

4 Metodologia dos Ensaio

4.1. Introdução

A metodologia de ensaios descrita a seguir.

Primeiro foram realizados os ensaios de batelada, em que se buscou determinar o coeficiente de distribuição e o fator de retardamento em meio ácido e depois em meio básico para comparar os resultados e verificar a influência do pH nestes parâmetros. Ainda nos ensaios de batelada, construiu-se isoterma de adsorção para valores diferentes de pH.

Um estudo estatístico foi realizado com elementos que compõem o chorume, para verificar como interferem no valor do coeficiente de distribuição dos metais analisados.

A idéia dos ensaios de batelada é que a partir dos seus resultados, que são mais rápidos, dar o valor máximo de R_d dos metais pesados no solo, para, posteriormente, serem feitos os ensaios de coluna, permitindo, assim, prever seu comportamento.

Nos ensaios de coluna, procurou-se determinar o fator de retardamento, através das curvas de chegada, além da verificação de uma possível lixiviação dos contaminantes através da análise do solo, feita depois do ensaio dividindo a coluna de 10cm em cinco camadas a fim de saber como ocorreu a contaminação.

4.2. Metodologia dos Ensaio de Batelada

Devido à sua simplicidade e rapidez, o ensaio de batelada tem sido freqüentemente usado nos estudos em laboratório, para avaliar a capacidade dos solos de remover constituintes químicos da solução, sendo este o método mais comum na obtenção dos valores do coeficiente de distribuição (USEPA, 1992).

Para a determinação dos parâmetros mostrados no capítulo 2, resumidamente, nos ensaios de batelada procedeu-se: uma solução

contaminada, de concentração conhecida, foi misturada com uma massa conhecida de solo; deixou-se o sistema equilibrar para, depois, tornar a medir a concentração do poluente na solução. Nos próximos itens, esta metodologia será detalhada para cada tipo de ensaio.

Para a determinação analítica das concentrações das soluções de partida e das amostras líquidas coletadas nos ensaios, foi utilizado um espectrofotômetro de emissão atômica com plasma de argônio (ICP-AES – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), do Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do Departamento de Química da PUC-Rio. A determinação dos íons metais numa solução é baseada na emissão de luz por elétrons do átomo metal em estado excitado. Os limites de detecção para os metais usados neste estudo foram: Zinco=0,005; Chumbo=0,040; Cádmio=0,007 e Cromo=0,010mg/L ou ppm.

4.2.1. Cinética

Como explicitado anteriormente, o sistema, solução-solo, precisa entrar em equilíbrio e para isso definiu-se um tempo suficiente para ocorrer este equilíbrio. O tempo de equilíbrio é definido como o número mínimo necessário para estabelecer uma mudança de concentração \leq a 5% por intervalo de 24h, a norma cita que, em diversas pesquisas, o tempo de 24h foi suficiente para o equilíbrio das reações.

Nos ensaios iniciais, a relação, sólido/líquido, foi feita por tentativas: primeiro pensou-se na proporção do líquido ser igual à porcentagem da porosidade, mas ocorreu que, na hora da separação das fases, não se conseguia extrair somente a fase líquida. Assim chegou-se a uma relação, sólido/líquido, de 1:1, após algumas tentativas.

O tempo de centrifugação deve ser o suficiente para que a parte sólida se separe completamente da líquida; após alguns testes atingiu-se, o tempo de 15 minutos e 3000rpm.

A quantidade de metais e a concentração também foram escolhidas de modo a possibilitar a realização da leitura da concentração dos metais por ICP-OES. Desta forma, determinou-se uma quantidade de 25microlitros e uma concentração de 1mg/ml.

Para a determinação do equilíbrio do sistema, chegou-se à seguinte metodologia de ensaio para o ensaio de cinética, como mostra o esquema na foto 5:

1. pesar, em tubo Falcon de 50ml, 10 gramas das amostras dos dois solos residuais separadamente;
2. adicionar 10ml de água deionizada e 25 microlitros da solução padrão de Zn, Cd, Cr e Pb, (cerca de 1mg/ml); em seguida, fechar os tubos;
3. misturar bem as fases por agitação manual, assegurando que todo o solo esteja em contato com a solução;
4. para a determinação do tempo, preparar, para cada tipo de solo e para cada metal, um tubo deixando-o em repouso com os seguintes tempos: $t=2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 36, 48$ e 72horas;
5. para cada tubo, proceder à centrifugação para a separação das fases ($t=15\text{min. a } 3000\text{rpm}$);
6. retirar cuidadosamente uma alíquota de 1ml, colocando num frasco plástico, adicionar 1 gota de ácido nítrico concentrado e realizar a medida do pH;
7. encaminhar para a análise por ICP-AES.





