



Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere

**Caracterização de Propriedades de Transporte de metais
Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Eurípedes do Amaral Vargas Júnior
Franklin dos Santos Antunes
José Marcus Godoy

Rio de Janeiro
Maio de 2004



Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere

Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Eurípedes do Amaral Vargas Júnior
Orientador

Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

Prof. Franklin dos Santos Antunes
Co-Orientador

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. José Marcus de O. Godoy
Co-Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Izabel Christina d'Almeida D. de Azevedo
Universidade Federal de Viçosa

Tácio Mauro Perreira de Campos
Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal
Coordenador Setorial
do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de maio de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere

Engenheiro Civil formado pela Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF – em Maio de 2002.

Ficha Catalográfica

Demuelenaere, Rafael Gerard de Almeida

Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro. Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere; orientadores: Eurípedes do Amaral Vargas Júnior, Franklin dos Santos Antunes, José Marcus Godoy - Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Engenharia Civil, 2004.

v. , [18] 120 f. :il ;29,7 cm.

1. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Civil – Teses. 2. Transporte de Contaminantes. 3. Metais Pesados. 4. Análises Químicas. 5. Ensaio Experimentais. 6. Modelagem Geoquímica I. Vargas, Eurípedes do Amaral II. Antunes, Franklin dos Santos III. Godoy, José Marcus IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. V. Título.

“ Il faut bien que se supporte
deux ou trois chenilles si
je vieux connaître lês papillons.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

A Deus, por estar sempre do meu lado;

Aos meus pais e a Lica pelo constante apoio;

A Franciane pela compreensão e amor.

Agradecimentos

Aos professores Eurípedes A. Vargas, Franklin Antunes e José Marcus Godoy pela orientação séria e responsável durante este trabalho.

As grandes amizades que surgiram na PUC, principalmente dos alunos do primeiro semestre de 2002.

Aos meus pais, Rafael e Vanda, pelo apoio de sempre e a minha “vó” Lica pelas orações.

Ao meu tio Gerard que mesmo estando de muito longe sempre me apoiou e me incentivou nesta etapa.

A minha namorada Franciane que mesmo longe me entendeu e sempre me apoiou com muito amor e carinho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, pelo apoio incondicional a este trabalho. Em especial, quero agradecer a todos os funcionários do Laboratório de Geotecnia e do Laboratório de Química que sempre estiveram a disposição e prontos para ajudar neste trabalho, e que sem eles este trabalho não teriam acontecido. Aos alunos de Doutorado Raquel e Júlio, que me ajudaram bastante neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil, responsáveis pela minha formação em geotecnia.

Aos professores da UFJF que me apoiaram e me incentivaram a fazer o mestrado na PUC-Rio. A professora Vitória pela grande ajuda.

Aos companheiros do Apartamento da Rua Marquês São Vicente e da República da Rua Tubira, pelos bons momentos que passamos juntos.

Ao CNPq e ao PRONEX pelo apoio financeiro à pesquisa.

Resumo

Demuelenaere, Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere; Vargas, Eurípedes do Amaral; Antunes, Franklin dos Santos; Godoy, José Marcus. **Caracterização de Propriedades de Transporte de Metais Pesados em Solos Residuais do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2004. 120p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A contaminação do meio ambiente de subsuperfície com resíduos perigosos e tóxicos tem se tornado um dos maiores problemas ambientais em vários países, com muitos locais apresentando contaminação da água subterrânea.

A dissertação visa a caracterização de propriedades de transporte em solos residuais do estado do Rio de Janeiro; em especial será focalizado o comportamento e a mobilidade neste solo de metais pesados como o cádmio, zinco, cromo e chumbo.

O conhecimento do comportamento dos metais no solo é importante para a previsão de acidentes ambientais e para a avaliação de possíveis soluções. Mudanças no ambiente, como variação do pH, podem interferir no comportamento do metal, desta forma o conhecimento das condições locais é importante para previsão do comportamento do contaminante.

Foram realizados ensaios de batelada e de coluna com diferentes metais, para entender como se comportam nos solos residuais caracterizados.

Para complementar o estudo uma modelagem geoquímica foi feita a partir dos dados experimentais com o programa computacional PHREEQC.

