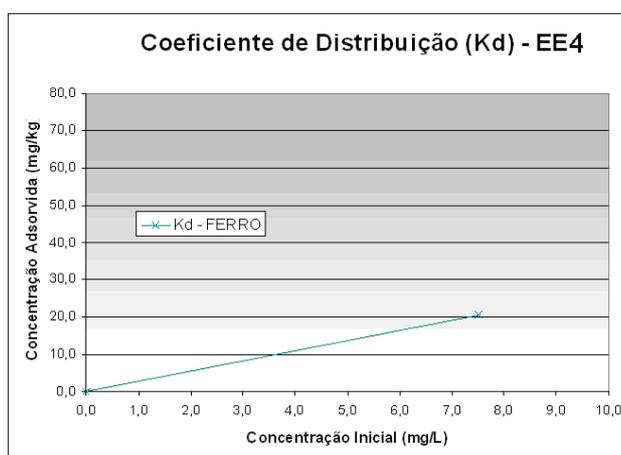


Figura 41: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE4

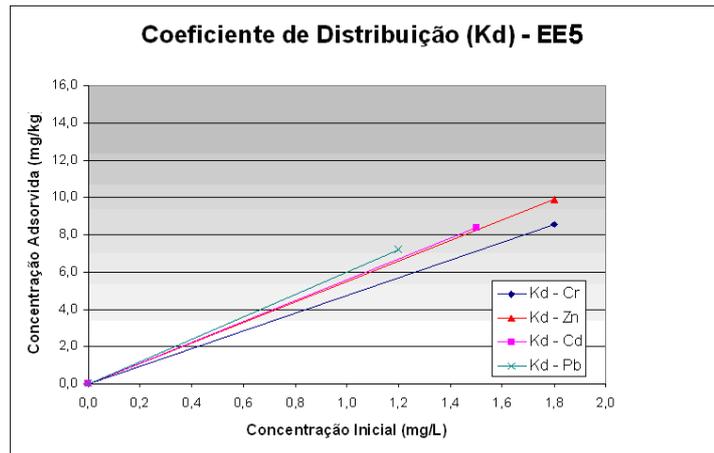


Figura 42: Coeficiente de distribuição no ensaio EE5 sem o ferro

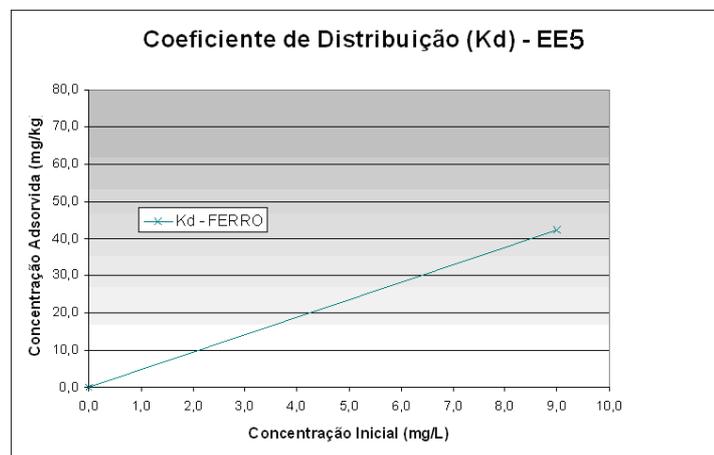


Figura 43: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE5

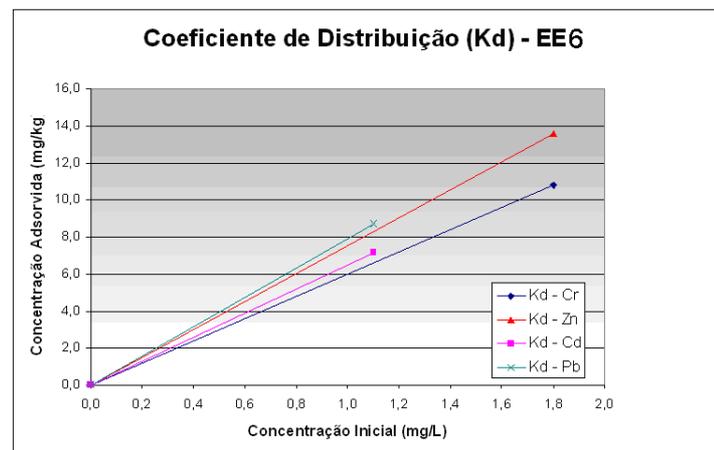


Figura 44: Coeficiente de distribuição no ensaio EE6 sem o ferro

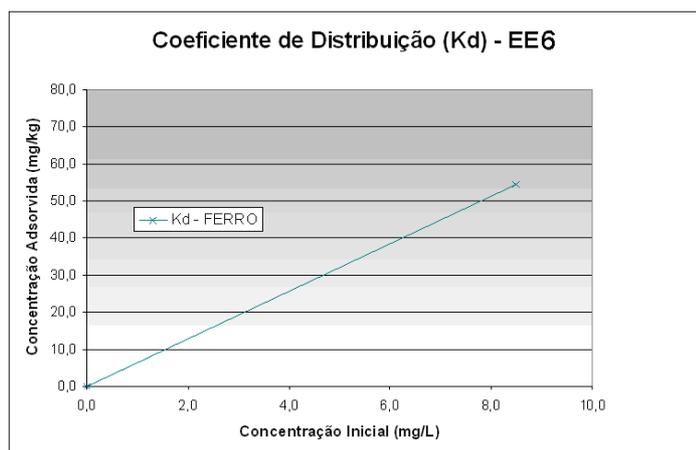


Figura 45: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE6

6.2.3 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EE7, EE8 E EE9 (SOLO COM 5% DE CARVÃO ATIVADO)