Foto 5 - Metodologia do Ensaio de Batelada

Com os resultados do laboratório de espectrofotometria de emissão atômica, conseguiu-se determinar o tempo suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio, através dos gráficos $C/C_0(\text{mg/L}) \times t(\text{horas})$. Os resultados e os gráficos estão plotados no capítulo 5.

Os outros ensaios de batelada foram feitos a partir da determinação deste tempo de equilíbrio e seguiram a mesma metodologia.

4.2.2. Ensaio de Batelada com Variação de pH

Primeiramente, foi feita uma amostra em branco para o ensaio de batelada, de modo que todos os futuros ensaios serão analisados em função do resultado das amostras em branco, que nos fornecerá a quantidade dos metais de interesse, presentes no solo natural.

Para pH ácido, menor do que 7, utilizou-se água deionizada e 25 microlitros da solução padrão de cada cátion. Constatou-se que o solo do mirante do Leblon misturado com a solução apresentou pH por volta de 4,5 e o solo de Duque de Caxias por volta de 4,9. Através dos resultados das análises e com as equações 4.1 e 4.2, determinaram-se os valores de K_d e R . Os resultados estão mostrados no capítulo 5.

Para pH básico, maior do que 7, utilizou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) para aumentar o pH da solução com uma solução de 1:10. Assim obteve-se valores de pH entre 8,5 e 9,0.

4.2.3. Análise Estatística

Além do pH, muitos outros fatores podem interferir no coeficiente de distribuição do sistema. Analisando, por exemplo, tratamento de efluentes

Líquidos de aterros sanitários, constata-se que há uma fração de líquidos que exige cuidados específicos.

O chorume é o líquido de composição bastante variável que adquire características poluentes devido o seu contato com uma massa de resíduo sólido em decomposição (IPT, 2000).

A tabela 17 mostra os valores característicos do chorume.

Tabela 17 – Valores de características do chorume de aterros novos e consolidados (adaptado de IPT, 2000).

Parâmetros (mg/L)	Aterro Novo (menos de 2 anos)		Aterro Consolidado (mais de 10 anos)
	Varição	Típico	Varição
DBO	2.000-30.000	10.000	100-200
COT	1.500-20.000	6.000	80-160
DQO	3.000-60.000	18.000	100-500
SST	200-2.000	500	100-400
Nitrogênio orgânico	10-800	200	80-120
Nitrogênio Amoniacal	10-800	200	20-40
Nitrato	5-40	25	5-10
Fósforo total	5-100	30	5-10
Ortofosfato	4-80	20	4-8
Alcalinidade (CaCO ₃)	1.000-10.000	3.000	200-1.000
pH	4,5-7,5	6	6,6-7,5
Dureza (CaCO ₃)	300-10.000	3.500	200-500
Cálcio	200-3.000	1.000	100-400
Magnésio	50-1.500	250	50-200
Potássio	200-1.000	300	50-400
Sódio	200-2.500	500	100-200
Cloro	200-3.000	500	100-400
Sulfato	50-1.000	300	20-50
Ferro total	50-1.200	60	20-200

Analisando alguns parâmetros da tabela 17, foram utilizados quatro elementos neste estudo. Pretende-se saber de que forma a variação destes parâmetros interfere no coeficiente de distribuição da solução. O objetivo do experimento é descobrir uma função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela, que poderá entender melhor a natureza da reação em estudo, e assim escolher as melhores condições de operação do sistema. (Neto, 2001).

Como os parâmetros do chorume e sua composição são relativamente grandes, é possível que alguns deles não tenham influência significativa sobre a resposta; assim um planejamento completo seria um desperdício. Por isto foi feita uma triagem, para decidir quais os fatores que merecem um estudo mais aprofundado e que podem trazer uma variação no sistema.

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que deve ser feita é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, de acordo com a tabela 18, são as seguintes variáveis presentes no chorume: EDTA (DBO, COT, DQO), Ca, Na e pH. As respostas são as variáveis de saída do sistema, que são motivos de interesse, e que serão – ou não – afetadas por modificações provocadas nos fatores. No caso presente, a resposta será a concentração do metal na solução que fornecerá o valor do coeficiente de distribuição, através de uma função dos fatores.

