



**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE ENGENHARIA E ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
Área de Concentração: Infra-estrutura e Meio Ambiente**

Márcio Felipe Floss

**Capacidade de retenção de Cádmio do solo de fundo
da estação de tratamento de esgoto de Passo Fundo - RS**

**Passo Fundo
2008**

Márcio Felipe Floss

**Capacidade de retenção de Cádmio do solo de fundo
da estação de tratamento de esgoto de Passo Fundo - RS**

Orientador: Professor Antônio Thomé, Dr.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia para obtenção do grau de Mestre em Engenharia na Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo na Área de concentração Infra-estrutura e Meio Ambiente

Passo Fundo

2008

Márcio Felipe Floss

**Capacidade de retenção de Cádmio do solo de fundo
da estação de tratamento de esgoto de Passo Fundo - RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia para obtenção do grau de Mestre em Engenharia na Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo na Área de concentração Infra-estrutura e Meio Ambiente

Data de aprovação: Passo Fundo, 25 de março de 2008.

Os membros componentes da Banca Examinadora abaixo aprovam a Dissertação.

Antônio Thomé, Dr.
Orientador

Maria Eugenia Gimenez Boscov, Dra.
Universidade de São Paulo

Pedro Domingos Marques Prietto, Dr.
Universidade de Passo Fundo

Pedro Alexandre Varella Escosteguy, Dr.
Universidade de Passo Fundo

Passo Fundo
2008

Dedico esta dissertação aos meus pais Elmar e Sandra, e à minha esposa Sandra.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, pela presença constante em nossas vidas.

Aos meus pais Elmar e Sandra pelo constante apoio e incentivos, durante minha formação como pessoa e profissional.

À minha esposa Sandra, por sempre compreender, confiar e apoiar meus trabalhos, através de seu carinho e amor.

Ao Prof. Antônio Thomé, pela amizade, orientação e conhecimento adquirido por todos esses anos , desde a graduação.

Ao bolsista Eduardo Korf, pela grande ajuda e participação, com seu largo conhecimento técnico.

Ao amigo Leunir Freitas, funcionário do Laboratório de Geotecnia, pela incondicional ajuda.
À CORSAN, pela disponibilização das coletas de material e informações.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia, através dos professores e a secretária Marli, por me apoiarem e me incentivarem durante o estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pelo apoio financeiro.

Resumo

O acréscimo significativo da população e do consumo, ocasiona o aumento do volume de esgoto gerado, bem como os riscos de contaminação do solo devido a disposição do efluente em contato com o meio. Assim, torna-se necessário conhecer o comportamento da pluma de contaminação no interior do solo. No caso de estudo de migração de contaminante no solo, quando o alvo está longe da fonte de contaminação, os microorganismos se tornam de importância secundária. O fator mais nocivo ao meio ambiente, neste caso, são os metais tóxicos presentes no esgoto sanitário. O cádmio por apresentar uma alta toxicidade para os animais, e pela possibilidade de conter no esgoto, decidiu-se estudá-lo. Para a obtenção dos parâmetros de mobilidade do contaminante foram realizados ensaios de batelada e de difusão. As análises do ensaio de batelada resultaram no coeficiente de distribuição k_d igual a 4,41 g/cm³. As análises do ensaio de difusão apresentaram uma baixa evolução da pluma de contaminação. Dessa forma, as análises demonstram que a migração do contaminante no interior do solo avança lentamente.

Palavras-chaves: Atenuação natural, Cádmio, ETE, Transporte de contaminantes.

Abstract

The representative addition of the population and consumption causes an increase in the volume of sewage generated, as well as the risks of soil contamination due to disposal of sewage in contact with the medium. Therefore it is necessary to know the behavior of the plume of contamination in the ground. In the case of contaminant migration study in the soil, when the target is far from the source of contaminant, the microorganisms become of secondary importance. The most harmful to the environment, in this case, are toxic metals present in the sewage. The high level of cadmium toxicity to animals, and the possibility of containing in the sewage, it was decided to study it. To obtain the parameters of contaminant mobility were conducted tests of batch and diffusion. The analyses of the batch test resulted in the distribution coefficient k_d equal of 4.41 g/cm. The analyses of the diffusion test showed a low diffusion of plume evolution of contamination. However, the analyses show that the migration of the contaminant in the ground moves slowly.

Keywords: Natural attenuation, Cadmium, ETE, Transport of Contaminants.

Lista de Figuras

Figura 1 – Processos físicos e químicos que influenciam no transporte de contaminante	10
Figura 2 – Mecanismos da dispersão mecânica	12
Figura 3 – Esquema do processo de difusão molecular	13
Figura 4 – Exemplo de Curva de chegada.....	13
Figura 5 – Influência do k_d na migração de contaminante no solo.....	16
Figura 6 – Isoterma do coeficiente de distribuição linear, K_d	17
Figura 7 – Isoterma do coeficiente de distribuição de Freundlich, K_f	18
Figura 8 – Série de preferência de troca catiônica	20
Figura 9 – Adsorção de cátions metálicos em função do pH	20
Figura 10 – Esquema do ensaio de coluna com concentração controlada	24
Figura 11 – Esquema do ensaio de coluna com efluente coletado	25
Figura 12 – Esquema da câmara de difusão com agitação.....	26
Figura 13 – Cronograma de atividades da pesquisa	28
Figura 14 – ETE Araucárias.....	29
Figura 15 – Planta topográfica da ETE Araucárias.....	30
Figura 16 – Perfil do solo natural da ETE Araucárias	30
Figura 17 – Gráfico da análise granulométrica do solo.....	32
Figura 18 – Desenho esquemático do equipamento de coluna.....	34
Figura 19 – Desenho esquemático da câmara de difusão.....	36
Figura 20 – Curva breakthrough do ensaio de coluna em aço inoxidável.....	40
Figura 21 – Gráfico de permeabilidade dos corpos de prova.....	42
Figura 22 – Curva breakthrough do ensaio de coluna.....	43
Figura 23 – Resultado do Ensaio de Batelada.....	44
Figura 24 – Análise da solução da câmara de difusão para os CP 1, CP2 e CP3.....	46
Figura 25 – Análise do corpo de prova do ensaio de difusão.....	46
Figura 26 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-3}$ cm, em cm.....	47
Figura 27 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-2}$ cm, em cm.....	48
Figura 28 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-1}$ cm, em cm.....	48
Figura 29 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^0$ cm, em cm	48
Figura 30 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+1}$ cm, em cm	49
Figura 31 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+2}$ cm, em cm	49
Figura 32 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+3}$ cm, em cm	49
Figura 33 – Análise paramétrica de dispersão.....	50
Figura 34 – Análise de Difusão, $D^* = 7.10^{-6}$ cm ² /s.....	51
Figura 35 – Análise de difusão, $D^* = 7.10^{-2}$ cm ² /s, em cm	52
Figura 36 – Análise do coeficiente de difusão	53
Figura 37 – Migração da pluma de contaminação após 1 ano, em cm.....	54
Figura 38 – Migração da pluma de contaminação após 5 anos, em cm	54
Figura 39 – Migração da pluma de contaminação após 50 anos, em cm	55
Figura 40 – Migração da pluma de contaminação após 500 anos, em cm	55

Lista de Quadros

Quadro 1 – Fração da composição do esgoto sanitário doméstico, em %	5
Quadro 2 – Constituição do esgoto sanitário doméstico	6
Quadro 3 – Inconvenientes do lançamento in natura de esgoto nos corpos d'água	7
Quadro 4 – Principais características físicas do esgoto sanitário doméstico.....	8

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilo-minerais.....	19
Tabela 2 – Granulometria do solo	31
Tabela 3 – Análise básica e de micronutrientes do solo.....	32
Tabela 4 – Características físicas e químicas do esgoto.....	33
Tabela 5 – Valores referentes ao ensaio de coluna em aço inoxidável	39
Tabela 6 – Características dos corpos de prova	41
Tabela 7 – Ensaio de permeabilidade dos corpos de prova.....	41
Tabela 8 – Valores referente ao ensaio de coluna	42
Tabela 9 – Análise de concentração de equilíbrio das amostras de batelada	43
Tabela 10 – Sorção de cádmio pelo solo.....	44
Tabela 11 – Concentrações das amostras coletadas das soluções, CP 1, CP 2 e CP 3.....	45
Tabela 12 – Análise paramétrica de dispersão	50
Tabela 13 – Análise do coeficiente de difusão	52

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.4.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 ESGOTO SANITÁRIO.....	4
2.2 CÁDMIO	8
2.3 TRANSPORTE DE CONTAMINANTE	9
2.4 PROCESSOS FÍSICOS.....	10
2.5 PROCESSOS QUÍMICOS	15
2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NA MIGRAÇÃO DO CONTAMINANTE NO SOLO.....	20
2.7 ENSAIO DE COLUNA.....	22
2.8 ENSAIO DE BATELADA.....	23
2.9 ENSAIO EM CÂMARA DE DIFUSÃO.....	24
3 MÉTODOS E MATERIAIS	28
3.1 SOLO	29
3.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	31
3.2 ESGOTO.....	33
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO.....	33
3.3 ENSAIO DE COLUNA	34
3.4 ENSAIO DE BATELADA.....	35
3.5 ENSAIO NA CÂMARA DE DIFUSÃO.....	36
3.6 ANÁLISE NUMÉRICA DE MIGRAÇÃO DO CONTAMINANTE ATRAVÉS DO SOLO	37
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	39
4.1 ENSAIOS INICIAIS	39
4.1.1 EQUIPAMENTO DE COLUNA DE AÇO INOXIDÁVEL	39
4.1.2 EQUIPAMENTO DE COLUNA DE PVC	40
4.2 ENSAIOS FINAIS.....	43
4.2.1 ENSAIOS DE BATELADA	43
4.2.2 ENSAIOS NA CÂMARA DE DIFUSÃO	45
4.3 ANÁLISE NUMÉRICA.....	47
4.3.1 ANÁLISE PARAMÉTRICA DE DISPERSÃO	47
4.3.2 COEFICIENTE DE DIFUSÃO	51
4.3.3 MIGRAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO	54
5 CONCLUSÕES	56
5.1 CONCLUSÕES DA PESQUISA	56
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

No ano de 2006, foi inaugurada a Estação de Tratamento de Esgotos – ETE Araucárias no município de Passo Fundo, no intuito de coletar o esgoto da região central do município, abrangendo aproximadamente 20% da rede de esgoto.

O esgoto coletado é direcionado à estação de recalque também localizada na BR-285, distante aproximadamente 2 km da ETE, onde recebe um pré-tratamento. Após, é bombeado para a ETE, onde é disposto numa rede de 4 lagoas. A primeira lagoa é anaeróbia, a segunda facultativa e as duas últimas de maturação.

No projeto executivo da estação de tratamento, não foi previsto nenhum sistema de proteção quanto à infiltração do esgoto através do solo de fundo das lagoas da ETE, somente foi utilizado solo de regularização topográfica do fundo das lagoas. Este fato coloca em risco de contaminação o solo e, conseqüentemente, a água subterrânea. Outro fator existente, é que a ETE se encontra em uma região de banhados e nascentes, e que em períodos de chuvas, ocasiona o afloramento do lençol freático.

1.2 Problema de Pesquisa

Devido ao fato da ETE Araucárias não conter nenhum sistema de impermeabilização, necessita-se conhecer a capacidade de atenuação natural do solo do fundo da lagoa, diante das reações com o contaminante, neste caso o esgoto, sendo imprescindível conhecer o fenômeno de transporte do contaminante no interior do solo.

QUESTÃO DA PESQUISA: Qual a capacidade de atenuação do cádmio presente no esgoto sanitário pelo solo do fundo da lagoa anaeróbia da ETE Araucária e como ocorre a migração do contaminante no interior do solo?

1.3 Justificativa

O esgoto possui em sua composição inúmeros microorganismos causadores de doenças, onde se destacam vírus, bactérias e parasitas. Porém, o período de sobrevivência máxima de vírus, bactérias e protozoários são de 100 dias e o período habitual é de apenas 20 dias. No caso de estudo de migração de contaminante no solo, quando o alvo está longe da fonte de contaminação, os microorganismos se tornam de importância secundária. O fator mais nocivo ao meio ambiente, neste caso, são os metais tóxicos presentes no esgoto sanitário. Estes metais, embora não sejam característicos do esgoto doméstico, estão presentes no esgoto devido às pequenas indústrias, que acabam lançando seus efluentes na rede de coleta do esgoto. Conforme Nuvolari (2003), quando os metais são ingeridos por seres vivos, podem ser transportados para outros animais através da cadeia alimentar. No caso de seres humanos, os metais tóxicos podem causar sérios problemas pulmonares, renais e no sistema nervoso. (NUVOLARI, 2003). Dentre os problemas que o cádmio pode provocar, Dias et al. (2003), apontam a anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais, como as mais preocupantes.

O fato de não haver proteção do solo devido a exposição do esgoto em contato direto com o mesmo, pode causar a contaminação da água subterrânea, a qual é utilizada por diversas famílias no entorno da estação para consumo próprio e também animal. Um fator que se torna imprescindível ao estudo é o conhecimento de como irá se propagar a pluma de contaminação no interior do solo. Também se deve estudar se o solo local apresenta capacidade de atenuação de metais.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a capacidade de atenuação do cádmio presente no esgoto sanitário pelo solo do fundo da lagoa anaeróbia da ETE Araucária e analisar, através da modelagem numérica, a migração deste metal tóxico ao longo do tempo no solo.

