

2

Transporte de Contaminantes nos Solos

2.1.

Introdução

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo dependem da natureza do contaminante e do tipo do solo em questão. A composição e as propriedades dos resíduos são fatores significativos no desenvolvimento da interação com o substrato do solo. Se, contudo, for possível estimar as propriedades físicas e químicas mais importantes dos contaminantes e conhecer bem as características do solo, poderemos compreender melhor o seu transporte e, assim, dimensionar melhores barreiras naturais ou artificiais para áreas contaminadas ou para futuras áreas de disposição do resíduo.

Durante o transporte de contaminantes através do solo, os seguintes processos devem ser controlados: (1) quantidade de contaminantes transportados em um tempo qualquer através de uma região de controle particular; (2) atenuação da concentração através da adsorção e processos de dessorção; (3) razão e extensão da propagação ou avanço da pluma de contaminação. A água é o agente transportador de contaminantes mais importante na obtenção e no entendimento da interação solo-água (Yong, 1973).

2.2.

Mecanismos de Transporte nos Solos

Em problemas que envolvem a previsão dos impactos de uma área de disposição de resíduos, faz-se necessário o conhecimento dos mecanismos e parâmetros de transporte de contaminantes envolvidos. A migração de contaminantes em meios porosos é governada por diversos processos. Os processos físicos envolvem os fenômenos da advecção e dispersão hidrodinâmica, enquanto os processos químicos englobam as diversas reações químicas que podem ocorrer entre a solução contaminada e o solo.

A contaminação do solo é a principal causa da deterioração das águas subterrâneas (Bosco, 1997). Os processos de contaminação no solo ocorrem lentamente e, freqüentemente, sem conseqüências trágicas imediatas, porém em longo prazo, podem ter efeitos sérios e possivelmente irreversíveis. Os contaminantes podem ter sido produzidos no estado líquido (efluentes) ou resultarem da degradação ou percolação de águas pluviais por resíduos sólidos (chorume ou percolato). Para o aperfeiçoamento do projeto de disposição de resíduos, torna-se cada vez mais importante entender os mecanismos fundamentais de transporte de poluentes em solos, como mostra a tabela 4.

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

Processos Físicos	Processos Químicos
Advecção	Adsorção – Dessorção
Dispersão ou Dispersão Hidrodinâmica	Precipitação - Dissolução
- Dispersão Mecânica	Atividade Biológica
- Dispersão Molecular	Óxido – Redução
	Formação de Complexos e Quelação

2.2.1. Processos Físicos

2.2.1.1. Advecção

Advecção é o processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento. No transporte advectivo de solutos que não interagem com o meio poroso, a frente de contaminação é abrupta e move-se a uma velocidade igual à velocidade linear média (\underline{v}) do fluido percolante, geralmente a água, sem que seu pico de concentração seja alterado.

Supondo a lei de Darcy (figura 2), a velocidade de percolação do fluido (\underline{v}) é definida como sendo a velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva (n) do meio, conforme a equação 2.1.

$$v = \frac{k.i}{n} \quad (2.1)$$

Onde:

k=condutividade hidráulica (LT^{-1});

n =porosidade efetiva do meio;

i =gradiente hidráulico.

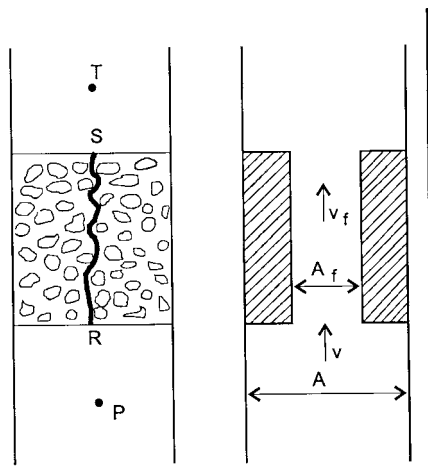


Figura 2 - Velocidade de advecção de um soluto através do solo (Pinto, 2000).

A condutividade hidráulica é um importante parâmetro no que se refere ao transporte de contaminantes, visto que esta representa a maior ou menor resistência que o meio oferece à percolação de água, conseqüentemente, aos contaminantes dissolvidos nesta.

A advecção pode ser considerada como um transporte químico causado por um gradiente hidráulico.

2.2.1.2. Dispersão ou Dispersão Hidrodinâmica

Este mecanismo é responsável pelo espalhamento do poluente no meio poroso. O resultado deste espalhamento faz com que o contaminante ocupe um volume maior do que se ocorresse apenas advecção. Com isso o pico de concentração decresce, enquanto a frente de contaminação se move mais rápido (Freeze e Cherry, 1979). A figura 3 ilustra o processo de espalhamento causado pela dispersão.

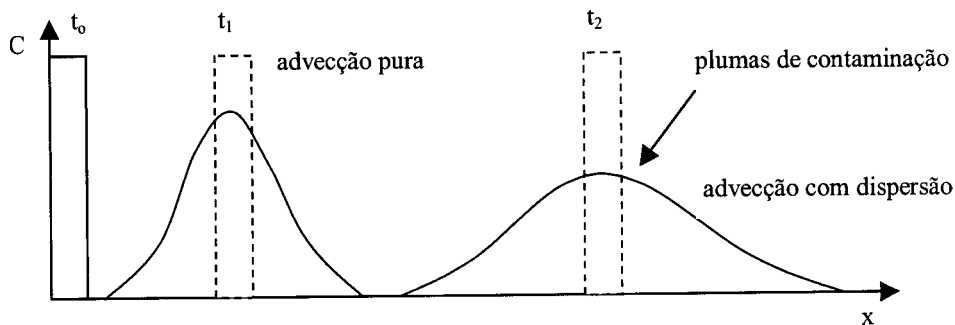


Figura 3 - Ilustração do processo de espalhamento causado pela dispersão; fonte instantânea.