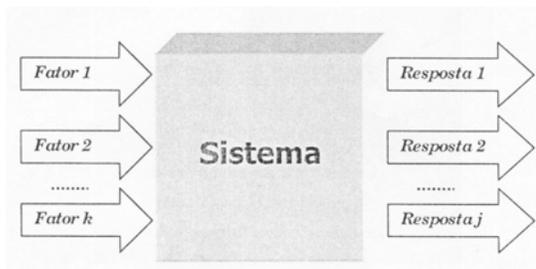


Figura 23 – Um sistema pode ser representado por uma função ligando os fatores às respostas (de Neto, 2001).

Agora é preciso adaptar os valores destes fatores com o ensaio de batelada, isto é, necessita-se definir a quantidade de cada fator que será colocada junto com o solo e com os metais pesados nos tubos. Analisando os valores dos fatores da tabela 17, chega-se a um planejamento com 4 fatores: chamado de planejamento fatorial 2^4 , como mostra a tabela 18 com os seus respectivos valores.

Tabela 18 – Resultados de um planejamento fatorial 2^4 para estudar a influência dos 4 fatores presentes no chorume.

Ordem	Fatores	(-) (g/L)	(+) (g/L)
1	M.O. (EDTA)	12,4	24,8
2	Ca	1,5	3,0
3	Na	1,0	2,0
4	pH	4,72	6,94

Para a preparação das soluções, utilizou-se NaCl, NaOH, CaCl_2 , e EDTA nas respectivas proporções, 3,81g de NaCl e água para 100ml de solução; 2,60g de NaOH e água para 100ml de solução; 2,78g de CaCl_2 e água para 100ml de solução e 1,24g de EDTA e água para 100ml de solução. A partir desta solução chegou-se aos resultados do planejamento fatorial 2^4 , onde o sinal (-) indica a quantidade mínima e o sinal (+) a quantidade máxima.

Para obter os sinais algébricos necessários, procedeu-se da maneira usual, multiplicando, elemento a elemento, as colunas da matriz de planejamento. Primeiro são multiplicadas duas a duas, depois três a três, e finalmente faz-se o produto de todas as quatro colunas. O conjunto completo está mostrado na tabela 19. Cada ensaio tem a quantidade mostrada dos quatro elementos.

Tabela 19 – Resultado da combinação dos fatores para a realização dos ensaios.

Ensaio	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	-	-	+
12	+	-	+	+
13	-	+	+	+

14	+	+	-	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Depois de montada a tabela 19, podem ser iniciados os dezesseis ensaios de batelada para cada solo, com as quantidades dos fatores iguais às mostradas nas tabelas 18 e 19. O procedimento do ensaio de batelada é o mesmo e os resultados das análises químicas de cada metal fornecerão uma função dos fatores que influenciam no valor do coeficiente de distribuição. Os resultados e os cálculos estão mostrados no capítulo 5.

4.2.4. Isotermas de Adsorção

Como já foi mostrado no capítulo 2, o coeficiente de distribuição é normalmente representado pelas isotermas de adsorção, sendo que as mais famosas e utilizadas são as isotermas de Freundlich e as isotermas de Langmuir, que mostram o comportamento geral do sistema.

O valor numérico do coeficiente de distribuição é função das propriedades do substrato sólido e da composição da solução. Deve ser, portanto, medido experimentalmente para cada sistema de interesse e não pode ser facilmente transferido de um sistema para outro (Drever, 1997).

Deste modo, variou-se a quantidade dos metais e plotaram-se duas isotermas de adsorção para cada solo, com variação de pH: a primeira com pH ácido e a segunda com pH básico. A quantidade de metal colocada em cada tubo e para cada ponto da curva foi de 25 μ g, 250 μ g, 500 μ g e 1000 μ g.

Os ensaios de batelada seguiram a mesma metodologia, apenas com quantidades diferentes dos cátions em cada tubo. Os resultados e as isotermas estão mostrados no capítulo 5.

4.3. Metodologia dos Ensaio de Coluna

O segundo tipo de ensaio usado nesta metodologia é o ensaio de coluna, que complementa a avaliação preliminar do transporte dos contaminantes feita através dos ensaios de batelada, visto que simulam as condições de fluxo no meio poroso. Com este ensaio, obtém-se o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna.