Palavras-chave

Transporte de Contaminantes, Metais Pesados, Análises Químicas Ensaio Experimentais, Modelagem Geoquímica.

Abstract

Demuelenaere, Rafael Gerard de Almeida Demuelenaere; Vargas, Eurípedes do Amaral (advisor); Antunes, Franklin dos Santos (advisor); Godoy, José Marcus (advisor). **Characterization of Heavy Metal Transport Properties in Residual Soils in Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2004. 120p. MSc Dissertation – Department of Civil Engineering, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The contamination of the underground environment by hazardous and toxic wastes has become one of the main environment problems in several countries where many sites present groundwater infection.

The project purpose is the characterization of the transport properties in residual soils of the Rio de Janeiro state. Mainly it will be focused the behaviour and the mobility of heavy metals, for example, the cadmium, the zinc, the chromium and the lead in this kind of soil.

To know the behaviour of the metals in the soil is important for the prevision of environmental accidents and for the evaluation of possible solutions. Changes in the environment, as the pH variation, may interfere in the metal conduct thus the knowledge of the local conditions is essential for the prevision of the contamination procedure.

Batch and column tests were made using different metals in order to understand how they act in the characterized residual soils.

To complement the studies a geochemical modeling was made using the experimental data with the compute program, PHREEQC.

Keywords

Transport of Contaminants, Heavy Metals, Analysis Chemistry, Experimental Tests, Geochemistry Modelling.

Sumário

1	Introdução	19
1.1.	Generalidades	19
1.2.	Metais Pesados	21
1.2.1.	Cádmio	22
1.2.2.	Zinco	24
1.2.3.	Chumbo	25
1.2.4.	Cromo	27
1.3.	Relevância da Pesquisa	27
1.4.	Objetivos	28
1.5.	Estrutura do Trabalho	28
2	Transporte de Contaminantes nos Solos	30
2.1.	Introdução	30
2.2.	Mecanismos de Transporte nos Solos	30
2.2.1.	Processos Físicos	31
2.2.1.1.	Advecção	31
2.2.1.2.	Dispersão ou Dispersão Hidrodinâmica	32
2.2.2.	Processos Químicos	35
2.2.2.1.	Adsorção	36
2.2.2.2.	Troca Iônica	40
2.3.	Fatores que influenciam a mobilidade dos metais pesados	42
2.4.	Resultados de pesquisas anteriores	47
2.4.1.	Literatura Nacional	47
2.4.2.	Literatura Internacional	50
3	Material Utilizado	51
3.1.	Introdução	51
3.2.	Caracterização dos Solos Residuais	52
3.2.1.	Ensaio de Caracterização Geotécnica	52

3.2.2. Análises Mineralógicas	57
3.2.3. Análises Físico-Químicas	59
3.3. Caracterização da Solução Utilizada	60
4 Metodologia dos Ensaios	62
4.1. Introdução	62
4.2. Metodologia dos Ensaios de Batelada	62
4.2.1. Cinética	63
4.2.2. Ensaio de Batelada com Variação de pH	65
4.2.3. Análise Estatística	65
4.2.4. Isotermas de Adsorção	69
4.3. Metodologia dos Ensaios de Coluna	69
4.3.1. Descrição do Equipamento	70
4.3.2. Metodologia de Ensaio	73
4.4. Modelagem Geoquímica	76
4.4.1. Introdução	76
4.4.2. PHREEQC	76
5 Apresentação e Discussão dos Resultados	78
5.1. Introdução	78
5.2. Ensaios de Cinética	78
5.3. Ensaios de batelada com variação do pH	79
5.4. Resultados da Análise Estatística	81
5.5. Isotermas de Adsorção	85
5.6. Ensaio de Coluna	88
5.7. Resultados do PHREEQC	94
5.8. Comparação Ensaio Experimental x PHREEQC	97
5.9. Considerações Gerais	99
6 Conclusões e Sugestões para Futuras Pesquisas	101
6.1. Conclusões	101
6.2. Sugestões para Futuras Pesquisas	104
7 Referências Bibliográficas	106

Lista de Figuras

Capítulo 1 – Introdução

Figura 1 – Mecanismos de contaminação da água subterrânea (Gusmão, 1999).

Capítulo 2 – Transportes de Contaminantes no Solo

Figura 2 - Velocidade de advecção de um soluto através do solo (Pinto, 2000).