Este espalhamento ocorre devido a dois fenômenos distintos:

Dispersão Mecânica

Este fenômeno causa um espalhamento do poluente devido às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso (Nobre, 1987). Numa escala microscópica, a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos (Freeze e Cherry, 1979). O primeiro ocorre em canais individuais, devido à rugosidade da superfície dos poros. As moléculas que estão mais próximas dos grãos têm maior atrito, portanto, movem-se mais lentamente (figura 4a). O segundo processo depende do tamanho dos poros na trajetória. Com a diferença na área superficial de contato entre o fluido e a superfície rugosa, a velocidade será maior ou menor (figura 4b). O terceiro processo está relacionado com a tortuosidade, ou comprimento da trajetória de fluxo (figura 4c).

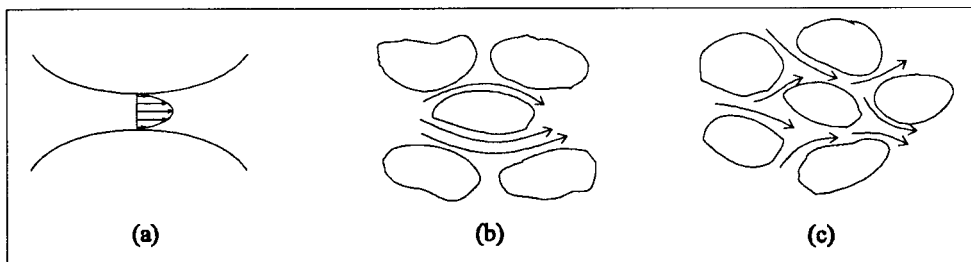


Figura 4 - Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica.

Difusão molecular

A difusão molecular é o processo no qual os constituintes iônicos e moleculares se movem sob a influência da energia cinética na direção do gradiente de concentração. Uma vez estabelecido o gradiente, as moléculas e íons tendem a se deslocar das regiões de maior concentração para as de menor, visando o equilíbrio de acordo com a figura 5. O transporte difusivo ocorre mesmo na ausência de fluxo hidráulico. (Freeze e Cherry, 1979).

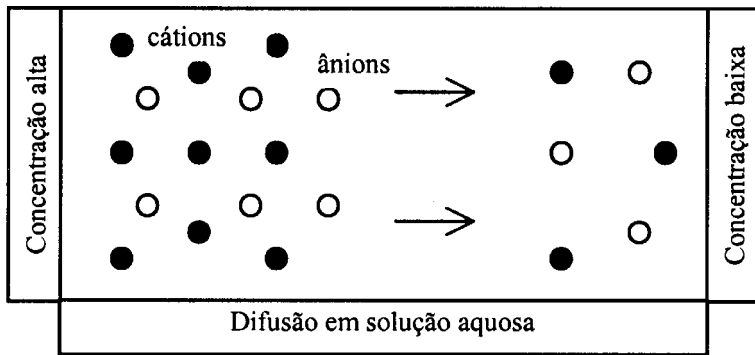


Figura 5 - Ilustração esquemática da difusão (Rowe et al, 1995).

Medindo-se a concentração do efluente ao longo do tempo e traçando o resultado em um gráfico em termos de concentração relativa (C/C_0), em função da razão entre o volume percolado (V_p) e o volume de vazios da amostra (V_v), obtém-se a curva normalizada da figura 6. Esta é denominada curva característica do transporte ou curva de chegada.

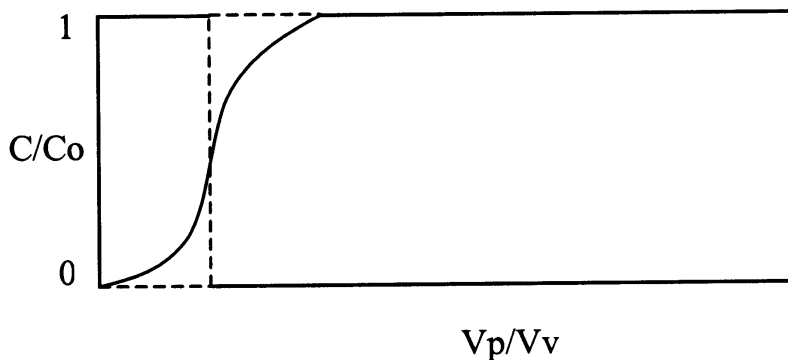


Figura 6 – Exemplo de uma curva de chegada.

Conforme citado, a dispersão hidrodinâmica possui duas componentes: a dispersão mecânica e a difusão molecular. Assim, a variável que descreve a

dispersão hidrodinâmica (D) pode ser definida como a soma de duas parcelas, que representam a dispersão mecânica ($\alpha \underline{v}$) e a difusão molecular (D^*), conforme a equação 2.2 (Freeze e Cherry, 1979).

$$D = \alpha * v + D^* \quad (2.2)$$

Onde:

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 ($L^2 T^{-1}$).

O parâmetro α é uma propriedade característica do meio poroso, enquanto D^* é propriedade da substância e do meio (Freeze e Cherry, 1979).

2.2.2. Processos Químicos

As reações químicas também devem ser consideradas no transporte de poluentes, dependendo do solo e da solução contaminada, em cada situação. Segundo Boscov, 1997, as reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração de contaminantes podem ser agrupadas em seis categorias: reações de adsorção-dessorção, reações ácido-base, reações de dissolução-precipitação, reações de oxi-redução, pareamento de íons ou complexação e síntese microbiana. As reações químicas mais relevantes nos problemas geotécnicos relativos à disposição de resíduos são as de adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo.