Os ensaios de equilíbrio EE7, EE8 e EE9, foram realizados com o solo residual de arenito misturado com 5% de carvão ativado em volume, base seca, como adsorvente e lixiviado como adsorbato. Nestes ensaios, como nos anteriores, foram medidas as quantidades iniciais dos metais constantes no lixiviado, a quantidade de metais após a realização do ensaio e o coeficiente de distribuição para cada metal. A Tabela 23 mostra estas quantidades bem como os respectivos coeficientes de distribuição (Figuras 46 a 51) para os ensaios EE7, EE8 e EE9 que testaram os diferentes tempos de agitação com a mistura de solo e carvão ativado.

Tabela 23: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo com 5% de carvão ativado

Ensaio	Parâmetros	Cr	Fe	Zn	Cd	Pb
EE7 (t=12h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,32	9,44	0,44	0,48	0,77
	Conc. Final (mg/L)	0,95	4,30	0,13	0,16	0,18
	Kd (L/kg)	2,83	5,45	6,97	6,74	7,71
EE8 (t=24h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,42	8,86	0,69	0,53	0,97
	Conc. Final (mg/L)	0,71	1,42	0,07	0,18	0,11
	Kd (L/kg)	5,00	8,40	9,03	6,54	8,90
EE9 (t=48h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,12	7,38	1,47	0,82	0,88
	Conc. Final (mg/L)	0,32	1,39	0,10	0,18	0,09
	Kd (L/kg)	7,11	8,11	9,32	7,76	8,89