O ensaio consiste em se percolar a solução do contaminante, através de uma coluna cilíndrica preenchida com solo indeformado das duas regiões do Rio de Janeiro estudadas. O efluente é recolhido periodicamente para determinação da sua concentração. É importante ressaltar que as amostras utilizadas devem estar descontaminadas no início dos ensaios.

O valor do fator de retardamento R pode ser determinado pela equação de Ogata e Banks (1961), sendo que existem duas situações possíveis; analisando a equação 2.3. percebemos dois termos, que de acordo com condição abaixo teremos:

$$\frac{D_x}{v_x \cdot x} > 0.002 - \text{os dois termos são utilizados para determinação dos}$$

parâmetros;

$$\frac{D_x}{v_x \cdot x} < 0.002 - \text{o segundo termo da equação pode ser negligenciado, como}$$

foi no caso deste trabalho.

Os diversos mecanismos de transporte e processos de interação química entre o contaminante e o solo podem ser ilustrados através das curvas características do transporte (do inglês, *breakthrough curve*) típicas.

Para cada coluna ensaiada foi plotada uma curva característica de transporte de onde foram retirados os valores do coeficiente de retardamento e, através das análises, pode-se dizer qual tipo de transporte é predominante. Os resultados estão mostrados no capítulo 5.

Nos próximos itens, é feita uma descrição detalhada do equipamento utilizado para os ensaios de transporte e da metodologia dos ensaios.

4.3.1. Descrição do Equipamento

O equipamento dos ensaios, desenvolvido no laboratório de Geotecnia da PUC-Rio, consiste de um conjunto de quatro colunas de paredes rígidas (acrílico) para a realização dos ensaios com carga constante.

Para a manutenção de uma carga constante de líquido, utilizou-se um frasco de Mariotte. As figuras 24, 25 e a foto 6 mostram, com detalhe, o funcionamento do frasco de Mariotte. O frasco consiste de um tubo A imerso dentro do líquido contido em um recipiente B que possui uma saída S na base, munida de uma torneira T.

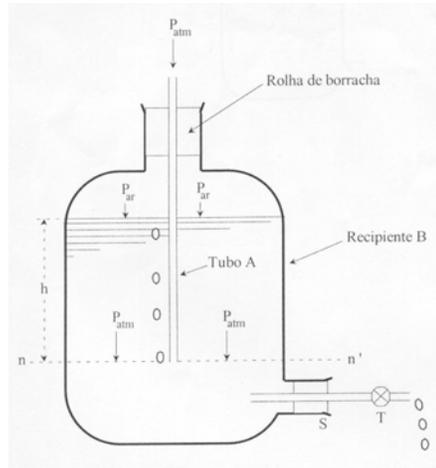


Figura 24 – O Frasco de Mariotte.

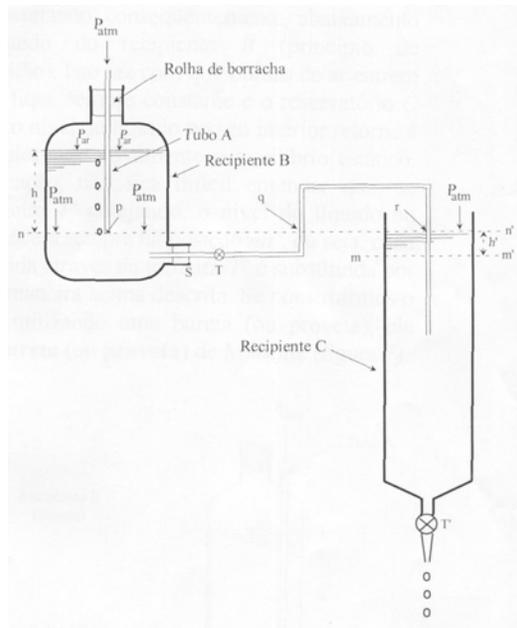


Figura 25 – Manutenção de uma carga de líquido constante.



Foto 6 – O Frasco de Mariotte utilizado.

As colunas de acrílico têm as seguintes dimensões: diâmetro interno igual a 7cm, comprimento igual a 10cm, área da seção transversal igual a $38,46\text{cm}^2$ e volume igual a $384,6\text{cm}^3$.