1.4.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Avaliar a capacidade de atenuação do solo através de ensaios de laboratório;
- Obter os parâmetros de transporte de contaminante;
- Analisar a migração do contaminante no interior do solo.

1.5 Estrutura metodológica

A estrutura metodológica do trabalho é composta por cinco capítulos. Além do presente capítulo, no qual se apresenta o problema de pesquisa, a justificativa, os objetivos e as delimitações do trabalho, este relatório está composto por mais quatro capítulos.

No capítulo 2, apresenta-se a revisão da literatura referente à característica do esgoto, sua composição e riscos que podem trazer a saúde, ao transporte de contaminante e alguns de seus processos, e aos ensaios de coluna e batelada utilizados neste estudo.

No capítulo 3, descreve-se o método de pesquisa utilizado no presente trabalho, indicando o solo e o esgoto utilizados, descreve-se os ensaios de coluna e batelada e apresenta-se o método de análise numérica de transporte do contaminante no solo através de software.

No capítulo 4, são apresentados e analisados os resultados obtidos das caracterizações, ensaios de laboratório e análises numéricas.

No capítulo 5, apresenta-se as conclusões obtidas no trabalho e sugere-se etapas para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Esgoto sanitário

De acordo com a NBR – 9648 (ABNT, 1986), esgoto sanitário é definido como “despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. Esta norma define também cada um destes termos:

- esgoto doméstico: “despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas”;
- esgoto industrial: “despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos”;
- água de infiltração: “toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações”;
- contribuição pluvial parasitária: “parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário”.

Conforme Araújo (2003), o esgoto é gerado a partir da água de abastecimento, no qual o volume de esgoto varia conforme a quantidade de água consumida. Esta quantidade de água é expressa através do termo taxa de consumo per capita, sendo usualmente considerada para projeto 200 l/hab.dia, porém em grandes cidades, este consumo pode chegar a quatro vezes maior. Este consumo superior resulta num maior volume de esgoto e mais diluído, pois a quantidade de resíduo sólido gerado por habitante não altera.

Na taxa de consumo per capita de água, está incluso o consumo industrial através de pequenas indústrias situadas na malha urbana. No caso de indústrias maiores, o esgoto industrial deve ser medido no local de saída do efluente, a fim de quantificar a diferença para

o esgoto esperado na rede. O mesmo fato ocorre para hospitais, escolas e quartéis, devendo quantificar o volume de esgoto gerado nestes estabelecimentos. (ARAÚJO, 2003)

Segundo von Sperling (1996); Araújo (2003) e Nuvolari (2003), o esgoto sanitário doméstico contém aproximadamente 99,9 % de água e o restante é proveniente de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Assim, por causa destes 0,1 %, torna-se necessário o tratamento do esgoto.

Araújo (2003) apresenta estes números divididos, conforme o Quadro 1. Devido à expressiva fração de água no esgoto doméstico, admite-se que as propriedades físicas do esgoto sejam as mesmas da água.

Composição	Parcela
Água	99,87
Sólidos sedimentáveis	0,04
Sólidos não sedimentáveis	0,02
Substâncias dissolvidas	0,07

Fonte: Adaptado de Araújo (2003)

Quadro 1 – Fração da composição do esgoto sanitário doméstico, em %

De acordo com Nuvolari (2003), nestes sólidos proliferam microorganismos, podendo conter organismos patogênicos, oriundos das fezes humanas. Também pode conter poluentes tóxicos, principalmente, fenóis e metais pesados, devido à participação do esgoto industrial.

Conforme von Sperling (1996), a característica do esgoto depende dos usos e das formas os quais são exercidos, variando conforme o clima, situação social e econômica e hábitos da população.

No Quadro 2, Nuvolari (2003) apresenta a constituição do esgoto sanitário doméstico. Para efeito de tratamento, essas substâncias devem ser consideradas impurezas da água, devendo ser retiradas para purificar água através de tratamentos físicos, químicos e biológicos.

Substâncias	Origem	Observação
Sabões	Lavagem de louças e roupas	-----
Detergentes (biodegradáveis ou não)	Lavagem de louças e roupas	A maioria dos detergentes contém o nutriente fósforo na forma de polifosfato.
Cloreto de Sódio	Cozinhas e na urina humana	Cada ser humano elimina pela urina de 7 a 15 gramas/dia.
Fosfatos	Detergentes e na urina humana	Cada ser humano elimina, em média, pela urina 1,5 gramas/dia.
Sulfatos	Urina humana	-----
Carbonatos	Urina humana	-----
Uréia, amoníaco e ácido úrico	Urina humana	Cada ser humano elimina de 14 a 42 gramas de uréia por dia.
Gorduras	Cozinhas e fezes humanas	-----
Substâncias córneas, ligamentos da carne e fibras vegetais não digeridas	Fezes humanas	Vão se constituir na porção de matéria orgânica em decomposição, encontrada nos esgotos.
Porções de amido (glicogênio, glicose) e de protéicos (aminoácidos, proteínas, albumina)	Fezes humanas	Idem
Urobilina, pigmentos hepáticos, etc.	Urina humana	Idem
Mucos, células de descamação epitelial	Fezes humanas	Idem
Vermes, bactérias, vírus, leveduras, etc.	Fezes humanas	Idem
Outros materiais e substâncias: areia, plásticos, cabelos, sementes, fetos, madeira, absorventes femininos, etc.	Areia: infiltrações nas redes de coleta, banhos em cidades litorâneas, parcela de águas pluviais, etc. Demais substâncias são lançadas indevidamente nos vasos sanitários	-----
Metais tóxicos e fenóis	Esgoto industrial	-----
Água	-----	99,9 %

Fonte: Adaptado de Nuvolari (2003)

Quadro 2 – Constituição do esgoto sanitário doméstico

A falta do tratamento de esgoto através das estações de tratamento de esgoto (ETE), representam os inconvenientes apresentados no Quadro 3.

Características	Inconvenientes
Matéria orgânica solúvel	Provoca e depleção do oxigênio dissolvido, contido na água dos rios. Mesmo tratado, o despejo deve estar na proporção da capacidade de assimilação do curso d'água. Algumas dessas substâncias podem ainda causar gosto e odor às fontes de abastecimento de água. Ex.: fenóis
Elementos potencialmente tóxicos	Ex: cianetos, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, zinco, etc. Apresentam problemas de toxicidade, tanto às plantas quanto aos animais e ao homem, podendo ser transferidos através da cadeia alimentar.
Cor e turbidez	Indesejáveis sob o ponto de vista estético. Exigem maiores quantidades de produtos químicos para o tratamento dessa água. Interferem na fotossíntese das algas nos lagos.
Nutrientes	Principalmente nitrogênio e fósforo, aumentam a eutrofização dos lagos e dos pântanos. Inaceitáveis em áreas de lazer e recreação.
Materiais refratários	Aos tratamentos: Ex.: ABS (alquil-benzeno-sulfurado). Formam espumas nos rios; não são removíveis nos tratamentos convencionais.
Óleos e graxas	Os regulamentos exigem geralmente sua completa eliminação. São indesejáveis esteticamente e interferem com a decomposição biológica (os microrganismos geralmente morrem se a concentração de óleos e graxas for superior a 20 mg/L).
Ácidos e álcalis	A neutralização é exigida pela maioria dos regulamentos; dependendo dos valores de pH do líquido há interferência com a decomposição biológica com a vida aquática
Materiais em suspensão	Formam bancos de lama nos rios e nas canalizações de esgoto. Normalmente provocam decomposição anaeróbia da matéria orgânica, com liberação de gás sulfídrico e outros gases malcheirosos.
Temperatura elevada	Poluição térmica que conduz ao esgotamento do oxigênio dissolvido no corpo d'água.

Fonte: Adaptado de Jordão e Pessoa (1995 apud Nuvolari, 2003)

Quadro 3 – Inconvenientes do lançamento in natura de esgoto nos corpos d'água

O Quadro 4 apresenta as características físicas do esgoto sanitário doméstico, sob os aspectos de temperatura, cor, odor e turbidez.

Parâmetro	Descrição
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> - Ligeiramente superior à da água de abastecimento - Variação conforme as estações do ano - Influência na atividade microbiana - Influência na solubilidade dos gases - Influência na viscosidade do líquido
Cor	<ul style="list-style-type: none"> - Esgoto fresco: ligeiramente cinza - Esgoto séptico: cinza escuro ou preto
Odor	<ul style="list-style-type: none"> - Esgoto fresco: odor oleoso, relativamente desagradável - Esgoto séptico: odor fétido, devido ao gás sulfídrico e outros produtos da decomposição - Despejos industriais: odores característicos
Turbidez	<ul style="list-style-type: none"> - Causada por uma grande variedade de sólidos em suspensão - Esgotos mais frescos ou mais concentrados: geralmente maior turbidez

Fonte: Adaptado de Qasim (1985 apud VON SPERLING, 1996)

Quadro 4 – Principais características físicas do esgoto sanitário doméstico

2.2 Cádmio

O cádmio é um elemento químico de símbolo Cd, considerado como metal tóxico de número atômico 48, apresentando 48 prótons e 48 elétrons. O cádmio pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Conforme Cardoso e Chasin (2001), possui consistência maleável, facilmente cortado por uma faca. A abundância na natureza, situa-se na ordem de 0,1 a 0,2 mg/kg.

O elemento cádmio está situado no grupo II B, raramente encontrado na natureza no estado puro. O cádmio está associado a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre, tendo sua primeira purificação ocorrido em 1817, por Friedrich Strohmeyer. (WIKIPEDIA 2007; CARDOSO e CHASIN, 2001)

De acordo com Cardoso e Chasin (2001), o cádmio é utilizado em diversos produtos industriais, abrangendo cinco categorias de maior consumo, em revestimento do aço e do

ferro, como estabilizador para cloreto de polivinila, como pigmento para plásticos e vidros, fabricação de baterias de níquel e cádmio, e fertilizantes fosfatados de uso na agricultura.

Conforme Johansson et al. (2001), as emissões de Cd, entre outros, são transportados de vastas zonas da Europa e depositados longe de suas origens. Cerca de 80% da deposição atmosférica desses metais no sul da Suécia são originários de emissões geradas em outros países. Como resultado desse aumento antropogênico de deposição, as concentrações de metais têm aumentado consideravelmente nas camadas de solos florestais, principalmente durante o século 20.

O cádmio por ser considerado um metal tóxico, representa riscos a saúde animal e humana, entre eles, Dias et al. (2003), citam a anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais. A primeira doença causada por esse metal foi uma lesão pulmonar ocorrida na década de 30, como destaca Nordberg (2004), e após a II Guerra Mundial, uma doença com fratura óssea foi identificada no Japão.

2.3 Transporte de contaminante

A análise eficaz do transporte de contaminante depende das propriedades deste e do tipo de solo que pretende se estudar. Conhecendo-se as propriedades físicas e químicas do contaminante e do solo, bem como a interação entre o contaminante e o substrato, é possível prever o comportamento do soluto no interior do solo e assim projetar corretamente as barreiras impermeáveis de solo.

Conforme Rowe (1987 apud KACZMAREK et al. 1997), o fenômeno básico que controla o transporte de contaminantes através de solos com baixa permeabilidade são o fluxo do líquido induzido pela pressão, difusão do contaminante no líquido pela concentração e a interação entre o líquido e o solo através de vários mecanismos, sendo geralmente relacionado à concentração ou a um gradiente.

Conforme Machado et al. (2003), o transporte de contaminante no interior do solo ocorre através de diversos fenômenos, se tornando muito complexo o efeito da mobilização e atenuação do contaminante no solo. Esta ação ocorre através de processos físicos e químicos. O primeiro processo se caracteriza pela movimentação física do contaminante no meio poroso. Sendo a interação solo-contaminante característica do processo químico de transporte do contaminante. A Figura 1 apresenta alguns dos fenômenos de cada processo.