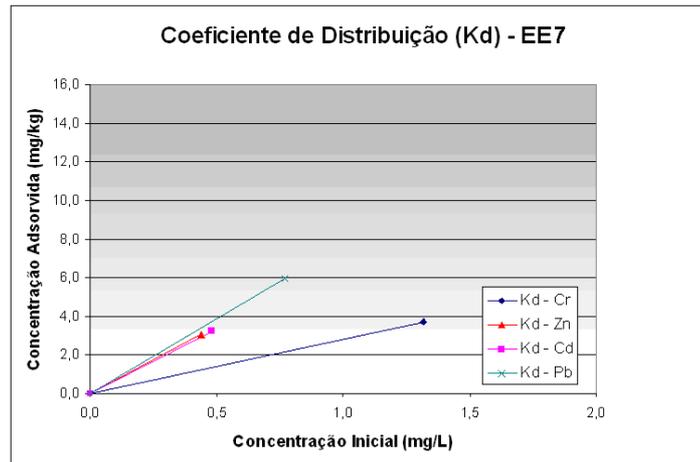


Figura 46: Coeficiente de distribuição no ensaio EE7 sem o ferro

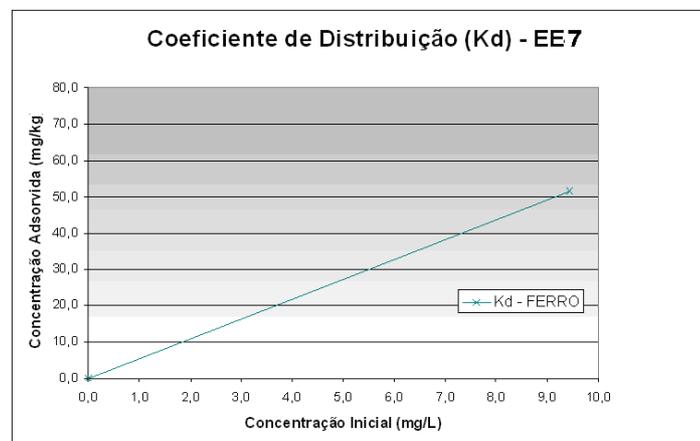


Figura 47: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE7

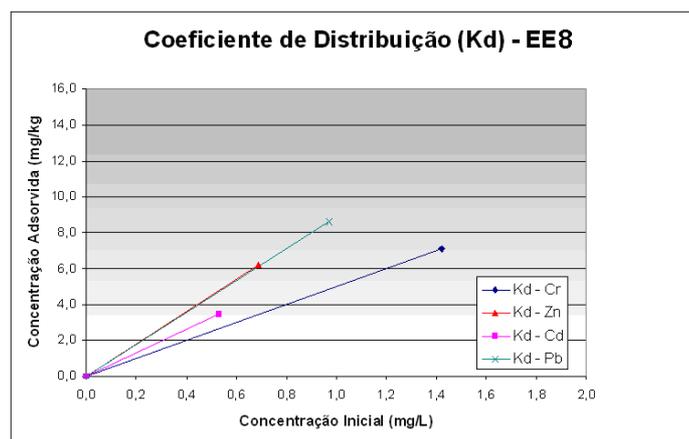


Figura 48: Coeficiente de distribuição no ensaio EE8 sem o ferro

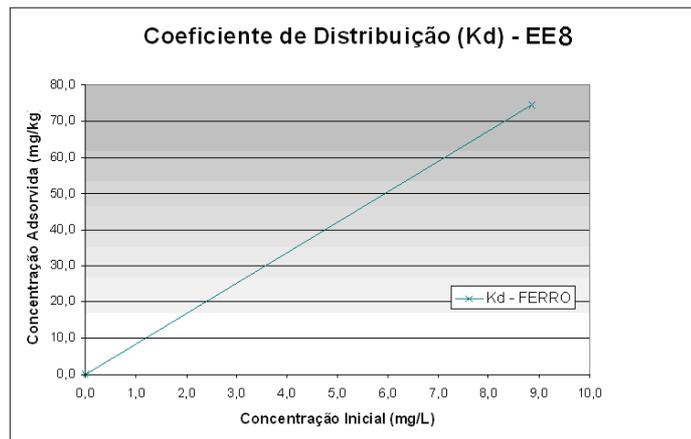


Figura 49: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE8

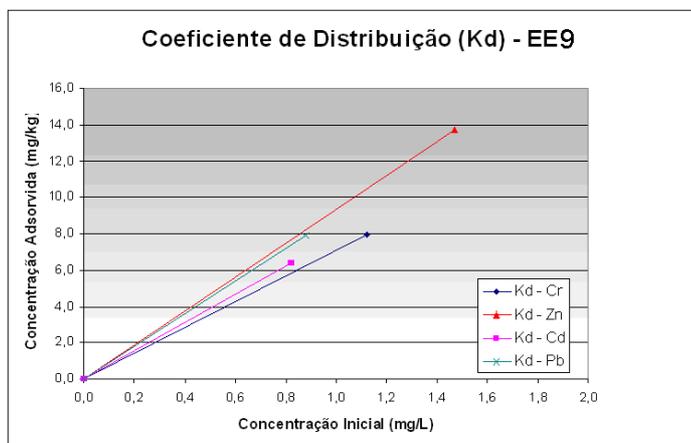


Figura 50: Coeficiente de distribuição no ensaio EE9 sem o ferro

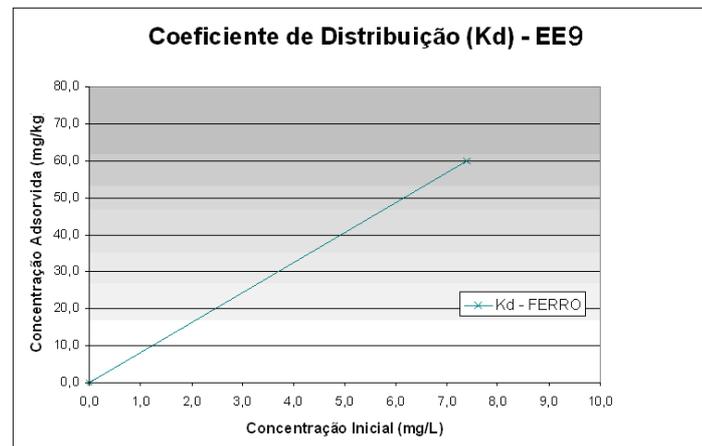


Figura 51: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE9

6.2.4 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EE10, EE11 E EE12 (SOLO COM 10% DE CARVÃO ATIVADO)

Os ensaios de equilíbrio EE10, EE11 e EE12, foram realizados com o solo residual de arenito misturado com 10% de carvão ativado em volume, base seca, como adsorvente e lixiviado como adsorbato. Nestes ensaios, como nos anteriores, foram medidas as quantidades iniciais dos metais constantes no lixiviado; a quantidade de metais após a realização do ensaio e os coeficientes de distribuição (Figuras 52 a 57) para cada metal. A Tabela 24 mostra estas quantidades bem como o respectivo coeficiente de distribuição para os ensaios EE10, EE11 e EE12 que testaram os diferentes tempos de agitação com a mistura de solo misturado com 10% de carvão ativado.

Tabela 24: Coeficiente de distribuição e concentração dos metais nos ensaios de equilíbrio de solo com 10% de carvão ativado

Ensaio	Parâmetros	Cr	Fe	Zn	Cd	Pb
EE10 (t=12h)	Conc. Inicial (mg/L)	0,80	8,11	1,05	0,64	0,87
	Conc. Final (mg/L)	0,28	2,53	0,13	0,16	0,10
	Kd (L/kg)	6,46	6,88	8,76	7,45	8,85
EE11 (t=24h)	Conc. Inicial (mg/L)	0,92	7,97	1,12	0,66	0,92
	Conc. Final (mg/L)	0,28	1,92	0,09	0,14	0,09
	Kd (L/kg)	6,99	7,59	9,20	7,83	9,02
EE12 (t=48h)	Conc. Inicial (mg/L)	1,13	7,62	1,42	0,81	0,88
	Conc. Final (mg/L)	0,32	1,38	0,10	0,15	0,09
	Kd (L/kg)	7,20	8,18	9,30	8,11	8,98