As conexões e válvulas utilizadas nos ensaios foram de aço inoxidável, enquanto os tubos foram de nylon com 1/8" (3,17mm) de diâmetro externo. Foram utilizados cilindros perfurados de acrílico funcionando como pedras porosas, junto com o papel filtro no topo e na base das amostras.

Um esquema do equipamento é mostrado na figura 26 e a foto 7 mostra uma visão geral do mesmo.

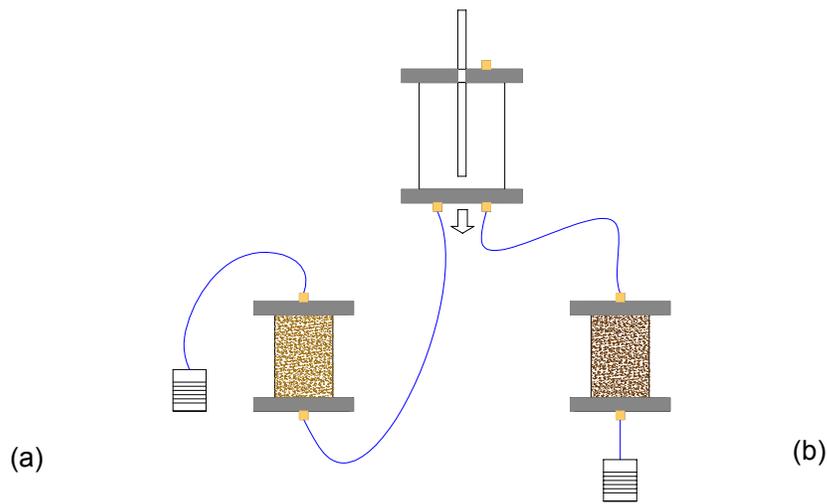


Figura 26 – Saturação da amostra (a); Percolação do contaminante (b).



Foto 7 – Foto geral do ensaio de coluna (percolação do contaminante).

Cada Mariotte abastece duas colunas e, como são dois os Frascos de Mariotte, podem-se realizar quatro ensaios simultâneos com qualquer variação do gradiente, pois o tubo do Mariotte tem 20cm e pode ser ajustável na altura que se desejar. Neste estudo o gradiente foi único, $i=4$. O fluxo no ensaio foi ascendente para saturação da amostra e descendente na percolação do contaminante. O efluente foi recolhido em frascos estéreis para posterior análise química a cada volume de vazios percolado.

4.3.2. Metodologia de Ensaio

Para os ensaios de coluna, usaram-se amostras indeformadas dos solos de Duque de Caxias e do Mirante do Leblon. No solo de Duque de Caxias, cravou-se amostra no bloco indeformado no laboratório; quanto ao solo do Mirante do Leblon, as amostras indeformadas foram tiradas no campo, pois era impossível a extração de blocos indeformados. A foto 8 mostra as duas cravações.



Foto 8 – Sistema de cravação dos tipos de solo, no campo e no laboratório.

A partir dos resultados dos ensaios de batelada que indicaram um coeficiente de retardamento alto para o chumbo e para o cromo, optou-se por usar, nos ensaios de coluna, apenas as soluções de cádmio e zinco.

A solução de cádmio foi feita a partir do Cloreto de Cádmio (CdCl_2) e para a solução de zinco, a partir do sulfato de Zinco (ZnSO_4). A tabela 20 mostra que as concentrações iniciais (C_0) que foram medidas para cada coluna e pela técnica do ICP_AES, obtiveram-se as seguintes concentrações dos metais:

Tabela 20 – Características iniciais das soluções utilizadas nos ensaios de coluna.

Ensaio	Solo	Metal	pH da solução	Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	C_0 (mg/L)
Coluna 1	Duque de Caxias	Zinco	4,87	1185	508,72
Coluna 2	Mirante do Leblon	Zinco	4,87	1185	495,95
Coluna 3	Duque de Caxias	Cádmio	5,53	805	409,00
Coluna 4	Mirante do Leblon	Cádmio	5,53	805	424,74
Coluna 5	Duque de Caxias	Zinco	6,40	1170	476,55
Coluna 6	Mirante do Leblon	Zinco	6,40	1170	476,55
Coluna 7	Duque de Caxias	Cádmio	6,34	787	463,17
Coluna 8	Mirante do Leblon	Cádmio	6,34	787	463,17

Antes do início, propriamente dito, do ensaio, tentou-se ao máximo conseguir a saturação das amostras. Utilizou-se água deionizada em fluxo ascendente de modo que todos os vazios do solo fossem preenchidos com a água, como mostra a foto 9.