O transporte 1D de soluto através de solo homogêneo, saturado, em regime permanente de fluxo é representado da seguinte forma:

$$R_d \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

Segundo Ogata e Banks (1961) a solução da equação do transporte advectivo-dispersivo pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{C}{C_0} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R_d \cdot L - v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) + \exp \left(\frac{v \cdot L}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d \cdot L + v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (2.4)$$

Onde:

L – comprimento da coluna;

R_d – coeficiente de retardamento;

v – velocidade média;

t – tempo;

D – coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

A equação 2.4 é a solução dada por Ogata e Banks a equação diferencial do transporte advectivo-dispersivo, para as condições inicial e de contorno do ensaio em coluna.

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

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

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

Ogata e Banks (1961) mostram que o segundo termo pode ser negligenciado quando o número de Peclet for menor que 500, deste modo, deve-se ter

$$\frac{D_x}{v_x \cdot x} < 0.002 .$$

2.2.2.1. Adsorção

A adsorção é um dos processos mais importantes da qualidade da água, sendo utilizado tradicionalmente no tratamento de água de abastecimento, e atualmente, também na recuperação de águas contaminadas. A adsorção é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada numa interface entre fases. Quando substâncias contidas em um líquido se acumulam numa interface sólido-líquido, denomina-se adsorvato, a substância que está sendo removida da fase líquida e adsorvente, a fase sólida na qual a acumulação ocorre (Boscov, 1997).

Pode-se subdividir os mecanismos de adsorção em: adsorção física, quando a atração para a superfície é devida às forças de Van der Waals relativamente fracas; adsorção eletrostática, quando os íons na solução são atraídos pela superfície de carga elétrica oposta e adsorção química entre as moléculas do soluto em um ou mais átomos na superfície do sólido (Drever, 1997). A EPA (1992) considera a adsorção química uma ligação química real, geralmente covalente, entre uma molécula e átomos superficiais, em que a molécula pode perder sua identidade quando os átomos são rearranjados, formando novos compostos.

Segundo Drever (1997), para se entender o movimento dos metais pesados nos solos e na água subterrânea, é preciso ser capaz de modelar quantitativamente os processos de adsorção. A equação (ou representação gráfica) que relaciona a concentração de espécies adsorvidas nos sólidos e a concentração na solução é geralmente referida como isoterma. A maneira mais comum de quantificar geoquimicamente esse processo é dada pelo coeficiente de distribuição K_d ou pela função de distribuição K_f . Este coeficiente também atua como um indicador da mobilidade de um poluente num fluxo subsuperficial (Freeze e Cherry, 1979).

O coeficiente de distribuição, K_d , é um dos parâmetros mais importantes usados para estimar a migração de contaminantes presentes em soluções aquosas em contato com sólidos (USEPA, 1999a). Sua influência na migração de contaminantes pode ser ilustrada na figura 7.

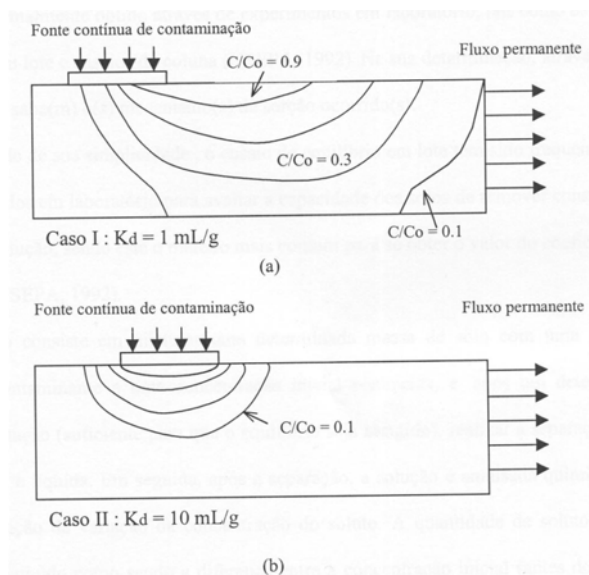


Figura 7 – Influência do parâmetro K_d na migração de contaminantes: (a) $K_d=1\text{ml/g}$; (b) $K_d=10\text{ml/g}$ (adaptado de USEPA, 1999a).

A mais simples isoterma de adsorção é dada pelo coeficiente de distribuição linear ou K_d linear, como mostra a figura 8.

$$C_{i(ads.)} = K_d \cdot C_{i(sol.)} \quad (2.5)$$

Onde:

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

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

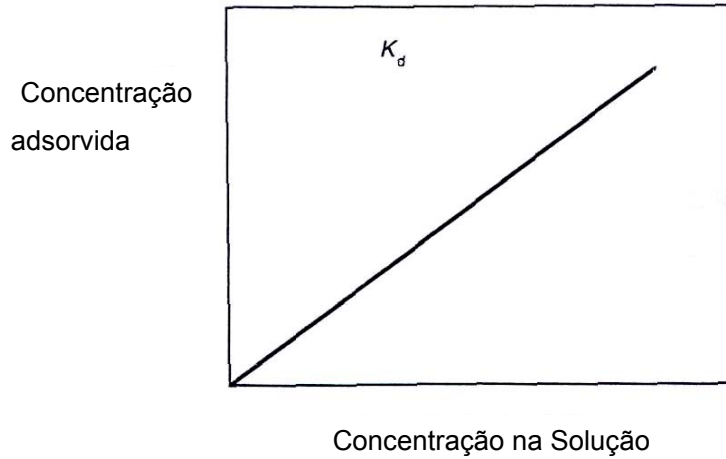


Figura 8 - Coeficiente de distribuição linear (Drever, 1997).

O coeficiente de distribuição linear, K_d , é dado em unidades de $L.M^{-1}$. O valor numérico do coeficiente de distribuição é função das propriedades do substrato do solo e da composição da solução; logo, cada poluente tem seu K_d ou K_f característico para um solo específico.