Figura 3 - Ilustração do processo de espalhamento causado pela dispersão; fonte instantânea.

Figura 4 - Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica (Borges, 1996).

Figura 5 - Ilustração esquemática da difusão (Oliveira, 2002).

Figura 6 – Exemplo de uma curva de chegada.

Figura 7 – Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: (a) $K_d=1\text{ml/g}$; (b) $K_d=10\text{ml/g}$ (adaptado de USEPA, 1999^a).

Figura 8 - Coeficiente de distribuição linear (Drever, 1997).

Figura 9 - Exemplo de uma isoterma de Freundlich (Drever, 1997).

Figura 10 - Exemplo de uma isoterma de Langmuir (Drever, 1997).

Figura 11 - Adsorção de cátions metálicos em função do pH (Dzombak e Morel, 1990).

Figura 12 - Adsorção de ânions em função do pH (Dzombak e Morel, 1990).

Figura 13 - Diagramas $pe \times pH$ para o $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Figura 14 - Diagrama simplificado $pe-pH$ para o Zinco (Drever, 1997).

Figura 15 - Diagrama simplificado $pe-pH$ para o Cádmio (Drever, 1997).

Figura 16 - Diagrama simplificado $pe-pH$ para o Chumbo (Drever, 1997).

Figura 17 - Diagrama simplificado $pe-pH$ para o Cromo (Brookins, 1988).

Capítulo 3 – Material Utilizado

Figura 18 – Curva Granulométrica do Solo do Mirante do Leblon.

Figura 19 – Curva Granulométrica do Solo de Duque de Caxias.

Figura 20 – Difrátograma do solo do Mirante do Leblon - #40.

Figura 21 – Difrátograma do solo do Mirante do Leblon - #200.

Figura 22 – Difrátograma do solo de Duque de Caxias.

Capítulo 4 – Metodologia dos Ensaio

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

Figura 24 – O Frasco de Mariotte.

Figura 25 – Manutenção de uma carga de líquido constante.

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

Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados

Figura 27 – Variação das isotermas com a mudança no pH para o Solo de Duque de Caxias.

Figura 28 – Variação das isotermas com a mudança no pH para o Solo do Mirante do Leblon.

Figura 29 – Evolução do pH para a solução de Zinco.

Figura 30 – Evolução do pH para a solução de Cádmio.

Figura 31 – Curva de Chegada– pH 4.8, solução de Zinco – D.C.

Figura 32 – Curva de Chegada– pH 4.8, solução de Zinco – M.L.

Figura 33 – Curva de Chegada– pH 5.5, solução de Cádmio – D.C.

Figura 34 – Curva de Chegada– pH 5.5, solução de Cádmio – M.L.

Figura 35 – Curva de Chegada– pH 6.4, solução de Zinco – D.C.

Figura 36 – Curva de Chegada– pH 6.4, solução de Zinco – M.L.

Figura 37 – Curva de Chegada– pH 6.3, solução de Cádmio – D.C.

Figura 38 – Curva de Chegada– pH 6.3, solução de Cádmio – M.L.

Figura 39 – Detalhe da queda do pH no início do ensaio.

Figura 40 – pH x Vv – Solo de Duque de Caxias para os diferentes tipos de solução.

Figura 41 – Isoterma de adsorção para o solo de Duque de Caxias.

Figura 42 – Dessorção de Cádmio para o Solo de Duque de Caxias.

Figura 43 – Curva para solução de pH=5.5 – Experimental x PHREEQC.

Figura 44 – Curva para solução de pH 6.3 – Experimental x PHREEQC.

Figura 45 – Curva de Chegada para solução de pH=5.5 – Experimental x PHREEQC.

Figura 46 – Curva de Chegada para solução de pH=6.3 – Experimental x PHREEQC.

Lista de Tabelas

Capítulo 1 – Introdução

Tabela 1 – Fontes de contaminação da água subterrânea (Fetter, 1993).

Tabela 2 – Vários elementos contidos no solo (EPA, 1992).

Tabela 3 – Média diária de ingestão de alguns inorgânicos num adulto norte- americano típico (Yong, 1992).