Foto 9 – Saturação das colunas com fluxo ascendente.

Depois de percolar pela coluna vários volumes de vazios de água, traçaram-se gráficos de volume percolado x tempo, de modo que, ao acontecer um equilíbrio dos resultados, haveria uma indicação de que a amostra estava saturada. A umidade também foi medida antes e depois do ensaio para o cálculo do grau de saturação (S). Os resultados estão mostrados no capítulo 5.

Depois da saturação das amostras, pôde-se iniciar o ensaio de coluna, agora com fluxo descendente e com as soluções de cádmio e zinco. Para cada solo usou-se uma coluna onde se percolou, separadamente os metais. O pH da solução também foi alterado para um segundo ensaio, para avaliação das mudanças devido a esta alteração. A tabela 20 mostra os valores de pH e outros dados dos dois ensaios de coluna.

Utilizou-se NaOH para alterar o valor do pH nas soluções. As curvas características de transporte obtidas para cada coluna (oito no total) estão mostradas no capítulo 5, seguidas de algumas conclusões sobre o ensaio e comentários sobre as variações devido à alteração do pH.

Depois de percolar 17 vezes o volume de vazios com a solução pela coluna, o ensaio foi terminado. A cada volume de vazios percolado uma amostra de 10ml foi acondicionada em um frasco estéril e levada para análise química.

O solo, após o ensaio, também foi analisado; realizou-se a extração do corpo de prova da coluna de acrílico, a fim de que ele saísse intacto; então se dividiu a amostra em cinco camadas de 2cm cada, das quais se tirou a umidade final.

Depois de secar as amostras em estufa, utilizou-se a mão de gral de Ágata para homogeneizá-las. Cada camada foi identificada e levada para análise, como mostra a foto 10.



Foto 10 – Amostra dividida em camadas para posterior análise.

4.4. Modelagem Geoquímica

4.4.1. Introdução

A modelagem geoquímica vem se desenvolvendo cada vez mais nos dias atuais em relação aos principais problemas ambientais.

Numerosos estudos de modelagem geoquímica têm sido conduzidos por cientistas do National Laboratories, the Nuclear Regulatory Commission, Southwest Research Institute e do US Geological Survey.

Modelos de transporte geoquímico acoplado são usados para avaliar o sistema hidrogeológico e processos de transporte reativo. Esta lista apenas menciona poucos estudos, sem contar o número maciço de publicações sobre este assunto (Zhu, 2002).

Esta pesquisa mostra que através de um programa de computador, como acontecem as reações de superfície e o transporte de contaminantes em 1D, usando as características dos solos residuais estudados e das soluções utilizadas nos ensaios de coluna. O programa utilizado é o PHREEQC (versão 2) e vem complementar os estudos experimentais realizados.

4.4.2. PHREEQC

O PHREEQC é um programa de computador para cálculos de especiação, reações de batelada, transporte em uma dimensão e de geoquímica inversa. Produzido pela US Geological Survey, o PHREEQC usa linguagem C e é capaz de executar especiação e solubilidade, trajetória de reação, modelo de balanço de massa inverso e transporte reativo-dispersivo-advectivo em uma dimensão, sendo bastante utilizado hoje em dia. (Zhu, 2002).

O PHREEQC é um programa de computador para simulação de reações químicas e processos de transporte em água natural ou poluída. O programa é baseado no equilíbrio químico de soluções aquosas interagindo com minerais, gases, soluções sólidas, trocas e superfícies de sorção, também incluindo a capacidade de reação do modelo cinético (Parkhurst e Appello, 1999).

É capaz de simular uma variedade geoquímica de reações para o sistema, incluindo:

- mistura de água;
- adição de reações irreversíveis para solução;

- dissolução e precipitação para equilibrar com a fase aquosa;
- efeitos com a mudança de temperatura.

O PHREEQC tem sido usado como um programa de especiação para cálculos dos índices de saturação e distribuição da espécie e é um código numérico eficiente para simular o movimento das soluções através de uma coluna 1D.

Deste modo, o PHREEQC foi utilizado, neste trabalho, na simulação de um ensaio de coluna onde se verificaram as reações de superfície e o fluxo unidimensional do sistema. Os resultados do programa estão no capítulo 5 e os dados de entrada e saída do programa estão apresentados no apêndice 3.