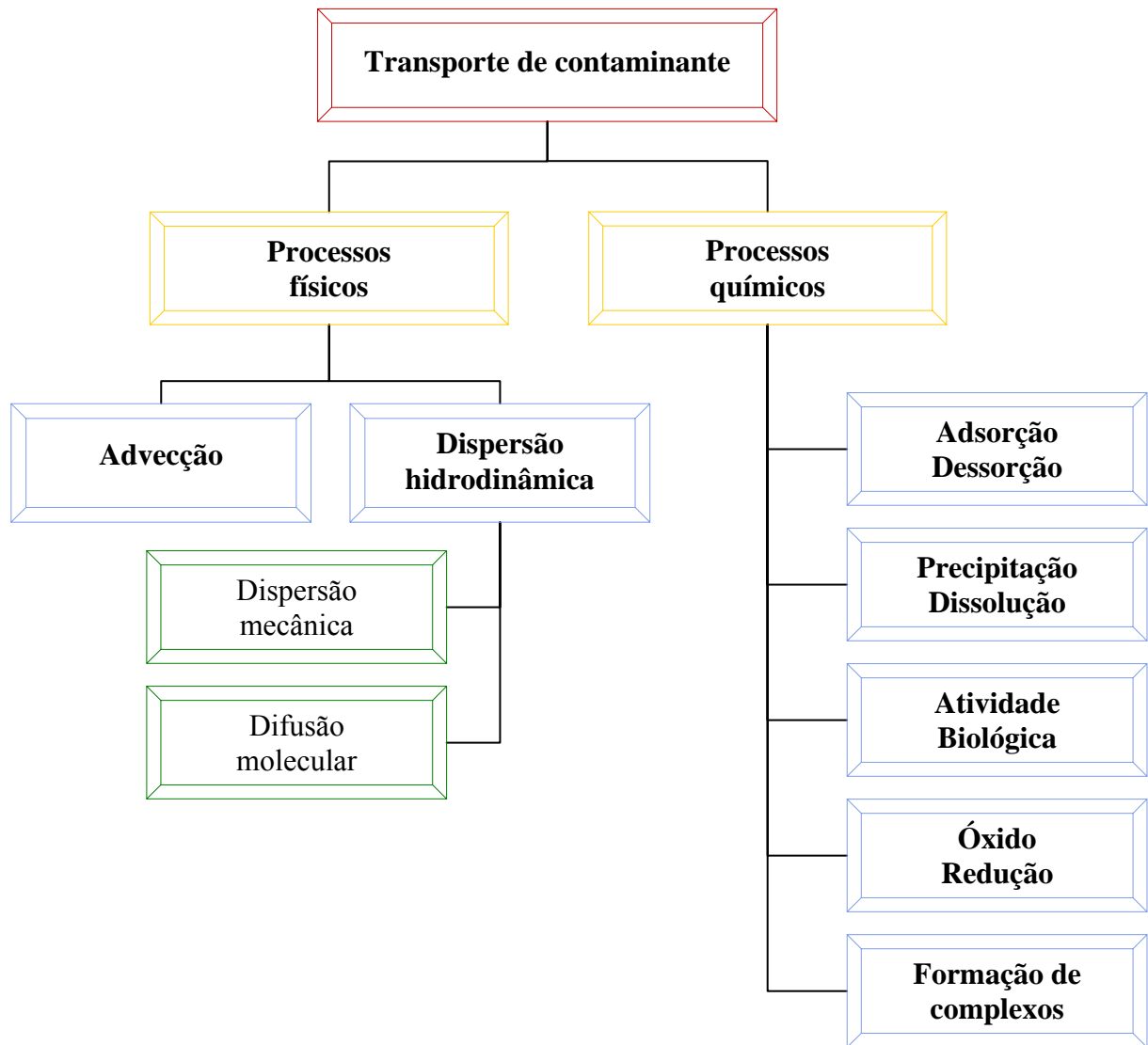


Figura 1 – Processos físicos e químicos que influenciam no transporte de contaminante

Segundo Kaczmarek (1997), o fenômeno de dispersão depende da advecção, enquanto que a advecção depende da difusão. Como resultado, a solução do fenômeno de transporte de contaminante ocorre através de um sistema não-linear de equações envolvendo todos os processos citados acima e que serão comentados a seguir.

2.4 Processos físicos

Advecção

A advecção ocorre basicamente através do transporte de partículas do contaminante através do fluxo do fluido, a qual o mesmo está dissolvido, sendo geralmente a água.

De acordo com Demuelenaere (2004), no transporte através de advecção de contaminantes que não interagem com o meio poroso, a pluma de contaminação move-se na mesma velocidade linear média (v) do fluido percolante, geralmente a água, não havendo alteração no pico de concentração.

Através da lei de Darcy, a velocidade do fluido percolante (v), define-se como a velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva (n) do meio, como mostra a Equação 1.

$$v = \frac{k \cdot i}{n} \quad (1)$$

Onde:

k = condutividade hidráulica;

n = porosidade efetiva do meio;

i = gradiente hidráulico.

Conforme Demuelenaere (2004), a condutividade hidráulica é um dos principais parâmetros relacionados ao transporte de contaminante no meio, pois representa a maior ou menor resistência que o meio exerce à percolação de água e também ao contaminante dissolvido. Assim, a advecção pode ser considerada como um transporte químico causado por um gradiente hidráulico.

Dispersão hidrodinâmica

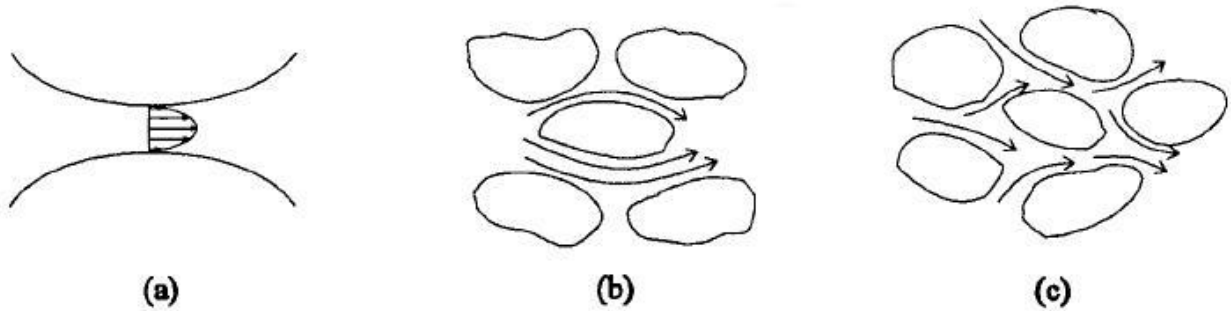
Através da dispersão hidrodinâmica ocorre o espalhamento do contaminante no meio. Assim o poluente passa a ocupar um volume maior em comparação da migração apenas por advecção. Dessa forma o pico de concentração do contaminante decresce e a frente da pluma de contaminação se move mais rápido (FREEZE e CHERRY, 1979).

Dispersão hidrodinâmica é o conjunto de dois mecanismos chamados de dispersão mecânica e difusão molecular. Quando o fluxo de percolação ocorre em velocidades altas, predomina o processo de dispersão mecânica. E em fluxos de baixa velocidade, predomina o processo de difusão molecular.

Dispersão Mecânica

Conforme Freeze e Cherry (1979), partindo de escala microscópica, a dispersão mecânica ocorre através de três mecanismos, apresentados na Figura 2. O primeiro ocorre devido à

rugosidade da superfície do meio, ou seja, as moléculas que estão mais próximas dos grãos movem-se mais lentamente devido ao atrito existente (Figura 2a). O segundo processo depende do tamanho dos poros, variando assim a velocidade para mais ou para menos. (Figura 2b). O terceiro processo ocorre devido à tortuosidade e/ou comprimento da trajetória de fluxo (Figura 2c).



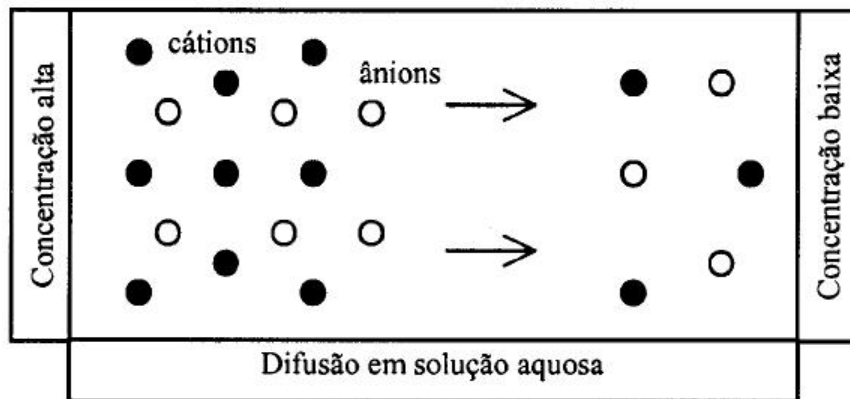
Fonte: Demuelenaere (2004)

Figura 2 – Mecanismos da dispersão mecânica

Difusão molecular

A difusão molecular não depende da velocidade do fluido no qual o contaminante está dissolvido. O poluente tende a migrar de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração, a fim de obter o equilíbrio do meio.

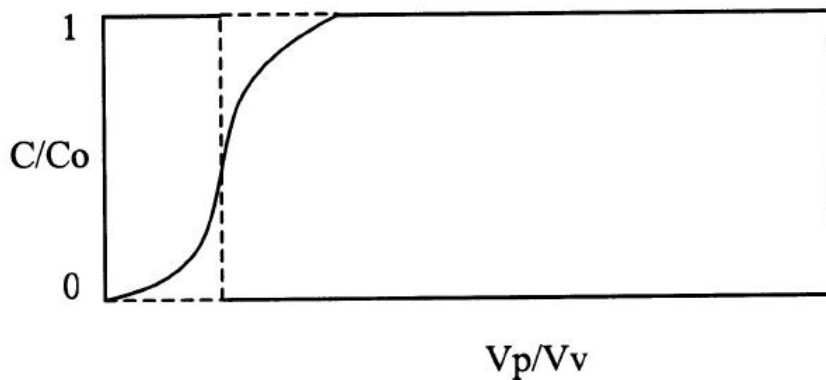
De acordo com Freeze e Cherry (1979), a difusão molecular envolve constituintes iônicos e moleculares que se movem sob a influência da energia cinética na direção do gradiente de concentração. Quando ocorre o encontro, as moléculas e íons tendem a se deslocar das regiões de maior concentração para as de menor, visando o equilíbrio, de acordo com a Figura 3.



Fonte: Rowe (1995)

Figura 3 – Esquema do processo de difusão molecular

Medindo-se a concentração do contaminante ao longo do tempo e traçando um gráfico da razão da 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 normal da Figura 4. Esta é denominada curva característica do transporte ou curva de chegada (DEMUELENAERE, 2004).



Fonte: Demuelenaere (2004)

Figura 4 – Exemplo de Curva de chegada

Visto que a dispersão hidrodinâmica é o conjunto dos processos de dispersão mecânica e da difusão molecular, a variável de dispersão hidrodinâmica (D) define-se como a soma da parcela que representa a dispersão mecânica (αv) e a parcela da difusão molecular (D^*), conforme a equação 2. O parâmetro α é uma propriedade do meio poroso, enquanto que D^* se refere à substância e ao meio (FREEZE e CHERRY, 1979).

$$D = \alpha.v + D^*$$

(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 transporte 1D do contaminante através de solo homogêneo saturado, em regime permanente de fluxo é representado pela Equação 3:

$$R_d \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - Vx \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Conforme Ogata e Banks (1961 apud DEMUELENAERE, 2004) a solução da equação do transporte advectivo-dispersivo pode ser representada através da Equação 4:

$$\frac{C}{C_0} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{Rd \cdot L - v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) + \exp \left(\frac{v \cdot L}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rd \cdot L + v \cdot t}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (4)$$

Onde:

L = comprimento da coluna;

Rd = coeficiente de retardamento;

v = velocidade média;

t = tempo;

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

As condições inicial e de contorno do ensaio de coluna para a Equação 4 formulada por Ogata e Banks são:

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

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

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

Segundo Fetter (1993 apud NOBRE et al. 2003), a dispersão está relacionada ao número de Peclet, sendo a razão entre a parcela do transporte com a origem na advecção e a parcela com origem na dispersão hidrodinâmica, dada pela Equação 5.

$$P_e = \frac{v \cdot L}{D} \quad (5)$$

Onde:

L = comprimento da coluna de solo ou ponto de coleta da amostra de efluente.

De acordo com Nobre (2003), valores elevados do número de Peclet (p.e., $Pe > 10$), significam que o processo advectivo é dominante. Entretanto, para valores inferiores a 10, as soluções diferem significativamente.

2.5 Processos químicos

Os processos químicos também devem ser considerados na migração do poluente através do solo. Conforme Boscov (1997), existem 6 categorias de reações químicas que podem alterar a concentração do poluente no solo: reações de adsorção-dessorção, reações ácido-base, reações de dissolução-precipitação, reações de oxi-redução, pareamento de íons ou complexação e síntese microbiana. Entretanto, as reações químicas que prevalecem nos problemas geotécnicos relativos ao transporte de contaminante são as de adsorção e dessorção de íons e moléculas na superfície das partículas de solo.

Adsorção

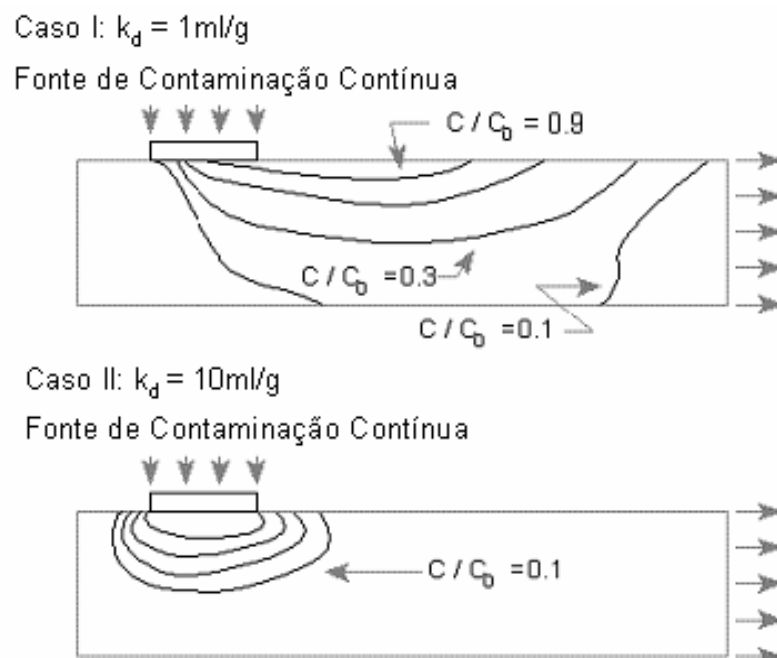
A adsorção é um processo físico-químico, no qual uma substância se acumula na interface das fases sólido-líquido. Quando o contaminante dissolvido em um líquido se acumula numa interface sólido-líquido, este contaminante que está sendo removido é denominado de adsorvato, e a fase sólida (solo), o qual o adsorvato está se acumulando, é denominado de adsorvente (BOSCOV, 1997).