Quando a relação entre a concentração adsorvida e a concentração do poluente na solução não for linear, a correlação é dada por uma função de distribuição K_f . Equações teóricas são usualmente empregadas para as isotermas obtidas experimentalmente:

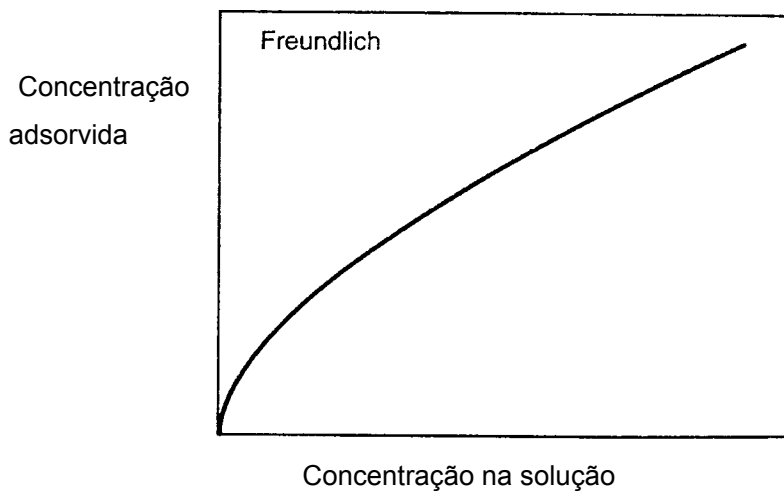


Figura 9 - Exemplo de uma isoterma de Freundlich (Drever, 1997).

A isoterma de Freunlich é dada por:

$$C_{i(ads.)} = Kf \cdot C_{i(sol.)}^n \quad (2.6)$$

Onde n é uma constante, geralmente menor que 1. O expoente $n < 1$ faz com que a curva se torne menos íngreme para maiores concentrações.

A isoterma de Langmuir foi originada da descrição da adsorção do gás de uma camada na superfície sólida. A correspondente constante de equilíbrio para a reação pode ser escrita como:

$$K_{lang.} = \frac{C_{i(ads.)}}{C_{i(sol.)} \cdot C_{sítioslivres}} \quad (2.7)$$

Considerando a superfície na qual ocorrerá adsorção, temos $C_{i(ads. \max.)}$, e a concentração das regiões em que o soluto é adsorvido é $C_{i(ads.)}$ e a concentração das regiões vazias é $C_{sítioslivres}$.

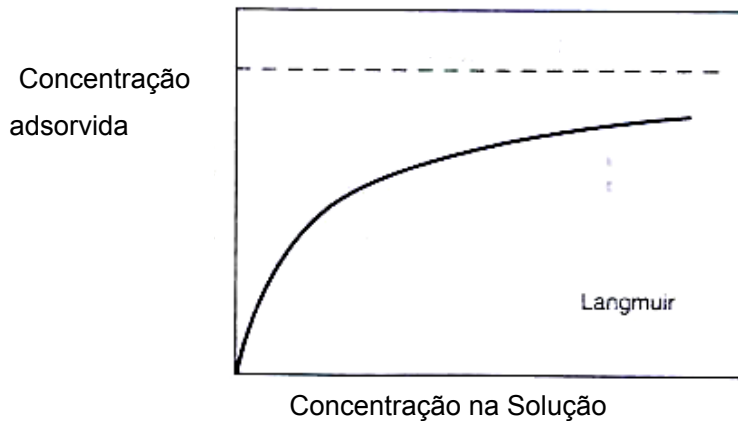


Figura 10 - Exemplo de uma isoterma de Langmuir (Drever, 1997).

O fator de retardamento é outro importante parâmetro que pode ser determinado através dos ensaios de batelada. É usado nos modelos de transporte de contaminantes, para descrever os processos de interação química entre o contaminante e o solo.

Determinação do coeficiente de retardamento R_d nos ensaios de batelada para isoterma linear para solo saturado:

$$R_d = 1 + \frac{\gamma}{n} \cdot K_d \quad (2.8)$$

Onde:

- γ - peso específico aparente seco (M/L^3);
- n - porosidade do solo (%);
- R_d - coeficiente de retardamento (adimensional).

2.2.2.2. Troca Iônica

A troca Iônica se divide em Troca Catiônica e Troca de Ânions.

Troca Catiônica

As partículas de argila são constituídas por placas microscópicas, possuindo, em geral, cargas negativas em suas faces devido às substituições isomórficas e às ligações quebradas em suas estruturas químicas (Grim, 1968). Estas cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis que aderem às superfícies e às extremidades das partículas de argila. A medida desta capacidade é conhecida como capacidade de troca catiônica. Os valores estão listados na tabela 5.

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

Mineral	Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g)
Caulinita	3 – 15
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Esmectita (Mont.)	80 – 150
Vermeiculita	100 – 150

A troca catiônica é um processo reversível, dependente do equilíbrio do sistema. Quanto maior for o valor da valência, maior será a preferência de troca (Nobre, 1987).

Mitchell (1976) apresentou uma série típica quanto à preferência de trocas catiônicas, em função do argilo-mineral para cátions bivalentes, como mostra a tabela 6.

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

Série Típica (Mitchell, 1976)
$\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Ba}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Fe}^{+3} < \text{Th}^{+4}$

A adsorção de cátions pode ser vista como uma competição entre cátions e H^+ nas regiões de superfície. Para baixo pH, a adsorção de cátions é mínima. (Drever, 1997). A figura 11 mostra a adsorção de alguns metais cátions.