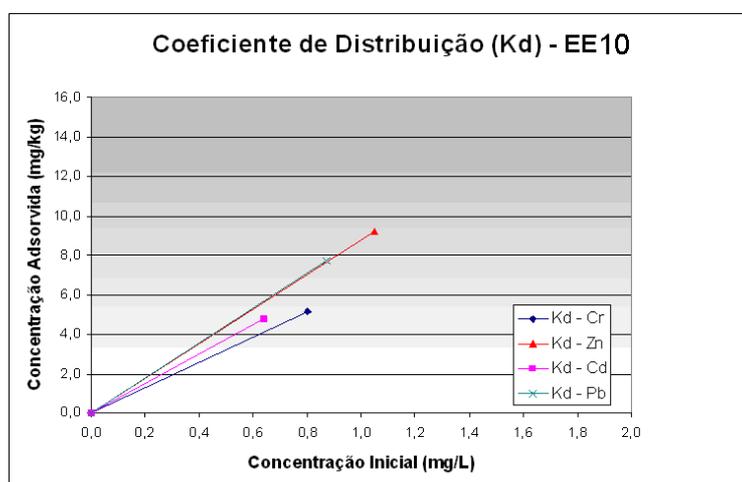


Figura 52: Coeficiente de distribuição no ensaio EE10 sem o ferro

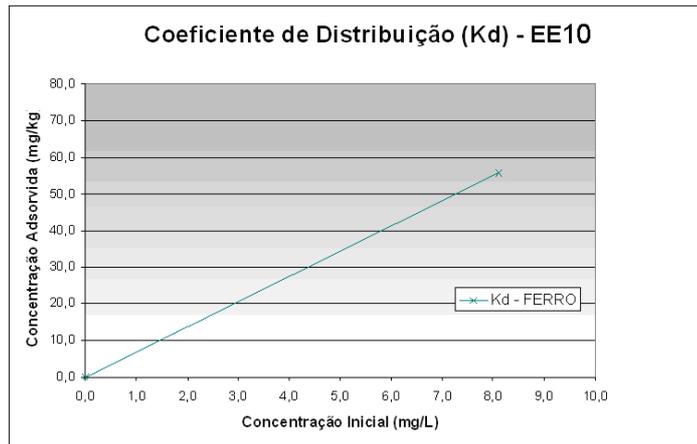


Figura 53: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE10

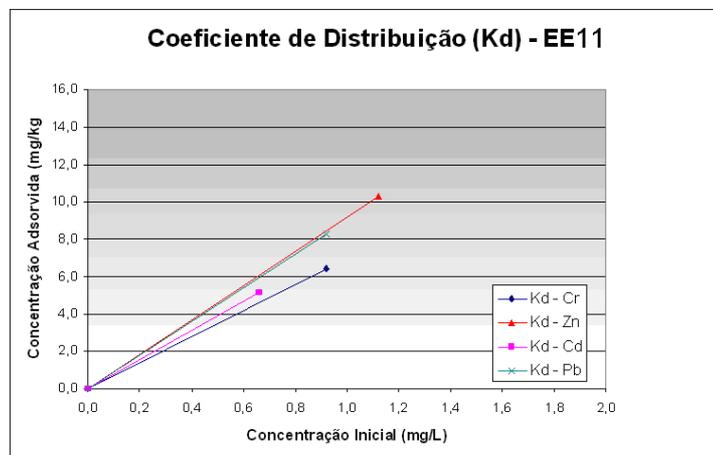


Figura 54: Coeficiente de distribuição no ensaio EE11 sem o ferro

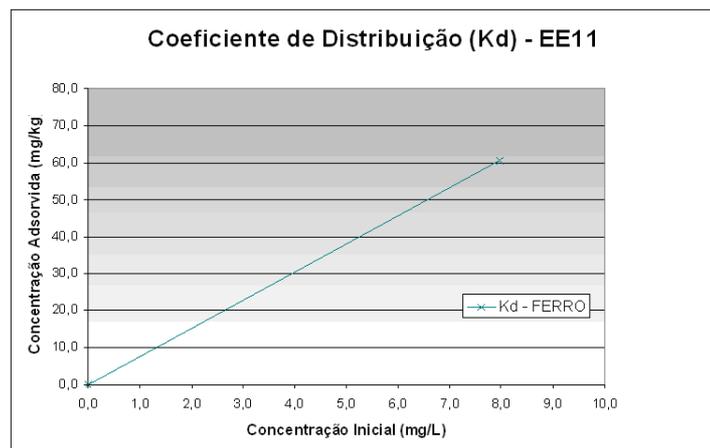


Figura 55: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE11

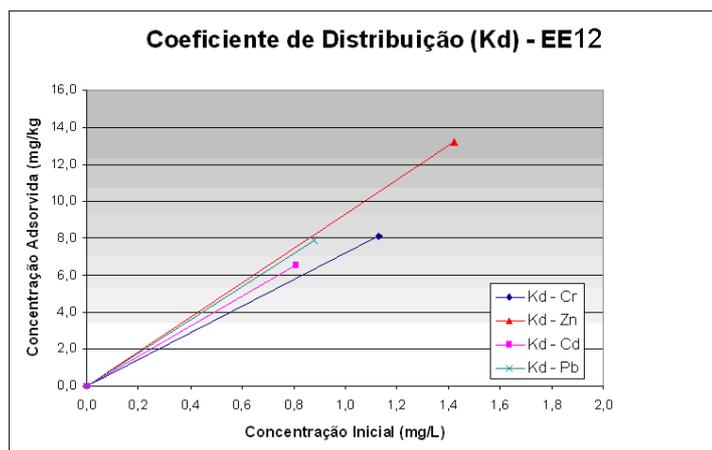


Figura 56: Coeficiente de distribuição no ensaio EE12 sem o ferro

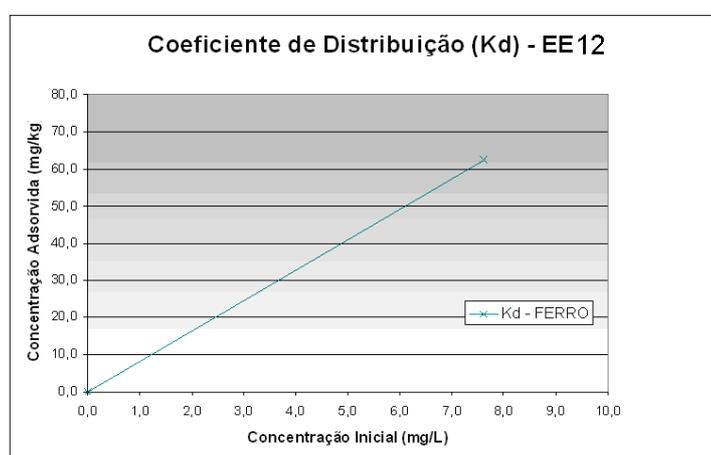


Figura 57: Coeficiente de distribuição do ferro no ensaio EE12

Para todos os ensaios, com relação ao tempo de agitação, nota-se que os valores para a adsorção tiveram um aumento à medida que se proporciona um maior tempo de contato entre adsorvente e adsorbato.

Os valores de Kd determinados para o metal cromo foram os que mais variaram entre os tempos de agitação estudados para o solo puro.

Outra análise que pode ser feita com este conjunto de ensaios é que na medida em que os Kd do cromo (exceto EE3) foram sempre menores que para os outros metais, esses últimos têm maior facilidade de serem adsorvidos pelo solo estudado, diferentemente do cromo que não é tão bem adsorvido pelas partículas do solo nestas condições.

Os resultados de Kd para os ensaios com 24h de agitação não seguiram o comportamento observado com a comparação de $t=12h$ e $48h$. Por outro lado, com base nos estudos feitos e no modo como os ensaios foram conduzidos, esta característica não se deve

ao pH, pois tal parâmetro manteve-se idêntico em todos os ensaios (média de 8,7 para o pH inicial e 9,3 para o pH final, isto é, após o tempo de agitação). Outro fator que poderia influenciar na adsorção seria a temperatura, mas esta manteve-se constante a 25 °C em todos os ensaios. A repetição dos ensaios com $t=24h$ é uma sugestão para futuros trabalhos. De qualquer maneira, é confirmado que o aumento de tempo de agitação aumentou a adsorção dos metais.

Ao se analisar o conjunto de ensaios da mistura de solo com 10% de carvão ativado nota-se que os valores do K_d para os metais estudados não apresentaram variações expressivas entre os ensaios de equilíbrio com diferentes tempos de agitação. Conclui-se que para esta mistura o tempo de 12h é satisfatório para se atingir o equilíbrio.