De acordo com Drever (1997 apud DEMUELENAERE, 2004), o mecanismo de adsorção pode ser dividido em: adsorção física, onde a atração ocorre através de forças de Van der Waals, relativamente fracas; adsorção eletrostática, onde 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. Para se entender a migração dos metais pesados nos solos e na água subterrânea, é preciso modelar quantitativamente os processos de adsorção. A

forma que relaciona a concentração de espécies adsorvidas nos sólidos e a concentração na solução é geralmente referida como isoterma.

Para se quantificar este processo, Freeze e Cherry (1979) salientam que deve-se quantificar o coeficiente de distribuição (K_d), ou pela função de distribuição (K_f). A mobilidade do poluente num fluxo subsuperficial também pode ser indicada por este coeficiente.

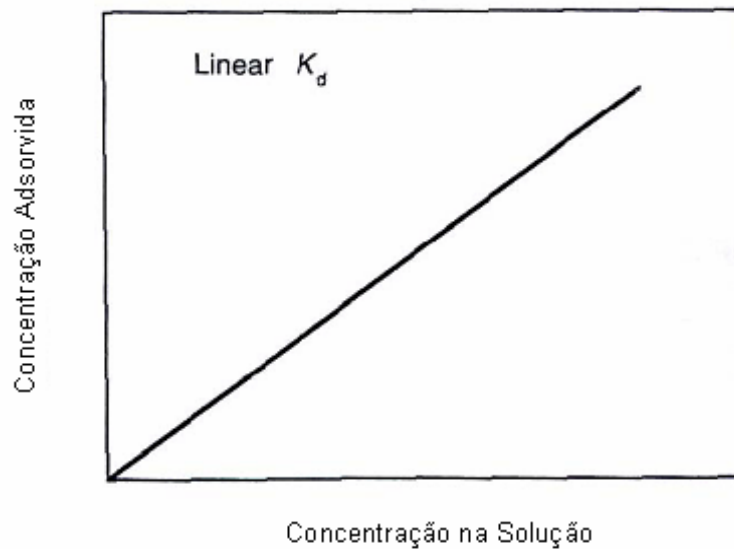
Conforme USEPA (1999), o coeficiente de distribuição, K_d , é um dos parâmetros mais importantes usados para se estimar o potencial de migração de contaminantes presentes em soluções líquidas, em contato com sólidos. A Figura 5 apresenta a influência causada pelo K_d na migração do contaminante através do solo.



Fonte: Adaptado de USEPA (1999)

Figura 5 – Influência do k_d na migração de contaminante no solo

Das isotermas de adsorção, a mais simples é dada pelo coeficiente de distribuição linear K_d . Esta isoterma está apresentada na Figura 6.



Fonte: Drever (1997 apud DEMUELENAERE, 2004)

Figura 6 – Isotherma do coeficiente de distribuição linear, K_d

A isoterma do coeficiente de distribuição linear é dada pela Equação 5:

$$C_{i(ads.)} = K_d \cdot C_{i(sol.)} \quad (5)$$

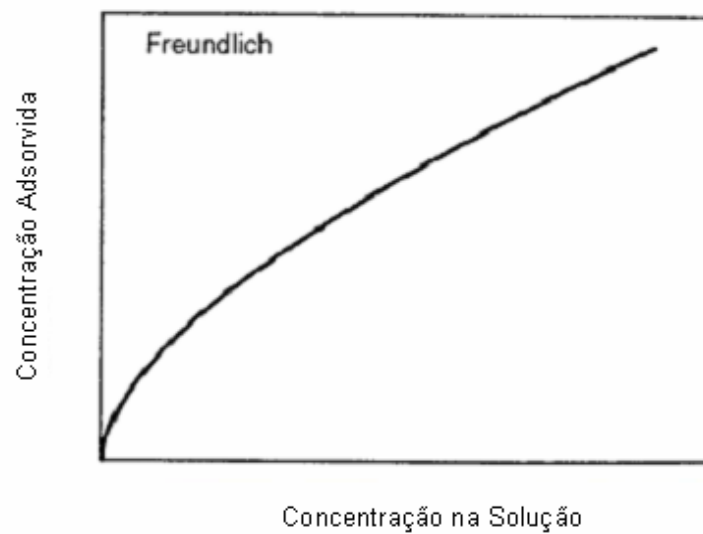
Onde:

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

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

Segundo Demuelenaere (2004), o coeficiente k_d, é dado em unidades de L.M⁻¹. O valor numérico do coeficiente está relacionado com as propriedades do solo e da composição da solução, sendo que cada contaminante possui um K_d ou K_f determinado para cada tipo de solo.

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, apresentada na Figura 7.



Fonte: Drever (1997 apud DEMUELENAERE, 2004)

Figura 7 – Isotherma do coeficiente de distribuição de Freundlich, K_f

A isoterma de Freundlich é dada pela Equação 6:

$$C_{i(ads.)} = k_f \cdot C_{i(sol.)}^n \quad (6)$$

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.

Outro parâmetro de extrema relevância é o fator de retardamento que pode ser determinado através dos ensaios de batelada. Este é muito usado para descrever os processos de interação química entre o contaminante e o solo.

O coeficiente de retardamento (R_d) nos ensaios de batelada para isoterma linear para solo saturado é dado pela Equação 7:

$$R_d = 1 + \frac{\gamma}{n} \cdot k_d \quad (7)$$

Onde:

γ = peso específico aparente seco (M/L);

n = porosidade do solo (%);

R_d = coeficiente de retardamento (adimensional).

Troca Iônica

De acordo com Grim (1968 apud DEMUELENAERE, 2004), “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”. No caso de argilas, Sharma e Reddy (2004), apontam a troca iônica como um fator muito importante no transporte de contaminante.

Estas cargas negativas são equilibradas por cátions trocáveis existentes na solução contaminante e 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 1.

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica de alguns argilo-minerais

Mineral	Capacidade de troca catiônica (cmolc/kg)
Caulinita	3 – 15
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Esmectita (Mont.)	80 – 150
Vermiculita	100 – 150

Fonte: Grim (1968 apud DEMUELENAERE, 2004)

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).

Conforme Sharma e Reddy (2004), as trocas iônicas mais comuns de ocorrer naturalmente no solo, em ordem decrescente, são as seguintes:

- Cátions: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} e K^{+} ;
- Ânions: SO_4^{2-} , Cl^{-} , PO_4^{3-} e NO_3^{-} .

Mitchell (1993), apresentou uma série típica, quanto à preferência de trocas catiônicas, em relação aos argilo-minerais para cátions valentes, conforme a Figura 8.

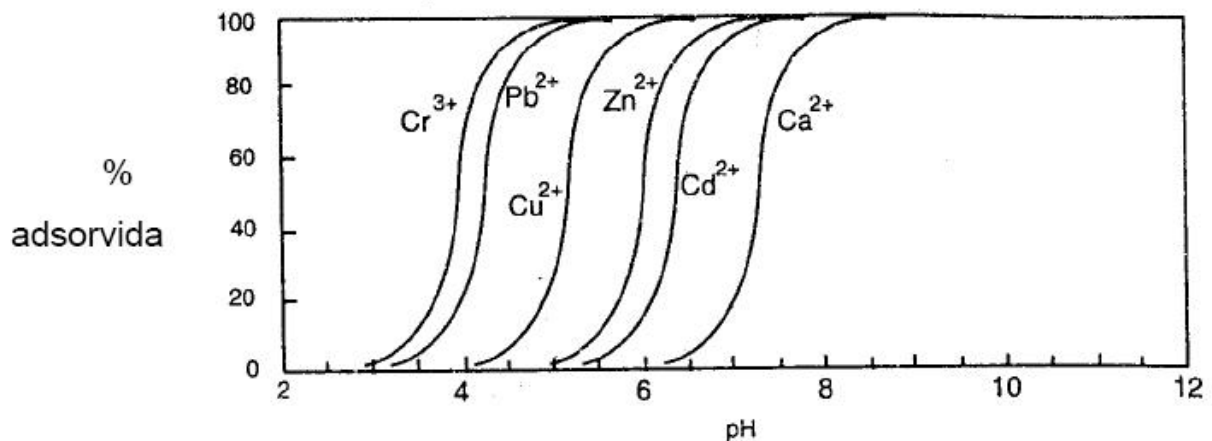


Fonte: Mitchell (1993)

Figura 8 – Série de preferência de troca catiônica

Através da Figura 8 pode-se perceber que quanto maior a valência do contaminante, maior será a preferência de troca com o meio.

De acordo com Drever (1997 apud DEMUELENAERE, 2004), a adsorção de cátions ocorre através da competição entre cátions e H^{+} nas regiões de superfície. Assim, para pH ácido, a adsorção de cátions é mínima. Como pode ser observado na Figura 9.



Fonte: Dzombak e Morel (1990 apud DEMUELENAERE, 2004)

Figura 9 – Adsorção de cátions metálicos em função do pH

2.6 Fatores que influenciam na migração do contaminante no solo

A migração do contaminante pelo solo envolve basicamente o solo, o poluente e o meio ambiente. Cada um destes fatores pode influenciar a mobilidade do contaminante através das suas características físicas e químicas.

De acordo com Elbachá (1989), os principais fatores são:

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;

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

Meio Ambiente - condições hidrogeológicas, condições aeróbias/anaeróbias, temperatura, microorganismos presentes, potencial de óxido-redução.

De acordo com Fetter (1993 apud DEMUELENAERE, 2004), a maioria dos metais apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea devido a capacidade de troca catiônica e da sorção na superfície dos grãos minerais. As condições que aceleram a mobilidade do contaminante incluem a acidificação, solos arenosos com baixa quantidade de matéria orgânica e a ausência de argila.

Elbachá (1989), acrescenta a mineralogia das argilas como outro fator importante na migração do contaminante, devido ao fato de que as propriedades típicas das argilas são função basicamente dos argilominerais. Todas espécies destes materiais influenciam, diferentemente, o comportamento dos solos no que diz respeito à capacidade de adsorção, atividade e condutividade hidráulica. Solos com predominância de caulinita possuem menor capacidade de troca catiônica, menor atividade e maior condutividade hidráulica, ocorrendo exatamente o contrário com solos em que predomina montmorilonita.

A variação do pH, citada anteriormente, influencia significativamente a migração do poluente, pois altera a CTC, a precipitação de compostos e a dissolução de componentes do solo (BORGES et al. 1997)

Segundo Demuelenaere (2004), a troca iônica também é influenciada pelo pH da solução, pois é o principal mecanismo de adsorção. Geralmente, o aumento do pH acelera a adsorção de cátions inorgânicos.

Conforme Elbachá (1989), diferentemente do que ocorre com os cátions, a adsorção de ânions é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH superiores a oito, a capacidade de troca catiônica é consideravelmente maior, ocorrendo o contrário para pH inferior a 4, onde a troca de ânions pode chegar a ser insignificante.

Demuelenaere (2004) cita em sua dissertação outro fator a ser considerado no transporte de contaminante, a velocidade de percolação. Conforme o este autor, velocidade altas reduzem o retardamento, devido ao fato ao tempo das interações entre o solo e o soluto serem menores. Entretanto, o retardamento é máximo em situações de velocidade nula.

Para Elbachá (1989), na variação da temperatura do meio podem ocorrer três efeitos básicos na retenção do contaminante: alteração da permeabilidade do solo, alteração da velocidade dos processos de transferência e ocorrência de reações que não se processam à temperatura ambiente.

2.7 Ensaio de coluna

Através do ensaio de coluna pode-se obter os parâmetros de transporte, que descrevem a migração de espécies químicas (contaminante), através de um meio poroso, em condições controladas de laboratório (SHACKELFORD, 1995 *apud* AZEVEDO, 2005).

Azevedo (2005), comparara os valores de coeficiente de dispersão hidrodinâmico e de fator de retardamento dos metais zinco, manganês e do cádmio, em latossolo compactado, obtidos através dos métodos de análise tradicional e de massa acumulada para ensaios em coluna. Para isto, utilizou-se uma solução produzida artificialmente (chorume ou percolato sintético), com seis metais tóxicos. A solução foi preparado com nitrato de manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo. O equipamento utilizado foi um permeâmetro de parede flexível, com capacidade para ensaiar quatro corpos de prova simultaneamente, com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Os resultados mostram que os valores de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica não são influenciados pelo método de determinação, ainda mostra que a utilização do método de massa acumulada pode ser indicado para ensaios em coluna a longo prazo.

Jesus et. al. (2007), realizaram ensaios em coluna, de equilíbrio em lote e de difusão, para determinar o coeficiente de difusão, o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica de seis metais pesados (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), em competição, em um solo residual de gnaiss ao qual se introduziu cal. Foi utilizado um permeâmetro de parede flexível e carga constante, com capacidade de ensaiar quatro corpos de prova simultaneamente. As amostras foram compactadas com uma fina camada de cal, na face inferior, devido ao fluxo ascendente. Dos 6 metais estudados, apenas Mn e Zn puderam ser estudados, pois os demais metais, Cd, Cu, Cr e Pb, ficaram impregnados na mangueira utilizada no ensaio. Os metais estudados foram adsorvidos e/ou precipitados no solo, não tendo sido possível determinar o fator de retardamento e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica desses elementos. Como os valores de condutividade hidráulica obtidos foram baixos, pôde-se dizer que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é aproximadamente igual ao coeficiente de difusão.