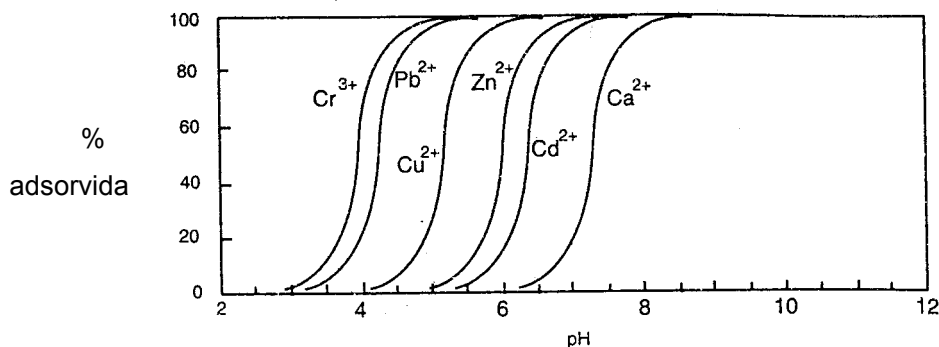


Figura 11 - Adsorção de cátions metálicos em função do pH (Dzombak e Morel, 1990).

Troca de Ânions

Apesar de menos estudada do que a troca catiônica, este tipo de troca também ocorre nos solos. Ela se dá em função da substituição de hidroxilas (OH^-) ou da adsorção de íons que possuam formas semelhantes ao tetraedro de sílica, como os fosfatos, arsenatos, e carbonatos, nas extremidades dos tetraedros de sílica (Grim, 1968).

A adsorção de ânions tem diferentes propriedades, tornando o comportamento da adsorção totalmente complexo (Drever, 1997). A figura 12 mostra a adsorção dos ânions com a variação do pH.

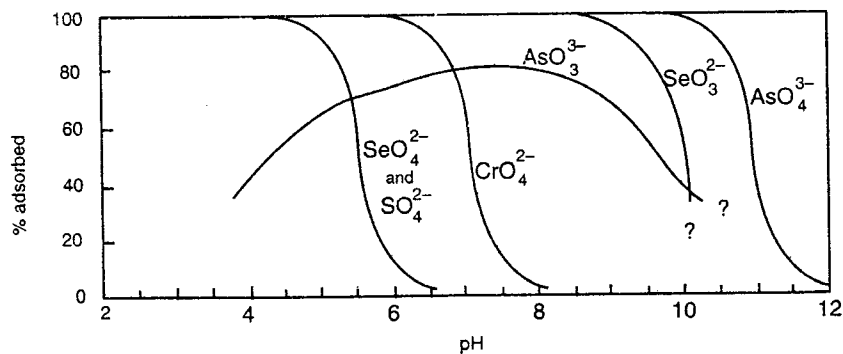


Figura 12 - Adsorção de ânions em função do pH (Dzombak e Morel, 1990).

A dessorção é a liberação de substâncias previamente adsorvidas é a liberação de soluto das partículas de solo para o fluido intersticial.

2.3.

Fatores que influenciam a mobilidade dos metais pesados

O transporte de poluentes no solo pode ser influenciado por alterações em três variáveis: o solo, o poluente e o meio ambiente. As alterações em uma dessas variáveis ocasionam modificações nas outras. As principais alterações, segundo Elbachá (1989), são:

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

- variáveis do poluente - tipo de poluente, concentração do poluente e outras substâncias presentes, densidade, viscosidade, pH, polaridade, solubilidade, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio;

- variáveis do ambiente - condições hidrogeológicas, condições aeróbicas/anaeróbicas, temperatura, microorganismos presentes, potencial de óxido-redução.

Os metais são cátions que, em sua maioria apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea por causa da troca catiônica e da sorção na superfície dos grãos minerais (Fetter, 1993). Os metais são móveis na água subterrânea se a relação Eh-pH é tal, que os íons solúveis existam e o solo tenha baixa capacidade de troca catiônica. (Dougy e Volk, 1983). As condições que promovem a mobilidade incluem a acidificação, solos arenosos com baixa quantidade de matéria orgânica e a ausência de argila.

Os metais pesados formam um grupo de contaminantes comumente encontrados em diversos tipos de resíduos. Eles são altamente tóxicos aos homens, animais e à vida aquática, como já foi visto na introdução. Os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas e nas águas subterrâneas são: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Hg. Estudos de retenção dos íons dos metais pesados, usados em solução com solos minerais argilosos puros (Caolinita, Illita e Montmorilonita), indicam alta capacidade de retenção pela argila suspensa com o aumento no pH (Yong, 1973).

Para qualquer cálculo envolvendo equilíbrio químico, adsorção ou, na verdade, toxicidade, é necessário o conhecimento da forma química em que o elemento se apresenta (Drever, 1987). Por exemplo, a solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$

em termos de espécies: Fe^{+3} , Fe^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Para diferentes valores de pe e pH existe uma espécie predominante.

Os diagramas pe e pH são gráficos que fornecem informações do equilíbrio da solubilidade, como mostra a figura 13.

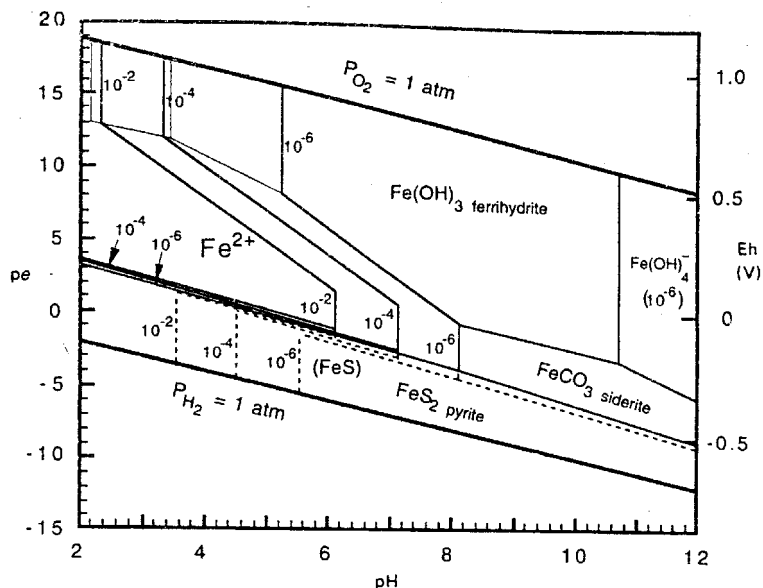


Figura 13 - Diagramas pe x pH para o $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Os diagramas, que serão mostrados a seguir, referem-se aos elementos específicos neste estudo.