Os ensaios de equilíbrio mostraram que a mistura de solo residual de arenito com 10% de carvão ativado, em volume, base seca, é a mais indicada para a adsorção dos metais estudados.

6.3 ENSAIO DE CAMPO (PROJETO PILOTO)

Os resultados dos ensaios de campo são apresentados nas tabelas que seguem, estes resultados correspondem aos três ensaios efetuados (EP1, EP2 e EP3). Nestes ensaios, a amostra 1 compreende o lixiviado colocado no início da barreira, ou seja, o lixiviado que ainda não passou pelo primeiro reator. As amostras 2, 3 e 4 compreendem o lixiviado à medida que se desloca pelo sentido de fluxo, sendo a amostra 4 o lixiviado que passou pelos três reatores e foi completamente tratado. Nos três ensaios os reatores são os mesmos, ou seja, a parte reativa (solo misturado com 10% de carvão ativado) não foi trocada, apenas o lixiviado foi percolado através dos seus interiores.

6.3.1 ENSAIO PILOTO (EP1)

No ensaio EP1 percolou-se um volume aproximado de 200 L de lixiviado pelo interior dos reatores da barreira reativa. A Tabela 25 apresenta os resultados encontrados para as amostras líquidas do ensaio EP1.

Tabela 25: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP1

Amostra	Cd	Cr	Fe	Pb	Zn
	----- mg/L -----				
1 Co (antes do R1)	ND ^(*)	1,17	27,54	ND ^(*)	0,21
2 (após o R1)	ND ^(*)	1,03	22,42	ND ^(*)	0,22
3 (após o R2)	ND ^(*)	0,95	18,70	ND ^(*)	0,23
4 (após o R3)	ND ^(*)	0,85	18,45	ND ^(*)	0,31

(*) ND=Não Detectado

O cromo teve uma diminuição em torno de 27% e o ferro em torno de 33%. Já os valores do zinco apresentaram um gradativo aumento (47%) comparando-se a amostra 1 com a amostra 4, contrariando as expectativas, o que sugere que se façam novos ensaios.

6.3.2 ENSAIO PILOTO (EP2)

No ensaio EP2 percolou-se 150 L de lixiviado proveniente de filtros anaeróbios. Analogamente ao ensaio anterior, as amostras líquidas foram encaminhadas ao Laboratório de Geoquímica da UNISINOS. A Tabela 26 apresenta os valores medidos para as concentrações dos metais constantes no lixiviado percolado no ensaio. A numeração das amostras segue a mesma sistemática do ensaio EP1.