Korf et al. (2007), utilizaram o ensaio de coluna para investigar a remediação natural dos metais alumínio, cromo, zinco, cobre, manganês e ferro presentes no chorume do aterro sanitário do município de Carazinho, no estado do Rio Grande do Sul. Realizou-se 3 ensaios com chorume encontrado no campo e outros três ensaios com chorume enriquecido com metais. Os resultados dos ensaios mostram que o solo possui uma elevada capacidade de atenuação dos metais, pois a concentração de metais retidos no solo foi muito alta.

2.8 Ensaio de batelada

De acordo com Demuelenaere (2004), os ensaios de batelada são caracterizados pela facilidade de execução e por isso tem sido utilizado em estudos de laboratório, para avaliar a capacidade de sorção dos contaminantes pelo solo, sendo o método mais comum para a obtenção dos valores de coeficiente de distribuição.

Existem diversos trabalhos publicados em que se utilizou este método para obtenção de parâmetros para se conhecer o comportamento de contaminantes no interior do solo ou simplesmente como uma caracterização prévia do comportamento solo/contaminante, para uma posterior execução dos ensaios de coluna.

Marão (2006), estudou a extração de zinco do rejeito de uma indústria de beneficiamento, utilizando-se ensaios de lixiviação para avaliar o potencial de solubilização do metal como parte de um processo de remediação. Em seu trabalho, o autor utilizou a proporção de solo:solução de 1:3, sendo 10g de solo e 30 ml das soluções de água destilada, H_2SO_4 10^{-2} mol.L⁻¹ e H_2SO_4 10^{-4} mol.L⁻¹, com pH em torno de 6,4 e 4, com o período de agitação não ultrapassando 4 horas. Os resultados mostraram que não há vantagem em reduzir o pH de 6 para 4, pois não houve ganho significativo de retirada de contaminante. Porém no ensaio com pH igual a 2, após 240 minutos de agitação a curva apresentou crescimento, mostrando um possível aumento de concentração em tempos maiores de agitação.

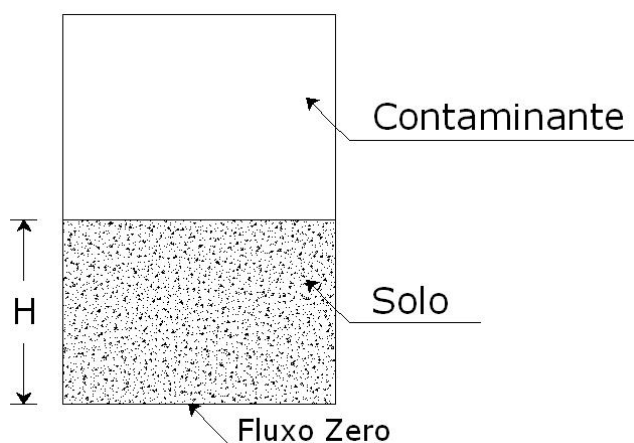
Jesus et al. (2007), também executaram ensaios de batelada para extrair os dados necessários para análise de sorção do contaminante no solo. As amostras foram preparadas com a proporção solo:solução de 1:25, adicionando 1 g de solo para 25 ml de cada solução e agitados por 16 horas. Com os resultados do ensaio, foram traçadas isotermas de Langmuir e Freundlich para cada um dos metais. Foi verificado que para a maioria dos metais, as isotermas não apresentaram bom ajuste, possivelmente devido à competição entre os metais.

Nascentes et al. (2007), utilizaram a técnica de sorção do carvão para a remoção de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em efluentes originados de ensaios de coluna. Foram estudadas diferentes proporções de carvão/efluente para avaliar a eficácia da adsorção de metais no carvão através de ensaios de batelada. Foram utilizadas as seguintes proporções de solo:solução: 1:4 (5 gramas de carvão para 20 ml de solução); 1:10 (2 gramas de solo para cada 20 ml de solução); e 1:25 (1 grama de solo para cada 25 ml de solução). As amostras foram agitadas à 100 rpm pelo período ininterrupto de 24 horas. Os resultados foram ajustados as isotermas de Freundlich e Langmuir. O cromo foi totalmente adsorvido em todas as amostras devido a valência do metal ser a maior (Cr^{3+}). A proporção que teve a maior

sorção foi de 1:25 para todos os metais, pois ocorreu um contato maior entre a solução e as partículas de carvão. A isoterma que melhor se ajustou foi a Freundlich, exceto para o Cd^{2+} , onde tanto esta como a isoterma de Langmuir se ajustaram adequadamente. O metal que teve a menor sorção foi o Mn^{2+} , segundo Nascentes (2006), este metal, quando em competição com outros metais, em especial aos utilizados neste estudo, caracteriza-se pelo metal menos sorvido, sendo facilmente lixiviado.

2.9 Ensaio em Câmara de Difusão

Rowe et. al. (1988) apresentaram uma técnica para determinar o coeficiente de difusão e coeficiente de distribuição para contaminantes usando amostras de solos argilosos. Em muitos ensaios de coluna, o nível da solução de contaminante é mantido o mesmo com concentração inicial C_0 constante sob um corpo de prova de solo, conforme Figura 10.



Fonte: Adaptado de Rowe et. al (1988)

Figura 10 – Esquema do ensaio de coluna com concentração controlada

Após um período de tempo necessário para ocorrer o transporte de contaminante por difusão, o ensaio é encerrado e o corpo de prova foi seccionado e o perfil de contaminante no interior do corpo de prova é determinado para obtenção do coeficiente de difusão D^* . Soluções analíticas são utilizadas para obtenção do parâmetro, mais usualmente através do software POLLUTE como descrevem Rowe et. al. (1988); Rowe (1988); Barone et. al. (1988); Ritter e Campos (2006).

Com uma pequena mudança no equipamento, Rowe et. al. (1988), afirmam que é possível distinguir as diferenças no efeito de difusão e o retardamento devido a sorção, conforme a Figura 11.

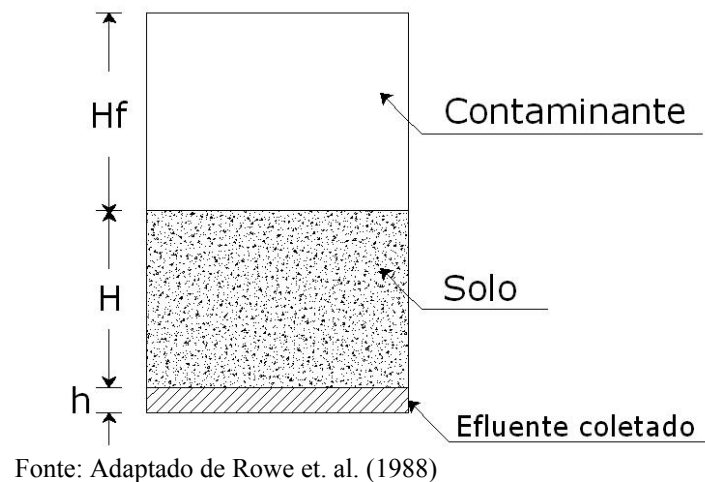


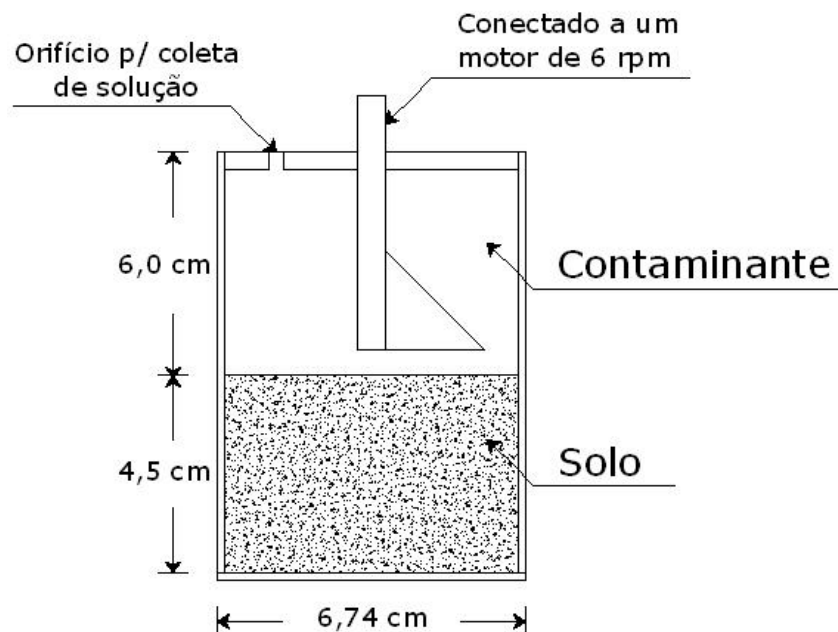
Figura 11 – Esquema do ensaio de coluna com efluente coletado

A diferença deste método se mostra no fato de que o contaminante se mantém no mesmo nível (H_f) ao longo do ensaio com o acréscimo de água destilada, ou seja, a concentração inicial C_0 da solução decresce conforme o contaminante migra para o interior do corpo de prova.

Rowe et. al. (1988), utilizaram este equipamento para executar seis ensaios com soluções em forma de sal (cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de potássio) denominados A – F. Os ensaios de A – E ocorreram com soluções de um sal e o ensaio F foi executado com o conjunto de $KCl + CaCl_2$. Os resultados dos ensaios apresentaram coeficientes de difusão para o Cloro de $0,019 \text{ m}^2/\text{a}$; sódio de $0,015 \text{ m}^2/\text{a}$; cálcio de $0,012 \text{ m}^2/\text{a}$ e potássio de $0,02 \text{ m}^2/\text{a}$. A diminuição da concentração da fonte de contaminante devido a migração para o interior do corpo de prova, comprovam que este ensaio podem ser usados para deduzir os coeficientes de difusão e de distribuição. Para a argila utilizada (argila de Sarnia, Ontário, Canadá), os resultados mostram que a dispersão mecânica é desprezível, logo, o coeficiente de dispersão hidrodinâmico para Cl^- foi o mesmo para o coeficiente de difusão.

Rowe (1988) utilizou a mesma metodologia dos ensaios de coluna anteriores para estudar os mecanismos de transporte de lixiviado através de barreiras de solo de rocha fraturada. Os parâmetros utilizados para análise foram: coeficiente de difusão da rocha fraturada igual a $0,04 \text{ m}^2/\text{a}$; coeficiente de difusão de rocha sã igual a $0,0036 \text{ m}^2/\text{a}$, coeficiente de distribuição k_d igual a 0 e dispersão mecânica igual a 3 m. os resultados serviram para analisar o comportamento e design das barreiras de solo para lixiviado.

Barone et. al. (1989) utilizou um método muito semelhante aos anteriores para avaliar a migração de lixiviado, em especial alguns constituintes químicos (Cl^- , K^+ , K^+ , Mg^{++} e Ca^{++}), no interior do solo, apresentado na Figura 12.



Fonte: Adaptado de Barone et. al. (1989)

Figura 12 – Esquema da câmara de difusão com agitação

A argila utilizada no estudo foi obtida na região a sudeste de Sarnia, Ontário, Canadá. O lixiviado foi coletado no aterro sanitário localizado em London, Canadá. O equipamento utilizado tem dimensões de 6,76 cm de diâmetro e 11 cm de altura, sendo que 4,5 cm são destinados ao corpo de prova e 6 cm para o reservatório de solução do contaminante. Para manter a homogeneidade da solução, um sistema de agitação foi conectado a um motor de 6 rpm. Durante o ensaio, alíquotas de 0,1 mL de solução eram coletadas a cada 2 dias de intervalo, para monitorar a concentração da solução. Após o término do ensaio (15 dias), o corpo de prova era seccionado para determinar a distribuição vertical de concentração no interior do solo. (BARONE et. al., 1989).

Barone et. al. (1989) realizaram 6 ensaios, sendo com o lixiviado coletado e o restante utilizou sais dissolvidos em água destilada, cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Os resultados dos parâmetros de transporte foram obtidos através do software POLLUTE. Os coeficientes de difusão variaram de $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o Na^+ na solução padrão de lixiviado e $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o K^+ na solução contendo apenas a solução de cloreto de potássio e água destilada. Os resultados demonstraram que o coeficiente

de difusão para Na^+ e K^+ obtidos a partir do lixiviado real foram aproximadamente 20% menores que os obtidos a partir da solução contendo apenas o sal. Entretanto, para o Cl^- , o coeficiente de difusão determinado a partir o lixiviado real foi aproximadamente 25 % superior ao ensaio com solução de sal. A adsorção de Na^+ e K^+ a partir do lixiviado real foi 60% superior a adsorção com solução de sal.

Ritter e Campos (2006), avaliaram a difusão de íons inorgânicos do chorume na argila do aterro sanitário de Gramacho – RJ. Para o estudo utilizaram o modelo de célula de Barone et al. (1989), apresentada anteriormente, com 10cm de diâmetro. A geometria da célula foi desenvolvida com 5cm de altura de solo e 5cm para o reservatório do chorume. O ensaio durou 3 dias e ao final os corpos de prova foram seccionados e o líquido intersticial de cada camada foi extraído através de uma prensa pneumático. Para a obtenção do coeficiente de difusão, foi realizadas simulações através do software POLLUTE, estimando-se o D e comparando-se com os ensaios na célula de difusão, sendo o valor de D , a estimativa que melhor reproduzisse os experimentos.