Zinco, Cádmio e Chumbo

Estes elementos têm diversos aspectos em comum. A espécie dominante na solução é o cátion divalente (livre ou complexo). Sob condições oxidantes e pH baixo, são totalmente solúveis e têm mobilidade. Quando o pH aumenta, as concentrações tendem a decrescer, primeiro por causa da adsorção (Pb) e, posteriormente, por causa do limite de solubilidade dos carbonatos e óxidos/hidróxidos.

Sob condições redutoras, se o equilíbrio ocorre, todos são imobilizados como sulfídricos. Se o sulfídrico está ausente para Zn, Cd e Pb, o controle da solubilidade deve ser o mesmo sob condições oxidantes. A adsorção tem, geralmente, menos importância sob condições redutoras, porque os mais importantes substratos para adsorção, Fe e Mn oxihidróxidos, tendem, eles

mesmos, a se dissolverem. As figuras 14, 15 e 16 mostram os diagramas pe-pH destes elementos. (Drever, 1997).

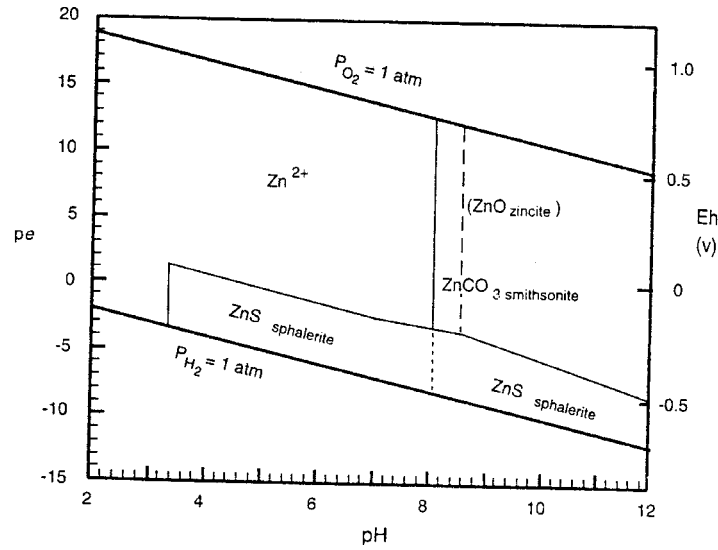


Figura 14 - Diagrama simplificado pe-pH para o Zinco (Drever, 1997).

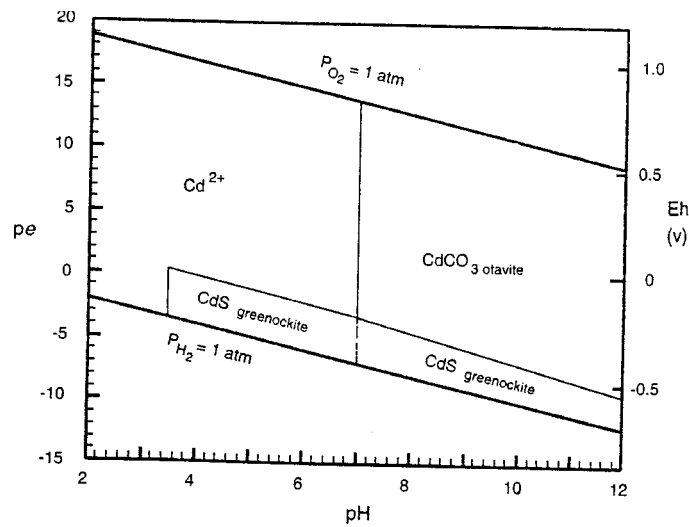


Figura 15 - Diagrama simplificado pe-pH para o Cádmio (Drever, 1997).

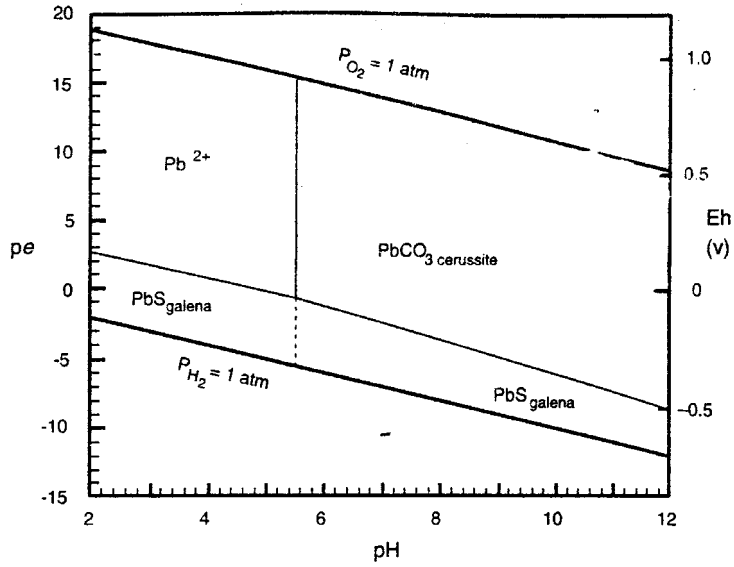


Figura 16 - Diagrama simplificado pe-pH para o Chumbo (Drever, 1997).

Cromo

Sob condições oxidantes, a forma hexavalente Cr(VI) (cromato) é estável como um ânion, não sendo fortemente adsorvido e, portanto, móvel no ambiente e tóxico. Sob condições intermediárias de redução, Cr (III) é estável no estado oxidante. É insolúvel em pH neutro e alcalino e solúvel em condições ácidas (Cr(OH)³). Em geral, Cr(III) é fortemente adsorvido. Seu diagrama está mostrado na figura 17.