Tabela 26: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP2

Amostra	Cd	Cr	Fe	Pb	Zn
	----- mg/L -----				
1 Co (antes do R1)	ND ^(*)	0,45	12,02	ND ^(*)	0,21
2 (após o R1)	ND ^(*)	0,37	5,32	ND ^(*)	0,15
3 (após o R2)	ND ^(*)	0,37	4,65	ND ^(*)	0,16
4 (após o R3)	ND ^(*)	0,35	5,47	0,20	0,16

(*) ND=Não Detectado

Nesta tabela nota-se que os valores dos elementos cromo, ferro e zinco apresentaram um decréscimo em relação à concentração de entrada. O cromo apresentou um decréscimo de 22% no final do processo. O Ferro, elemento que teve maior adsorção neste ensaio, apresentou uma adsorção total de 54%, e o zinco de 24%. Como no ensaio EP1 o elemento

cádmio não foi detectado nas quatro amostras e o elemento chumbo não foi detectado nas amostras 1, 2 e 3; o valor de 0,20 mg/L referente à quarta amostra de chumbo provavelmente seja proveniente de alguma contaminação na coleta, ou na digestão da amostra.

6.3.3 ENSAIO PILOTO (EP3)

Após transcorrido o tempo de 15 dias, efetuou-se o ensaio EP3 que seguiu a mesma sistemática dos ensaios anteriores. Foi percolado um volume de 150 L de lixiviado também proveniente do tratamento com os filtros anaeróbios. A Tabela 27 apresenta os valores medidos para as concentrações dos metais constantes no lixiviado utilizado no ensaio EP3.

Tabela 27: Amostras de lixiviado coletadas no ensaio EP3

Amostra	Cd	Cr	Fe	Pb	Zn
	----- mg/L -----				
1 Co (antes do R1)	ND ^(*)	0,45	7,90	ND ^(*)	0,13
2 (após o R1)	ND ^(*)	0,36	5,40	ND ^(*)	0,12
3 (após o R2)	ND ^(*)	0,35	4,79	ND ^(*)	0,12
4 (após o R3)	ND ^(*)	0,33	3,64	ND ^(*)	0,12

(*) ND=Não Detectado

Com base nesta tabela, nota-se que o ferro apresentou um decréscimo médio de 41% nas concentrações medidas, o elemento cromo apresentou 23% e o zinco apenas 7% de tratamento.

Analisando os três ensaios percebe-se que há uma tendência da maior parte da remoção estar se concentrando no reator R1. Nos resultados destes três ensaios observa-se que os valores do cádmio e chumbo se mantiveram abaixo dos detectados pelo ICP (0,02 mg/L e 0,09 mg/L, respectivamente). O que já era esperado devido às características do lixiviado percolado. Mas, mesmo com valores baixos destes metais, optou-se por não adicioná-los ao lixiviado devido ao custo elevado que implicaria esta adição.

Os ensaios EP1, EP2 e EP3 não foram satisfatórios para a remoção dos metais estudados tanto para Classe 1 quanto para a Classe 3, segundo a Resolução 357/05 do CONAMA, já que os valores depois do R3 ainda estavam acima dos padrões de emissão destes metais no ambiente. Considera-se que a passagem lateral e pelo fundo dos reatores no atual sistema da barreira pode ter comprometido a eficiência do tratamento em escala real. Sugere-se novos estudos de geometria do sistema em escala real para novos ensaios.

7. CONCLUSÕES

A comparação entre o volume do corpo de prova e os volumes percolados de lixiviado nos ensaios de coluna com os reatores da barreira reativa em escala real permite realizar-se a extrapolação em termos de capacidade de uso das barreiras reativas estudadas. Assim, num corpo de prova com volume de 785 cm^3 foi percolado um volume de 4.000 cm^3 com as taxas de metais abaixo das recomendadas pela legislação atual. Em uma barreira reativa com as dimensões do projeto piloto (175.000 cm^3 cada gabião) poder-se-ia tratar um volume da ordem de $2.700.000 \text{ cm}^3$, ou seja, $2,7 \text{ m}^3$ para uma configuração de três reatores. Vale lembrar que tal volume trata-se de uma estimativa e que sua grandeza escalar pode variar, uma vez que o ensaio foi interrompido e que se poderia percolar um volume ainda maior de lixiviado. Outro ponto importante a salientar é que nos ensaios de coluna a pressão no lixiviado imposta pelo permeâmetro (50 kPa) faz com que se tenha um fluxo ascendente e constante, o que não se configura na hipótese real.

No ensaio de coluna EC5 que testou a mistura de solo residual de arenito com 5% de carvão ativado, em volume, base seca, o volume percolado foi em torno de 30L devido ao fato do ensaio ter utilizado uma solução de metais e não lixiviado como líquido percolante. Neste ensaio os valores de zinco e cádmio apresentam um acréscimo nas concentrações do percolado. Para estes metais as concentrações medidas superaram as observadas no início do ensaio, sendo a relação entre a concentração inicial e a final maior do que 1. Este fato pode ser justificado por uma menor afinidade destes dois metais com as partículas sólidas do solo e do carvão ativado o que ocasiona a dessorção destes metais à medida que os sítios adsorptivos vão sendo preenchidos por metais que possuem maior afinidade com as partículas sólidas do solo e carvão ativado.

Com relação à dimensão das partículas dos corpos de prova ensaiados que atuam na adsorção dos metais, verificou-se maiores quantidades de metais nas porções que passam na peneira $0,063 \text{ mm}^2$ (dimensão de malha que divide a granulometria de solos em areia fina e silte), ratificando a literatura que afirma que a adsorção se dá em maior quantidade nas partículas finas. Verificou-se ainda no ensaio EC3, que testou a mistura de solo residual de arenito com 10% de carvão ativado, que os maiores valores de adsorção aconteceram nas camadas inferiores do corpo de prova, indicando que a adsorção dos metais está ligada diretamente à porcentagem de carvão ativado.