Os coeficientes de difusão para o íons resultaram nos seguintes dados, Cl^- 0,02m²/ano, Na^+ 0,04m²/ano, Ca^{+2} 0,04 m²/ano, Mg^{+2} 0,06 m²/ano, K^+ 0,02 m²/ano e NH_4^+ 0,07m²/ano, porém para o amônio o ajuste não foi confirmado ao analisar os resultados pelo modelo MHPMTP, onde o coeficiente resultou em 0,01 m²/ano, valor encontra do em outras análises anteriores, dessa forma, o POLLUTE não forneceu ajustes confiáveis, para este constituinte. Para os valores maiores, os dados estão melhor ajustados no solo do que na concentração da interface solo/reservatório, o correndo o inverso para os valores mais baixos ($D = 0,01$ a $0,02$ m²/ano).

3 MÉTODOS E MATERIAIS

Conforme a Figura 13, apresenta-se de forma ilustrada, as etapas realizadas para a conclusão do presente estudo, através de análises de caracterização do solo e do esgoto, ensaios de laboratório e análise numérica computacional.

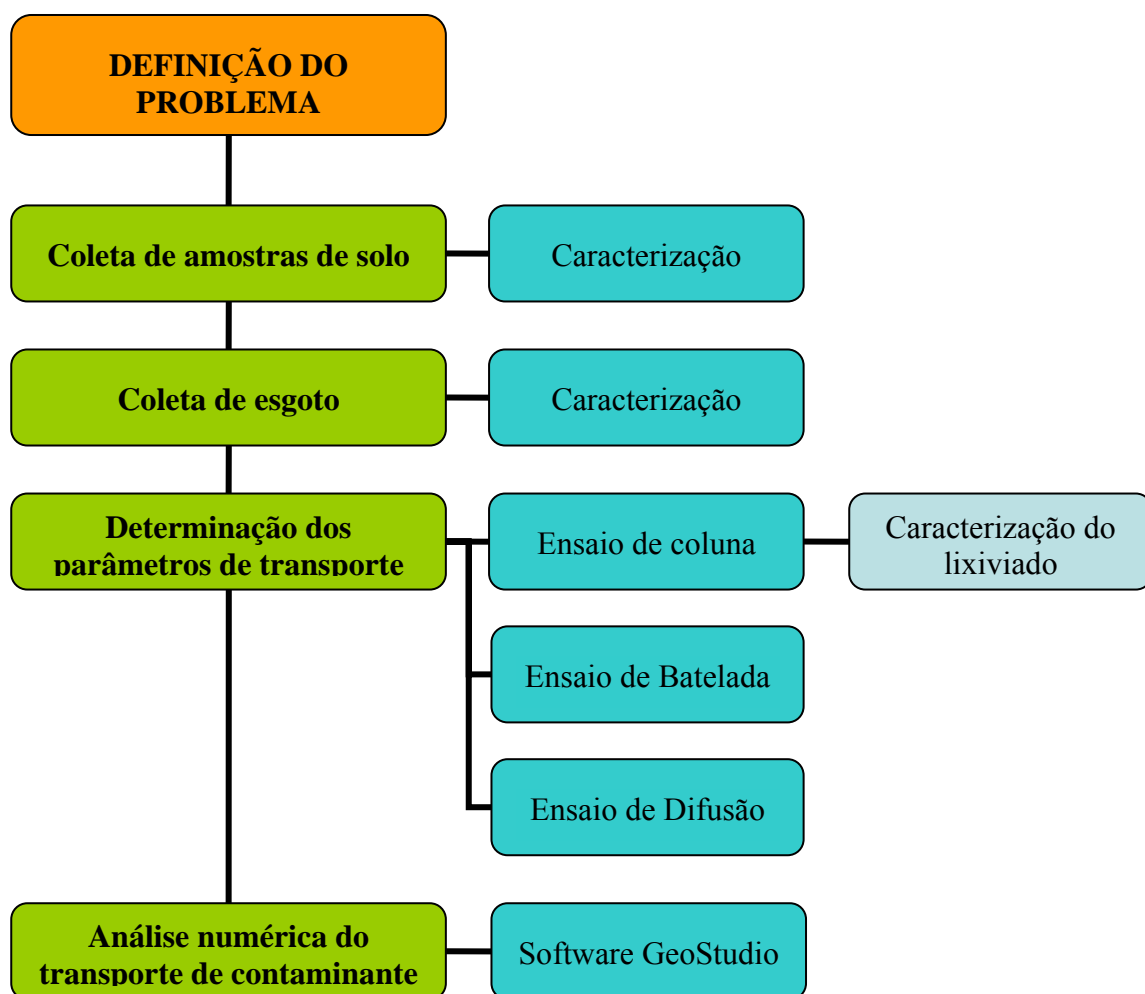


Figura 13 – Cronograma de atividades da pesquisa

Após a realização do projeto de pesquisa, foi iniciada a coleta dos materiais para a execução do estudo. Primeiramente, foi coletado o solo, para caracterização do mesmo e utilização no ensaio de coluna e batelada. Após, foi coletado o esgoto, que também foi destinado para a caracterização e utilizado nos mesmos ensaios. Após a caracterização de cada material, foram determinados os parâmetros de transporte do contaminante no solo, através do ensaio de coluna, de batelada e de difusão, sendo o material lixiviado caracterizado, posteriormente. No decorrer do ensaio de difusão foram analisadas quimicamente a solução e ao final do ensaio o corpo de prova. Por último foi realizada a etapa de análise numérica do transporte de contaminante, através do conjunto de softwares da GeoStudio.

3.1 Solo

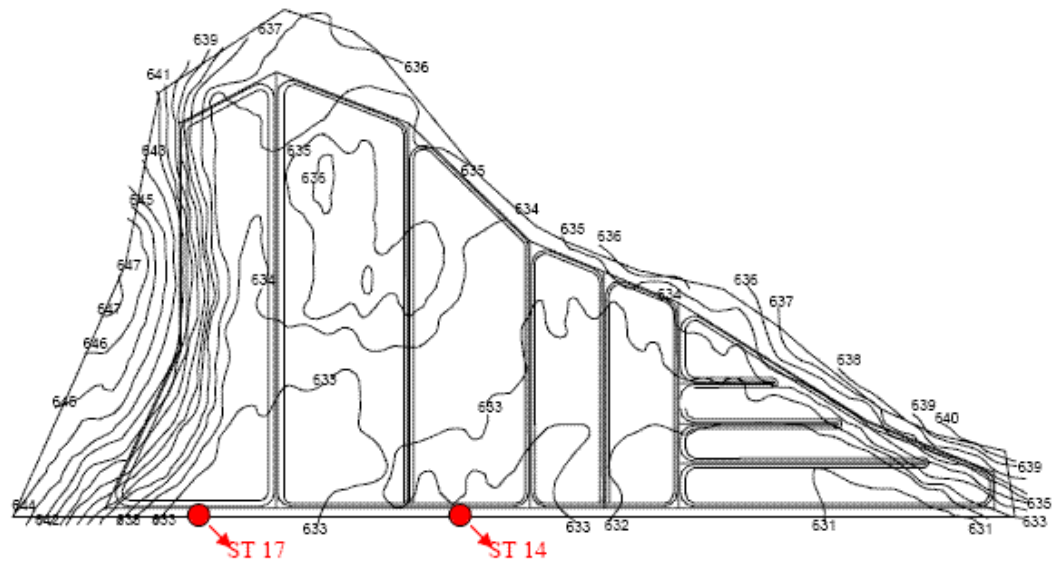
A ETE Araucárias situa-se nas margens na BR-285, próxima ao bairro José Alexandre Zácchia, no município de Passo Fundo/RS, como mostra a Figura 14.



Fonte: Alves (2005)

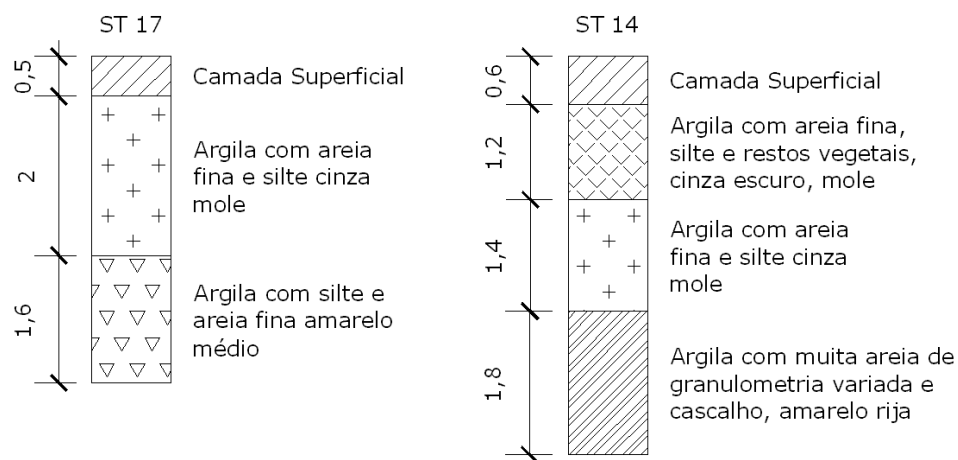
Figura 14 – ETE Araucárias

A ETE foi construída parte sobre solo natural, denominado de solo de corte e parte sobre solo aterrado. Na década de 80, a Cientec (Fundação de Ciência e Tecnologia do RS), realizou ensaios de trado identificados na Figura 15 e os resultados estão apresentados na Figura 16.



Fonte: Alves (2005)

Figura 15 – Planta topográfica da ETE Araucárias



Fonte: Alves (2005)

Figura 16 – Perfil do solo natural da ETE Araucárias

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o solo da área de aterro da lagoa anaeróbia da ETE Araucária. Foram retiradas amostras deformadas de solo na profundidade abaixo de 0,30 m em valas escavadas manualmente. Após a retirada do solo, o mesmo foi acondicionado em sacos plásticos e encaminhado para o Laboratório de Geotecnia da Faculdade de Engenharia e Arquitetura e para o Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, para realizar as análises de caracterização física e química das mesmas.

A caracterização do solo consistiu nas seguintes determinações:

- análise granulométrica do solo por peneiramento e sedimentação (NBR 7181; ABNT, 1984a);
- limites de consistência do solo (NBR 7180; ABNT, 1984b e NBR 6459; ABNT, 1984c);
- massa específica dos grãos (NBR 6508; ABNT, 1984d);
- pH, P, K Al, Ca, Mg, S, B, Mn, Zn, Cu, H+Al, CTC, fração de matéria orgânica.

As amostras deformadas para o equipamento de coluna foram retiradas do local, e após foram encaminhados para o Laboratório de Geotecnia da FEAR, para a moldagem dos corpos de prova (CP's).

3.1.1 Caracterização do solo

A análise granulométrica apresentou 43,4 % de areia fina e 42,2 % de argila, apresentando uma característica propícia para a absorção de contaminante devido a grande fração de argila no material, como mostra a Tabela 2 e a Figura 17.

Tabela 2 – Granulometria do solo

Granulometria	Teor %
Areia Grossa	0,1
Areia Média	1,3
Areia Fina	43,4
Silte	13,0
Argila	42,2

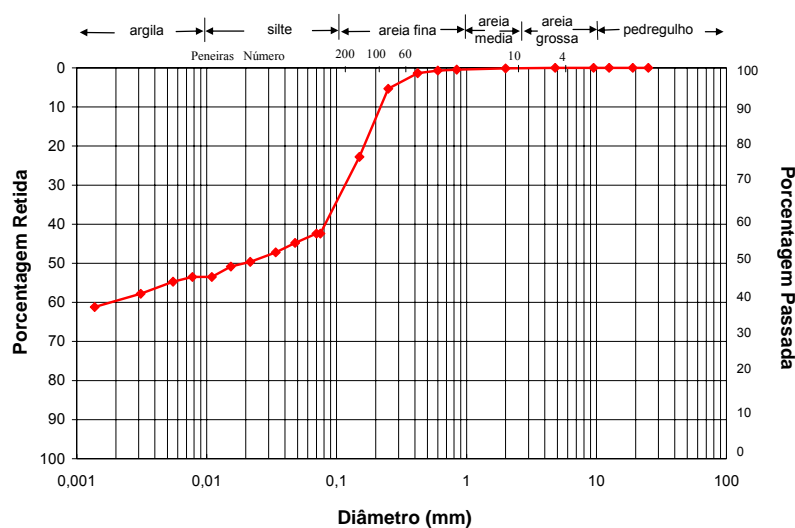


Figura 17 – Gráfico da análise granulométrica do solo

Os ensaios de limite de consistência resultaram no limite de plasticidade do solo em 18,4%, o limite de liquidez em 38,4% e o índice de plasticidade resultou em 20%. O peso específico real do solo resultou em 27,1 kN/m³.

O solo da ETE foi classificado através da classificação unificada (SUCS) como CL, caracterizando-se em uma argila pouco plástica e através da classificação HRB (*Highway Research Board*) como A-6, ou solo argiloso.

Os resultados da análise básica e de micronutrientes do solo realizada no Laboratório de Solos da FAMV está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise básica e de micronutrientes do solo

Característica	Valor	Ref. Cetesb
pH	4,5	
M.O.	<0,8 %	
Al	3,2 cmol/L	
Ca	0,6 cmol/L	
Mg	0,5 cmol/L	
H+Al	10,9 cmol/L	
CTC	12,1 cmol/L	
Cd	N.D. *	
Mn	17,46 mg/kg	-
Zn	1,35 mg/kg	60 mg/kg
Cu	1,35 mg/kg	35 mg/kg

*N.D. – Não detectável pelo método

Ref.: Cetesb (2005)

3.2 Esgoto

O esgoto foi coletado na estação de bombeamento de recalque para a ETE, garantindo que se obtenha a característica final do esgoto, após a rede coletora municipal. O esgoto foi armazenado em recipientes de vidro âmbar com capacidade de 1 L, e logo após a coleta, o esgoto foi encaminhado ao Laboratório de Análise de Controle de Efluentes (LACE), da UPF, para realizar as análises de caracterização.