Capítulo 2 – Transporte de Contaminantes no Solo

Tabela 4 - Processos físicos e químicos na migração de poluentes (adaptado de Nobre, 1987).

Tabela 5 - Capacidade de troca catiônica de alguns argilo-minerais (Grim, 1968).

Tabela 6 - Série de preferência de troca catiônica (Mitchell, 1976).

Tabela 7 – Características dos principais argilominerais (adaptado de Lambe, 1979).

Tabela 8 - Fator de retardamento x carga hidráulica.

Capítulo 3 – Material Utilizado

Tabela 9 – Resumo da Granulometria.

Tabela 10 – Outros Índices Físicos do Solo do Mirante do Leblon.

Tabela 11 – Resumo da Granulometria.

Tabela 12 – Outros Índices Físicos do Solo de Duque de Caxias.

Tabela 13 – Composição Mineralógica do Solo do Mirante do Leblon.

Tabela 14 – Composição Mineralógica do Solo de Duque de Caxias.

Tabela 15 – Resultado simplificado das análises físico-químicas para o solo do Mirante do Leblon.

Tabela 16 – Resultado simplificado das análises físico-químicas para o solo de Duque de Caxias.

Capítulo 4 - Metodologia dos Ensaio

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

Tabela 18 – Resultados de um planejamento fatorial 2^4 para estudar a influência dos 4

fatores presentes no chorume.

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

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

Capítulo 5 – Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 21 – Determinação de Pb, Cd, Cr e Zn nos ensaios de batelada em (mg/L) para o solo de Duque de Caxias.

Tabela 22 - Determinação das concentrações de Pb, Cd, Cr e Zn nos ensaios de batelada em (mg/L) para o solo do Mirante do Leblon.

Tabela 23 – Resultados da concentração dos metais para as amostras em branco.

Tabela 24- Parâmetros medidos para o solo de Duque de Caxias em pH ácido.

Tabela 25 - Parâmetros medidos para o solo de Duque de Caxias em pH básico.

Tabela 26 - Parâmetros medidos para o solo do Mirante do Leblon em pH ácido.

Tabela 27 - Parâmetros medidos para o solo do Mirante do Leblon em pH básico.

Tabela 28 – Resultados da concentração dos metais (mg/L) em cada tubo para o solo de Duque de Caxias.

Tabela 29 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 para o solo de Duque de Caxias.

Tabela 30 - Resultados da concentração dos metais em cada tubo para o solo do Mirante do Leblon.

Tabela 31 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^4 para o solo do Mirante do Leblon.

Tabela 32 – Valores do Grau de Saturação para cada coluna.

Tabela 33 – Valores do coeficiente de retardamento para as colunas.

Tabela 34 – Análise do solo após Ensaio de Coluna.

Lista de Fotos

Capítulo 3 – Material Utilizado

Foto 1 – Perfil de onde foi coletado o solo em estudo (de Oliveira, 2000).

Foto 2 – Talude do Solo de Duque de Caxias (de Nunes, 2002).

Foto 3 – Detalhe do bloco coletado em Duque de Caxias (de Nunes, 2002).

Foto 4 – Fases da extração do bloco indeformado de Duque de Caxias.

Capítulo 4 – Metodologia dos Ensaios

Foto 5 - Metodologia do Ensaio de Batelada

Foto 6 – O Frasco de Mariotte utilizado.

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

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

Foto 9 – Saturação das colunas com fluxo ascendente.

Foto 10 – Amostra dividida em camadas para posterior análise.

Lista de Símbolos

EPA – Environmental Protection Agency

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

SST – Sólidos Suspensos Totais

COT – carbono orgânico total

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

PHREEQC – PHREdox EQUilibrum C

K - condutividade hidráulica ($L T^{-1}$)

n - porosidade efetiva do meio

i - gradiente hidráulico

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

α - coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade (L)

v - velocidade de percolação do fluido ($L.T^{-1}$)

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

L – comprimento da coluna

R_d – coeficiente de retardamento

v – velocidade média

t – tempo

K_d – coeficiente de Distribuição Linear

$C_{i(ads.)}$ =concentração da espécie de interesse adsorvida na fase sólida (moles/Kg)

$C_{i(sol.)}$ =concentração da espécie na solução (moles/L)

ICP-AES – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

p – número de volume de poros percolado