A colmatação apresentada nos ensaios de coluna que percolaram lixiviado como adsorbato, diminui a velocidade de fluxo do corpo de prova, diminuindo também o valor do coeficiente de permeabilidade, pois os sólidos presentes no lixiviado preenchem os poros da camada inicial do corpo de prova. Esta diminuição no valor da velocidade de fluxo potencializa a adsorção dos metais às partículas sólidas do solo e carvão ativado, inviabilizando a modelagem das curvas características de transporte, uma vez que a adsorção é variável ao longo do ensaio.

Para todos os ensaios, com relação ao tempo de agitação, nota-se que os valores para a adsorção tiveram um aumento à medida que se proporciona um maior tempo de contato entre adsorvente e adsorbato.

Outra análise que pode ser feita com este conjunto de ensaios é que na medida em que os K_d do cromo (exceto EE3) foram sempre menores que para os outros metais, esses últimos têm maior facilidade de serem adsorvidos pelo solo estudado, diferentemente do cromo que não é tão bem adsorvido pelas partículas do solo nestas condições.

Nos ensaios de equilíbrio com solo puro notou-se que à medida que se aumenta o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato aumenta a adsorção dos metais estudados. Isto é, após 48h de agitação os metais ainda são adsorvidos pelo solo, caracterizando que em tais condições de adsorção, o tempo de equilíbrio entre o solo residual de arenito e os metais estudados é maior do que 24h, como preconizado pela norma ASTM 4319-D.

Ao se analisar o conjunto de ensaios da mistura de solo com 10% de carvão ativado nota-se que os valores do K_d para os metais estudados não apresentaram variações expressivas entre os ensaios de equilíbrio com diferentes tempos de agitação. Conclui-se que para esta mistura o tempo de 12h é satisfatório para se atingir o equilíbrio.

Os ensaios de equilíbrio mostraram que a mistura de solo residual de arenito com 10% de carvão ativado, em volume, base seca, é a mais indicada para a adsorção dos metais estudados.

Analisando os três ensaios percebe-se que há uma tendência da maior parte da remoção estar se concentrando no reator R1.

Os ensaios em escala real, EP1, EP2 e EP3, não foram satisfatórios para a remoção dos metais estudados tanto para Classe 1 quanto para a Classe 3, segundo a Resolução 357/05 do CONAMA, já que os valores depois do R3 ainda estavam acima dos padrões de emissão

destes metais no ambiente. Considera-se que a passagem lateral e pelo fundo dos reatores no atual sistema da barreira pode ter comprometido a eficiência do tratamento em escala real.

As Dimensões dos reatores ainda devem ser estudadas a fim de se verificar as dimensões ideais. Pois, a acomodação do solo no interior dos reatores ocasiona a deformação dos mesmos, resultando em canais preferenciais de fluxo externos aos reatores, o que prejudica a adsorção dos contaminantes às partículas sólidas dos mesmos. Assim, sugerem-se novos estudos de geometria do sistema em escala real, contudo entende-se ser este tipo de tratamento, com base nos ensaios de equilíbrio, coluna e projeto piloto, adequado na medida em que os materiais estudados (solo residual de arenito e carvão ativado em pó) apresentaram boas características adsorptivas para os metais cádmio, chumbo, cromo, ferro e zinco.

Recomenda-se, para trabalhos futuros, variar os materiais estudados, utilizando-se diferentes compósitos, variando o material misturado ao solo. Para este estudo sugere-se a utilização de materiais de granulometria fina, como zeólitas, cal, bentonita, entre outros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, F. Soil solution. In: CARSON, E.W. (Ed.) **The plant root and its environment.**

Charlottesville, University Press of Virginia, 1976.p. 44-482 (Cap.15)

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Solo: Determinação do limite de liquidez-** NBR 6459 – 1984, 6 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –**Solo: Determinação da massa específica aparente.-** NBR 6508 – 1984, 8 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Solo: Determinação do limite de plasticidade** - NBR 7180 – 1984, 3 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Solo: Análise granulométrica conjunta** - NBR 7181 – 1984, 13 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Solo: Ensaio de compactação-** NBR 7182 – 1986, 10 p.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Resíduos Sólidos - Classificação** - NBR 10.004 - 1987.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos** - NBR 10.005 - 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter:** D5084. Philadelphia, 1990. 8p.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Distribution Ratios by the Short-Term Batch Method**, Designation D 4319. Philadelphia, Apr. 1993.
- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 19th ed. Washington: EPS Group, 1995. 1.268 p.
- BOFF, R. D. **Aterros sanitários: duas perspectivas tecnológicas – filtros anaeróbios para tratamento de lixiviados e sistemas de recirculação de lixiviados**. São Leopoldo: UNISINOS, 2005. Dissertação de mestrado em Geologia – Universidade do vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo. 2005. 119 p.
- BROCHIER, B., **Aplicação de carvão ativo oriundo da pirólise de casca de arroz na clarificação de xarope utilizado na indústria de refrigerantes**. Trabalho de conclusão do curso de engenharia de alimentos, Unisinos, 2004. 100 p.
- BURDEN D.S. e SIMS, J.L., **Fundamentals of soil science as applicable to management of hazardous wastes**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1998. 24 p.
- CASTILHOS JR, A. B. et al, **Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos**. In Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte / Armando Borges de Castilhos Junior (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. p 19-50.
- CETESB, **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo : CETESB, 2001. 73 p.
- COELHO, H.M.G. et al, **Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**. In Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte /

Armando Borges de Castilhos Junior (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. p 223-231.