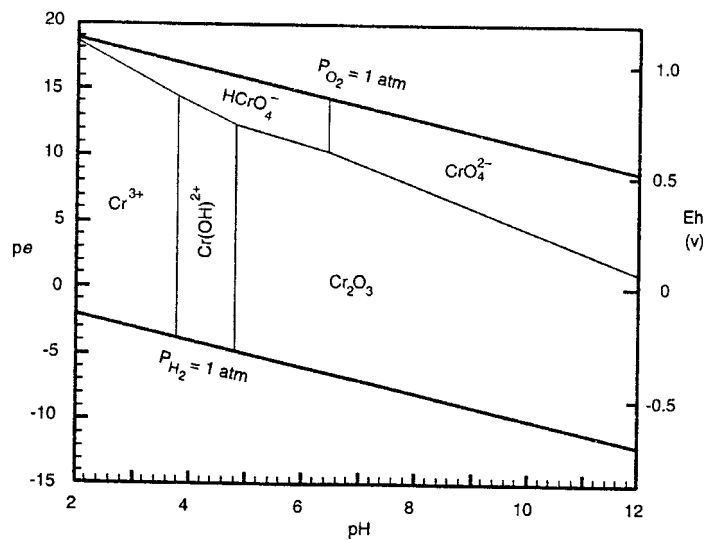


Figura 17 - Diagrama simplificado pe-pH para o Cromo (Brookins, 1988).

Neste trabalho serão abordados alguns fatores, sendo que, para melhor compreensão de como eles afetam o transporte de contaminantes, serão discutidas as influências dos mesmos nos parâmetros de transporte. Muitos dos fatores interferem nos processos de transferência de massa da fase líquida para a sólida – reações de adsorção e precipitação – sendo, portanto, o fator de retardamento um dos parâmetros mais afetados.

A mineralogia das argilas é um fator importante influenciando o transporte de contaminantes, uma vez que as propriedades típicas das argilas são função basicamente dos argilominerais. As diversas espécies de argilominerais influenciam, diferentemente, o comportamento dos solos, no que diz respeito à capacidade de adsorção, atividade e condutividade hidráulica. As espécies de argilominerais que determinam os extremos das propriedades dos solos são a caulinita e a montmorilonita. Assim, solos com predominância de caulinita possuem menor capacidade de troca catiônica, menor atividade e maior condutividade hidráulica do que solos com montmorilonita (Elbachá, 1989).

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

Mineral	Área Específica (m ² /g)	CTC (me/100g)
Caulinita	10-20	1
Ilita	80-100	150
Montmorilonita	800	100
Vermiculita	5-400	150

A variação do pH da solução pode ter diversos efeitos no transporte de contaminantes, dentre os quais podem-se citar: a alteração da capacidade de troca iônica e a precipitação de compostos, além da dissolução de componentes do solo (Borges et al, 1996).

Como a troca iônica é, em geral, o principal mecanismo de adsorção, é natural que a capacidade de adsorção dos solos seja também influenciada pelo pH da solução do meio. Normalmente, a adsorção de cátions inorgânicos aumenta com o aumento do pH.

Ao contrário do que ocorre com os cátions, a adsorção de ânions é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH maiores que oito, a capacidade de troca catiônica é consideravelmente maior, enquanto que, para valores abaixo de quatro, a troca de ânions pode ser significativa (Elbachá, 1989).

Outro fator importante a ser considerado é a velocidade de percolação. Valores elevados de velocidade implicam na redução do retardamento, visto que o tempo disponível para que as interações entre o solo e o soluto ocorram é menor. Por outro lado, o retardamento é máximo em situações de velocidade nula.

A variação da temperatura pode ter três efeitos básicos na retenção de substâncias: alterar a permeabilidade do solo, alterar a velocidade dos processos de transferência e propiciar a ocorrência de reações que não se processam à temperatura ambiente (Elbachá, 1989). De uma maneira geral, o fator de retardamento tende a aumentar à medida que diminui a concentração inicial da substância.

2.4. Resultados de pesquisas anteriores

2.4.1. Literatura Nacional

No IV REGEO – Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, alguns resultados interessantes relacionados com esta tese foram mostrados.

Bosco (1999) apresentou uma pesquisa sobre o transporte de doze metais através de argila laterítica compactada. Como a adsorção varia sensivelmente com o pH da solução, foram ensaiadas soluções com pH1 e pH4. A comparação entre os resultados dos ensaios de difusão com soluções de concentração de 100mg/L e variação no pH atesta a importância de correção do pH de resíduos muito contaminados. Pode-se passar de uma situação de migração por difusão com pouca retenção, para a de elevada retenção nas camadas superficiais de argila.

Com o objetivo de melhor uso das camadas, Leite (1999) mostrou um modelo da retenção e do transporte difusivo do potássio através de ensaios de batelada e ensaios de colunas de difusão. O solo estudado provém das proximidades da cidade de Ribeirão Preto SP. São Latossolos avermelhados, que apresentam a fração argila constituída principalmente por caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe/Al. Encontrou-se, para o coeficiente de distribuição, um valor de aproximadamente $1,2\text{cm}^3/\text{g}$ e um coeficiente de retardamento próximo de 10, o que revela uma significativa capacidade de retenção do potássio.

O perfil estudado por Farias (1999) apresenta valores de pH crescentes com a profundidade, correlacionando aos teores de matéria orgânica decrescentes. Para pH igual ou abaixo de 4, há favorecimento da mobilidade, enquanto que em pH maiores a tendência é favorecer a retenção. Para este caso, cujo perfil do solo apresenta a maioria dos elementos homogêneos, a matéria orgânica constitui o fator mais importante e com isso é o principal fator que controla a mobilidade dos elementos.