Após, foi realizado o enriquecimento do esgoto com cádmio na proporção de 100 vezes o valor de concentração água subterrânea estabelecido pela CETESB (2005), que estabelece o valor de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$. A proporção de cádmio definida se justifica pela dificuldade em obter os resultados das análises químicas em água ou esgoto para verificar a concentração do metal.

3.2.1 Caracterização do esgoto

O esgoto coletado na estação de bombeamento do esgoto até a estação de tratamento, foi encaminhado para o Laboratório de Efluentes da Faculdade de Engenharia e Arquitetura, os resultados são apresentados na Tabela 4, bem como os valores de intervenção da Cetesb (2005).

Tabela 4 – Características físicas e químicas do esgoto

Característica	Valor	Ref. Cetesb
DQO	410 mg/L O ₂	
DBO ₅	128 mg/L O ₂	
Ferro	0,47 mg/L	0,3 mg/L
Zinco	0,02 mg/L	5,0 mg/L
Manganês	0,03 mg/L	0,4 mg/L
Cobre	0,02 mg/L	2,0 mg/L
Cromo	N.D.* mg/L	0,05 mg/L
Chumbo	N.D.* mg/L	0,01 mg/L
Cádmio	N.D.* mg/L	0,005 mg/L
Sólidos Suspensos	172 mg/L	
pH	7,84	

*N.D. = Não detectável pelo método

Ref.: Cetesb (2005)

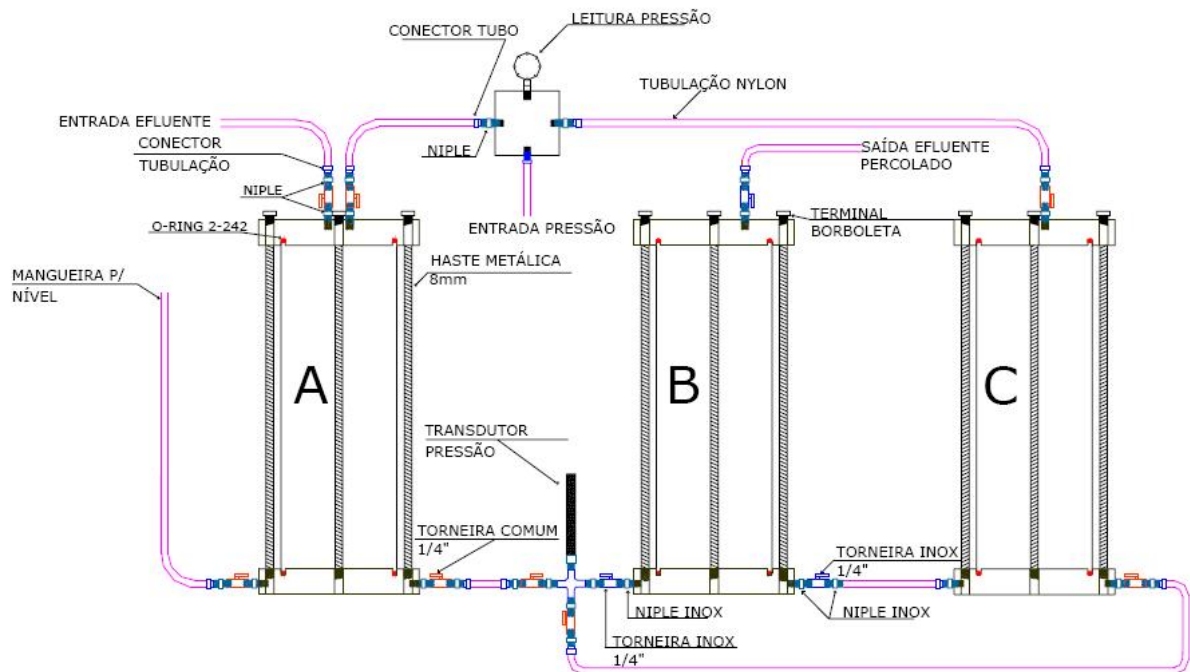
Conforme a Tabela 4, o valor para o ferro ultrapassa os valores de intervenção em 57%, os demais metais se enquadram dentro dos valores estabelecidos pela CETESB (2005), sendo

que alguns não apresentam nenhum traço no efluente, como por exemplo o Cádmio. Porém mesmo com esse resultado, preferiu-se estudá-lo em decorrência do grau de periculosidade no metal, no caso de contaminação do meio ambiente e também pelos animais.

3.3 Ensaio de Coluna

O ensaio de coluna consiste na verificação da atenuação do solo submetido à percolação do contaminante. Foi realizado o ensaio de coluna com o solo retirado da ETE. Para validação do experimento, realiza-se 3 repetições.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento de coluna montado por Alves (2005). O cilindro A possui uma entrada e uma saída do efluente e uma entrada do ar comprimido. No cilindro B, armazena-se o corpo de prova, possuindo uma entrada e uma saída para o efluente e uma entrada para água, no CP's envolve-se uma membrana de látex, por onde ocorre a passagem do contaminante através de fluxo ascendente. No cilindro C armazena-se água possuindo uma entrada e uma saída de água e uma entrada de ar comprimido. A Figura 18 apresenta o desenho esquemático do equipamento de coluna utilizado no estudo.



Fonte: Alves (2005)

Figura 18 – Desenho esquemático do equipamento de coluna

Ao final de cada ensaio, o efluente lixiviado foi encaminhado para o LACE para ser caracterizado e realizar a análise de atenuação do solo através da concentração inicial e final do contaminante ao longo do tempo.

Porém, foram verificados alguns problemas na execução do ensaio, que possivelmente, devido ao pH do esgoto e a solução de cádmio, acabava ocorrendo a precipitação do cádmio, no fundo do cilindro A, juntamente com o lodo do esgoto. Dessa forma, o cádmio acabava não sendo transportado para o cilindro B, de onde deveria passar no sentido ascendente pelo corpo de prova.

Assim, buscou-se uma nova alternativa para a percolação da solução de esgoto e cádmio através do solo. Então, foram moldados corpos de prova em cilindros de PVC rígido, o qual desta forma, o sentido de percolação foi descendente. Os corpos de prova foram moldados diretamente no cilindro, com 10 cm de diâmetro (ocupando todo o diâmetro do cilindro) e 3 cm de altura para percolar rapidamente a solução. A solução foi coletada a cada volume de vazios percolado e encaminhado para o Laboratórios de Águas. Após alguns ensaios, a solução de esgoto e cádmio foi trocada por água destilada e cádmio, devido a dificuldade de análise do efluente.

3.4 Ensaio de batelada

O ensaio de batelada foi realizado para extrair os valores de k_d necessários para realização da análise numérica do transporte do Cádmio pelo solo. A opção por esse método justifica-se pela rápida obtenção dos dados. Basicamente, o ensaio é realizado misturando-se a solução contaminada com o solo em estudo, e colocados para agitar durante um determinado período e após determina-se a quantidade de poluente que ficou sorvido nas partículas.

Para a realização do ensaio, foi colocada uma porção de solo para secar ao ar, após o mesmo foi destorroado e passado na peneira 2 mm ou #10 (ASTM) e então colocado para secar na estufa com temperatura de 45°C.

Foram preparadas 5 soluções do contaminante nas concentrações de 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7 mg/L de cádmio e ainda o branco, constituído apenas de água destilada. O preparo do contaminante foi realizado a partir de uma solução padrão de 1000 mg/L do metal, realizando diluição em balões volumétricos de 2000 mL. A proporção de solo:contaminante foi de 1:5, sendo adicionado 10g de solo para 50 mL da solução em um snap-cap.

Para a execução do ensaio, foram preparadas 5 repetições para cada concentração e mais o branco, totalizando em 30 amostras. Todas as amostras foram submetidas à agitação durante

24 hs ininterruptas à rotação de 300 rpm. Após este período, as amostras ficaram em repouso para a decantação das partículas de solo. De cada amostra, foi retirada cerca de 15 mL da fração líquida não turva e submetida a análise de concentração do contaminante que não foi sorvida pelo solo, através de absorção atômica.

Após as análises, calcula-se a sorção de contaminante pelo solo e plota-se os dados relacionando a sorção em função da concentração de equilíbrio, conforme a Equação 8. Dessa forma, calcula-se o valor de k_d pelo coeficiente angular da curva.

$$S = \frac{(C_o - C_{eq}) \times V_{cont}(L)}{m_{solo}(kg)} \quad (8)$$

3.5 Ensaio na câmara de difusão

O ensaio na câmara de difusão foi realizado em três cilindros de paredes rígidas em aço inox, com diâmetro de 10 cm e 30 cm de altura, com 2 repetições. Em cada cilindro, foi moldado um corpo de prova de 5 cm de altura e então o cilindro foi completado com água destilada para a saturação do corpo de prova. Logo após a saturação, a água restante foi retirada e em seguida, adicionou-se 1 litro de solução de cádmio com concentração de 0,5 mg.L⁻¹. Na Figura 19, pode-se visualizar esquematicamente o equipamento.

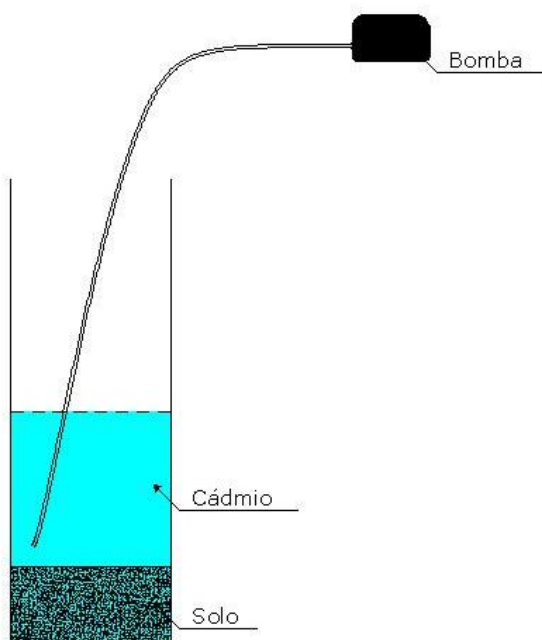


Figura 19 – Desenho esquemático da câmara de difusão

Em um dos cilindros foi instalada uma bomba de aquário para aeração, com o objetivo de manter a agitação da solução durante 24 horas diárias, em outro cilindro instalou-se a bomba

durante 10 minutos antes de cada retirada de amostra da solução e no terceiro cilindro, deixou-se a solução em total repouso, até o fim do ensaio, o qual durou 15 dias para os 3 cilindros paralelamente, conforme metodologia proposta por Barone et. al. (1988) .

A retirada das amostras ocorreu em média a cada dois dias, coletando-se 50 mL de cada ensaio sendo encaminhados para a análise química no Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da UPF. Ao final do ensaio, cada corpo de prova foi desmoldado e cortado a cada 1 cm de altura para análise de absorção por difusão do cádmio pelas partículas de solo. As amostras de solo foram digeridas através do método 3050B da EPA (1996), e da mesma forma que a solução coletada de solução, foram analisadas por espectrofotômetro de absorção atômica. Após análise, pode-se conhecer o coeficiente de difusão molecular do solo em estudo em caso de contaminação pelo metal cádmio.

3.6 Análise numérica de migração do contaminante através do solo

Para a realização da análise numérica da migração do contaminante através do solo, foram esquematizadas geometricamente os ensaios de coluna com advecção e a câmara de difusão através do uso do software SEEP/W que faz parte do conjunto de softwares do GeoStudio. Após, com o uso do software CTRAN/W que faz parte desse mesmo conjunto, foi realizado a análise do transporte de contaminante no solo, para a realização da retro análise dos ensaios. Esses resultados são importantes para a validação do estudo e posterior uso na análise da migração do contaminante *in situ*.

Com o Seep/W, foram inseridas as características da geometria do corpo de prova e a caracterização do solo, condutividade hidráulica, granulometria e porosidade. Após com o uso do Ctran/W, foram analisados diversos fatores necessários para se conhecer o transporte de contaminante.

Primeiramente foi realizada a análise paramétrica de dispersão, fixando-se os valores de adsorção obtidos através do ensaio de batelada e o valor de difusão, fixado com dados da literatura, utilizando-se Do igual a $7.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, conforme Shackelford (1989); Shackelford e Daniel (1991), referente ao coeficiente de difusão do íon Cd^{2+} diluídos em água em solução livre. A obtenção do parâmetro de dispersão α foi realizado para um ciclo de 15 dias de interação solo-contaminante, variando o α de 1.10^{-3} a 1.10^{+3} cm .

Na próxima etapa da análise numérica utilizou-se os resultados do ensaio de difusão, para encontrar o valor de difusão do Cd no solo. Para isto, fixou-se o valor de dispersão encontrado na análise paramétrica de dispersão e foi inserido os resultados das análises das soluções de

cádmio retiradas a cada dois dias de cada cilindro e os valores de concentração de cádmio a cada centímetro de profundidade dos corpos de prova.