D'ALMEIDA, MARIA LUIZA OTERO. et al, **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2^a. edição São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000. 370p.

ELBACHÁ, A.T. **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO. 1989.178 p.

FETTER, C.W., **Contaminant Hydrogeology**, Prentice Hall, N.J. 1993. 458 p.

GOMES, L. P. **Avaliação da atividade bacteriana anaeróbia celulolítica do chorume originado em sistemas de disposição de resíduos sólidos urbanos a céu aberto (lixão)**. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 1995. 210 p.

GOMES, L. P. **Geração, características e processos relacionados ao chorume gerado pela degradação de resíduos sólidos urbanos**. Revista do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da UNISNOS. São Leopoldo, 2000. p. 31 – 41.

GOMES, L.P. e MARTINS, F.B.; **Projeto, Implantação e Operação de Aterros Sustentáveis de Resíduos Sólidos Urbanos para Municípios de Pequeno Porte**. In: Castilhos Jr., A.B. de; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N. (Orgs.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. 2003. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 294p.

LANGE, L.C.. et al.; **Metodologias para análises laboratoriais de resíduos sólidos urbanos, líquidos lixiviados de aterros sanitários e solos** In: Castilhos Jr., A.B. de; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N. (Orgs.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro

- Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. 2003. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, p 199-221.
- MARTINS, F. B. **Avaliação da condutividade hidráulica e determinação da composição químico-mineralógica de solos permeados com lixiviados de resíduos sólidos urbanos.** Relatório de projeto. ProDoc - Capes, Unisinos, 2004.
- MARTINS, J. L. **Toxidez de cádmio e chumbo para as plantas e microorganismos do solo.** Porto Alegre: UFRGS, 1984. 109p. Dissertação de mestrado em agronomia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1984.
- McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 1994. 416p
- McLEAN J. E. e BLEDSOE B.E., **Behavior of metals in soils.** Ada: United States Environmental Protection Agency, 1992. 25p.
- MEURER, E. J (Ed.). **Fundamentos de química do solo.** Porto Alegre: Gênese, 2000. 174 p.
- M.M.A., CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357.** Brasília, 2005.
- NOBRE, M.M.M. *et al*, **Estudos para execução de uma barreira reativa objetivando o controle da migração de uma pluma de mercúrio.** 5o Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO2003). Porto Alegre. 2003.
- PIWONI, M. D. e KEELEY, J. W. **Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites.** Ground Water Issue. EPA/540/4-90/053. October 1990. 7 p.
- PONEC, V. **Adsorption on solids.** Cleveland: CRC, 1974. p.566-580.

- REICHERT, G. A., **Aterro sanitário, projeto, implantação e operação**. Porto Alegre: ABES, 2000.
- RIO GRANDE DO SUL, Secretaria da Saúde e do MeioAmbiente. **Portaria nº 05**. Porto Alegre, Diário Oficial, março de 1989.
- SCHULZE, D. G., **An Introduction to soil mineralogy**. Em: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds) Minerals in soil environments. 2.ed. Madison: SSSA, 1989. 1244 p.
- SEMAE - Secretaria Municipal de Água e Esgoto de São Leopoldo. **Comunicação pessoal**, 2005.
- SHUMAN, L.M., **Chemical forms of micronutrients in soils**. Em: MORTVEDT, J.J. (Ed), Micronutrients in Agriculture. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 1991 p. 113–144.
- SHUMAN, L.M., **The effect of soil properties on zinc adsorption by soils**. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1975. p. 454-458.
- SHREVE, R. N., **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. 717 p.
- SILVA, J. *et al.*, **Aplicação de carvão ativo oriundo de pirólise de resíduo agrícola na adsorção de cromo hexavalente em soluções aquosas**. In: IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2004, Porto Alegre. Anais do IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre : PUCRS, 2004. v. 1. p. 20-26.
- SPARKS, D. L., **Environmental soil chemistry**. San Diego, California: Academic Press, 1995. 267 p.
- SPOSITO, G., **The chemistry of soils**. Oxford University Press , New York , 1989. 277 p.

- STARR R.C. e CHERRY J.A., **In situ remediation of contaminated ground water. The funnel-and-gate system. Ground water.** 1994, p.465-476.
- STUMM, W, **Chemistry of the soil-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.** New York: John Wiley e Sons, 1992. 428 p.
- SUTHERSAN, SUTHAN S., **Remediation engineering: design concepts.** Boca Raton: Lewis publishers, 1996. 362 p.
- TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2ª ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p.
- TILLMAN, A., **Avaliação da eficiência ambiental de trincheiras para disposição final de resíduos sólidos urbanos operados com recirculação de lixiviado.** Dissertação de mestrado – Mestrado em Geologia – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2003. 144p
- THORNTON, S.F. et al. **Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns.** Waste management e research, volume 19, number 1, February 2001, p. 70-88.
- U.S.EPA, Environmental Protection Agency (1992), Technical Resource Document: **Batchtype Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA/530-SW-87-006-F.** Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100 p.
- U.S.EPA, Environmental Protection Agency (1990): **Microwawe assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. SW-846 Method 3015,** Test Method for Evaluating Solid Waste, Washington.
- VADIC, Radisav D., **Permeable Reactive Barriers: Case Study Review.** Department of Civil Engineering University of Pittsburg, Pittsburg – PA, 2001, 49 p.

YALÇIN, N. e SEVINÇ, V. **Study of surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks.** 2000, p. 1943-1945.