No V REGEO, Machado (2003) apresentou resultados de ensaios de coluna que mostraram uma elevada capacidade de absorção do chumbo pelo solo residual expansivo, encontrado no município de Santo Amaro da Purificação-BA. Encontrou-se um Kd de 19,51 e um coeficiente de retardamento de 52,7 que é extremamente elevado. Estes valores caracterizam o solo do local como uma barreira natural à propagação das plumas de contaminantes em sub-superfícies.

Ribeiro (2003) buscou o desenvolvimento de uma tecnologia para o reprocessamento de zinco e chumbo no caso da contaminação, na cidade de Santo Amaro da Purificação, na região metropolitana de Salvador-BA. A idéia foi utilizar o ácido clorídrico para extração de metais da escória, diminuindo sua toxicidade, agregando valor e possibilitando a geração de recursos para o abastecimento do passivo ambiental da cidade. Os resultados preliminares indicaram que a lixiviação ácida é capaz de remover mais de 90% dos principais metais de interesse.

Nascentes (2003) realizou ensaios de batelada e coluna para determinação de parâmetros de transporte de alguns metais pesados em um solo residual maduro (horizonte B). Dentre as principais conclusões, destacam-se a seqüência de mobilidade obtida para os metais estudados - $Mn^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cr^{+3}$ e os valores do fator de retardamento de metais em colunas de solo - Mn com $R=18,0$; Zn com $R=27,0$ e Cd com $R=37,0$.

Coelho (2003) fez uma avaliação da concentração subterrânea por metais pesados, na área do Aterro de disposição de resíduos sólidos urbanos de Catas Altas, MG. Os resultados apresentados na tabela 8 mostram que o fator de retardamento é inversamente proporcional à carga hidráulica.

Tabela 8 - Fator de retardamento x carga hidráulica.

Ensaio de Coluna Carga Hidráulica (cm)	Fator de Retardamento (R)				
	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn

39	1,92	8,25	2,30	3,35	2,00
102	0,90	3,23	1,05	1,49	0,88

Uma análise geoquímica mostrou que nos metais Cd e Zn os fenômenos da adsorção e da troca catiônica são os mecanismos de interação mais importantes. O cromo é o metal que apresenta maior retenção, seguido do chumbo.

2.4.2. Literatura Internacional

Segundo Yong (1993), os resultados obtidos nos testes de adsorção com metais pesados também indicaram que a mudança no pH da solução no solo resulta numa correspondente mudança no mecanismo de retenção dos metais pesados nos solos. Para altos valores de pH, mecanismos de precipitação (precipitação de hidróxidos e carbonatos) dominam o processo. Para pH decrescente, a precipitação se torna menos importante e a troca catiônica se torna predominante. Em geral temos:

- para pH ácido: adsorção;
- para valores de pH perto da neutralidade: a retenção dos metais pesados dependerá dos tipos de metais pesados presentes;
- para condições básicas: co-precipitação e os metais precipitam-se como carbonatos ou outros sais, dependendo dos ligantes presentes.

A capacidade de retenção observada em solos mostra a seguinte ordem de retenção para os argilominerais: kaolinita < illita < montmorilonita, correspondendo com o CTC dos argilominerais. Com respeito à retenção de Pb, Cu, Zn e Cd, os resultados mostram que, quando o pH da solução é maior do que 4, os metais pesados são retidos no solo na fração capaz de trocas, formando novos hidróxidos (precipitação) e resultando, portanto, em maiores quantidades de metal pesado total retido. Mas quando as quantidades de ácido aumentam ou quando o pH se torna menor do que quatro, apenas a fração metal é capaz de trocas, o que resulta em menores quantidades de metal pesado total retido. (Yong, 1993b).

O transporte de colóides inorgânicos é também afetado pelo pH. Segundo Satmark (1996), para pH baixo, Goethita é fortemente retida pelo quartzo. O transporte de iodato é altamente alterado na presença de Goethita com baixo pH.

Gerritse (1996) estudou a adsorção de cádmio em solos arenosos através dos ensaios de batelada e pela lixiviação em pequenas colunas de solo. A adsorção do cádmio aumenta linearmente com o aumento de matéria orgânica contida e exponencialmente com o acréscimo de pH. O cádmio é significativamente mobilizado em solos arenosos pela matéria orgânica dissolvida.

Em relação à dessorção destes metais pesados, Wang (1997) estudou o comportamento do Cd e Ni na presença de cálcio em solos de sub-superfície usando ensaios de batelada. A adsorção de Cd e Ni pelo solo foi drasticamente reduzida e o transporte através dos solos foi significativamente aumentado na presença de cálcio. Estes efeitos foram atribuídos à competição entre cálcio e estes metais nas regiões trocáveis na superfície do solo. O volume da solução de CaCl_2 requerido para remover certa porcentagem de Cd decresce com o aumento da concentração de CaCl_2 . Contudo, a concentração de CaCl_2 usada no fluxo do solo não afetou significativamente a porcentagem final de Cd removido, que foi de 90%.

No estudo do transporte de contaminantes, os principais ensaios de laboratório que nos fornecem informações dos parâmetros são os ensaios de batelada e os ensaios de coluna. Os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote e em coluna são diferentes, já que nos primeiros as partículas do solo ficam mais expostas à adsorção. Portanto, experimentos com ensaios de batelada podem ser vantajosos para simular a interação solo-metal, apenas se a velocidade de infiltração no solo for muito lenta.

Johnson (1990) mostrou que a fração da concentração inicial de cádmio adsorvida pela Goethita depende do pH da solução, da concentração inicial de cádmio e da temperatura, sendo o efeito da temperatura o menos significativo.

Allen (1995) mostrou que há uma relação entre o coeficiente de dessorção e o coeficiente de adsorção, e concluiu que os ensaios de batelada dão uma boa estimativa dos valores que podem ser obtidos para a dessorção num sistema dinâmico.