Após, foram fixados os valores do coeficiente de dispersividade encontrado anteriormente, o coeficiente de difusão igual a 7.10^{-6} cm²/s, referente a mobilidade difusiva do íon cádmio em solução livre, e alterou-se o coeficiente de distribuição, através do fator de retardamento, para verificar grau de interferência deste parâmetro na migração do cádmio no solo em estudo.

O software Ctran/W da Geo-Slope International é um programa de elementos finitos utilizado para realizar a modelagem do transporte de contaminante através do meio poroso como o solo. Através do CTRAN/W pode-se desenvolver análises desde o simples transporte da partícula do contaminante através do solo, como também envolvendo processos de difusão, dispersão e adsorção. Para realizar as análises com o CTRAN/W é necessário utilizar em conjunto, o software SEEP/W, também da GEO-SLOPE, para esquematizar a geometria do terreno (KRAHN, 2004).

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Ensaios iniciais

4.1.1 Equipamento de Coluna de Aço Inoxidável

Os primeiros ensaios de coluna foram realizados no equipamento de aço inoxidável com fluxo ascendente e apresentaram resultados anormais decorrentes de uma possível reação entre o pH do esgoto e a solução de cádmio. No decorrer dos ensaios, através das análises do percolado, percebeu-se que não havia mudança quanto à absorção de cádmio pelo solo. O pH do esgoto era em torno de 7,8, podendo ocorrer a precipitação do cádmio juntamente com partículas sólidas do esgoto e se acumulando no fundo do cilindro. Os resultados deste período de teste estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 20.

Tabela 5 – Valores referentes ao ensaio de coluna em aço inoxidável

Amostra	Concentração mg/L	C/Co	Volume Perc. Acumulado mL	Vp/Vv
01	0,0034	0,0068	60	1,00
02	0,0048	0,0096	120	2,00
03	0,00	0,00	180	3,00
04	0,0033	0,0066	240	4,00
05	0	0,00	300	5,00
06	0,0077	0,0154	360	6,00
07	0,0067	0,0134	420	7,00

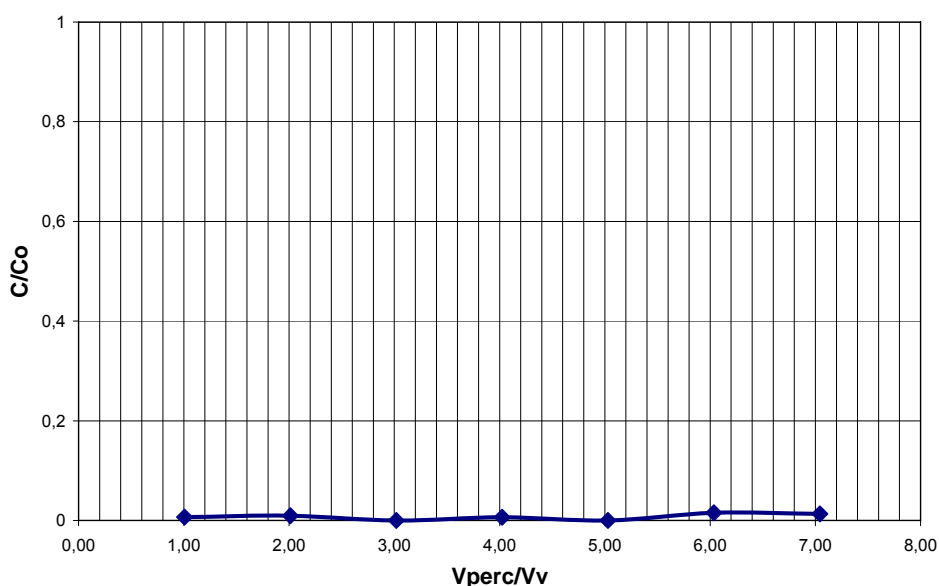


Figura 20 – Curva breakthrough do ensaio de coluna em aço inoxidável

O comportamento do resultado, alterando inclusive para não obtenção de traços de contaminação do corpo de prova, pode ser ligado a sensibilidade de leitura da metodologia e do equipamento utilizado para a detecção do contaminante, ou seja, os valores da concentração de cádmio estar muito próximo ao limite dos mesmos.

Através destes resultados, a metodologia foi alterada e passou a serem utilizadas colunas de PVC, pois os resultados apresentados não compatibilizavam com a bibliografia, o qual já devia estar havendo a liberação de cádmio pelo percolado.

4.1.2 Equipamento de Coluna de PVC

Após a troca de metodologia, os corpos de prova passaram a ser moldados diretamente nos cilindros de PVC de parede rígida com as dimensões de 10 cm de diâmetro e aproximadamente 3 cm de altura. Foram moldados 4 corpos de prova, porém, no início do ensaio, 2 CP's apresentaram comportamento diferenciado dos demais, com permeabilidades muito altas, sendo descartados, permanecendo apenas 2 corpos de prova em estudo.

Nestes 2 corpos de prova, foram coletados os percolados até 10 vezes o volume de vazios e em nenhuma das análises encaminhadas para o Laboratório de águas, foi encontrada qualquer quantidade de Cádmio no efluente. Até esse período as análises eram feitas através da digestão do percolado, o qual continha esgoto e solução de cádmio. Então foi diagnosticado de que o método de digestão do laboratório não era compatível com o efluente, o que resultou em mais uma mudança de metodologia. Dessa vez, foi mudado o agente transportador do contaminante, de esgoto para simplesmente água destilada.

Nessa nova etapa, foram moldados 2 corpos de provas, da mesma forma que os anteriores, porém estes foram contaminados com a solução de água destilada e cádmio na concentração de 0,5 mg/l. As características dos CP's são apresentados nas Tabela 6.

Tabela 6 – Características dos corpos de prova

CP	Umidade %	Massa g	Altura cm	Diâmetro cm	Volume cm ³	Ind. Vazios E	Porosidade n	Volume Vazios cm ³
01	20,6	478,1	2,9	10,2	242,1	0,65	0,40	95,7
02	20,6	478,6	2,9	10,3	242,9	0,66	0,40	96,4

No decorrer dos ensaios de atenuação, foram realizados alguns ensaios de permeabilidade nos corpos de prova, em sequência aleatória de dias. Ambos os CP's apresentaram uma relação de comportamento, resultando no aumento de permeabilidade no início e após reduzindo novamente, como mostram a Tabela 7 e Figura 21.

Tabela 7 – Ensaio de permeabilidade dos corpos de prova

Ensaio	Tempo min.		Volume mL		Coef. Permeabilidade m/s	
	CP 01	CP 02	CP 01	CP 02	CP 01	CP 02
1	60	60	19,4	7,4	1,2 E-06	4,5 E-07
2	30	15	24,0	14,2	2,9 E-06	3,5 E-06
3	15	5	14,8	4,6	3,6 E-06	3,4 E-06
4	5	15	4,2	8,6	3,0 E-06	2,1 E-06
5	15	10	5,4	5,8	1,3 E-06	2,1 E-06

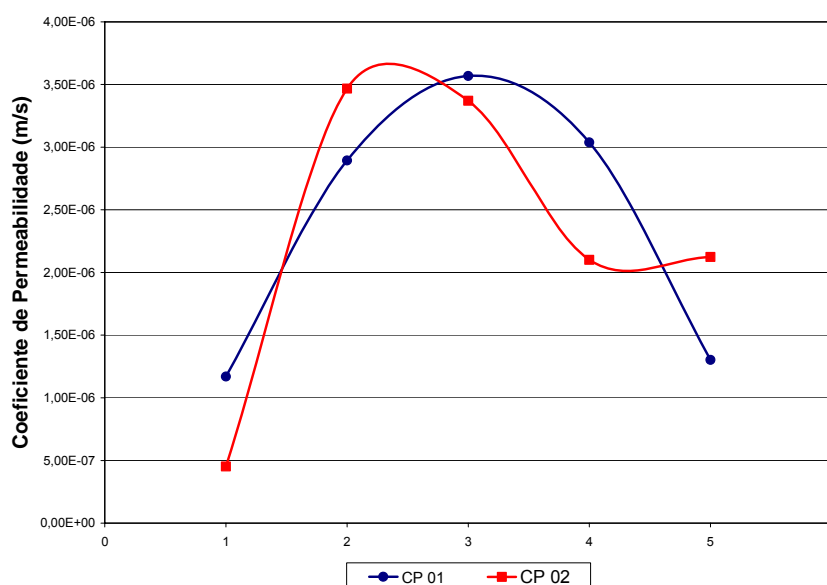


Figura 21 – Gráfico de permeabilidade dos corpos de prova

As análises do percolado não apresentaram resultados típicos do ensaio. As primeiras coletas apresentaram comportamento esperado, até próximo a 14 volumes de vazio, porém após esse período, a curva *breakthrough* apresentou comportamento descendente. Este fato pode ser explicado pelo fato da solução ter ficado em contato com o solo por um tempo superior ao demais, pois ao final de tarde, começou-se a fechar o registro de saída do percolado, ocorrendo que com o tempo maior de contato da solução com o corpo de prova, as reações entre solo/solução tiveram mais tempo de ocorrer, acarretando assim na sorção do cádmio pelo solo. A análise deste ensaio está apresentada na Tabela 8 e Figura 22.

Tabela 8 – Valores referente ao ensaio de coluna

Amostra	Concentração mg/L		C/Co		Volume Perc. Acum. mL		Vp/Vv	
	CP 01	CP 02	CP 01	CP 02	CP 01	CP 02	CP 01	CP 02
01	0	0	0	0	259,33	148,73	2,71	1,54
02	0,012	0,126	0,0243	0,253	614,72	1.248,88	6,42	12,95
03	0,161	0,149	0,322	0,299	1.263,25	1.399,48	13,19	14,51
04	0,207	0,123	0,414	0,246	1.371,55	1.513,08	14,32	15,69
05	0,104	0,172	0,208	0,344	1.492,10	1.637,63	15,58	16,98
06	0,154	0,107	0,308	0,215	1.601,75	1.787,85	16,73	18,54
07	0,159	0,076	0,319	0,152	1.772,70	1.942,61	18,51	20,14
08	0,101	0	0,202	0	1.972,30	2.137,11	20,60	22,16
09	0,098	---	0,196	---	2.176,45	---	22,73	---

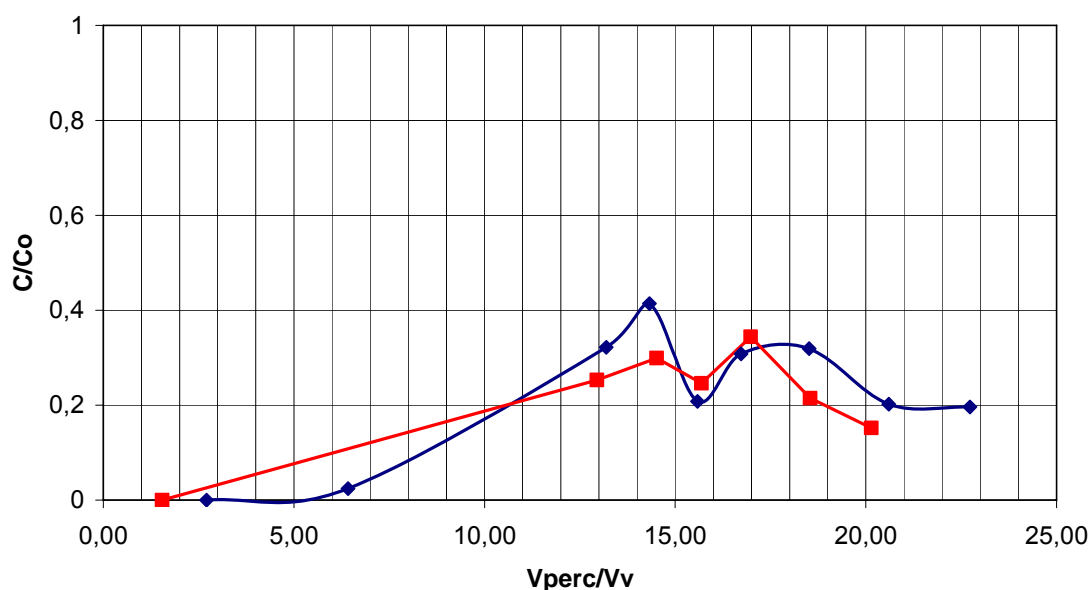


Figura 22 – Curva breakthrough do ensaio de coluna

4.2 Ensaios finais

4.2.1 Ensaios de batelada

O ensaio de batelada foi realizado para verificar a capacidade de absorção de cádmio pelo solo, principalmente pela demora que estava ocorrendo pelo ensaio de coluna em atingir os valores necessários da curva *breakthrough* e pela demora da pluma de contaminação chegar as camadas mais profunda dos corpos de prova.

Após a agitação das 30 amostras, referentes as 5 repetições de 5 concentrações diferentes e mais o branco, elas foram encaminhadas para o Laboratório de Solos da FAMV, afim de serem analisadas. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise de concentração de equilíbrio das amostras de batelada

Amostra	Conc. Inserida (mg/L)	Concentração de Equilíbrio (mg/L)						D.P.	C.V.
		R1	R2	R3	R4	R5	Média		
Branco	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co1	0,35	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0	0
Co2	0,46	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0	0
Co3	0,57	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,052	0,004	7,69
Co4	0,69	0,10	0,08	0,10	0,10	0,08	0,092	0,0098	10,65
Co5	0,84	---	0,12	0,11	0,12	0,12	0,1175	0,0043	3,69

O resultado do cálculo de sorção de cádmio pelo solo é apresentado na Tabela 10 e Figura 23.

Tabela 10 – Sorção de cádmio pelo solo

Amostra	Sorção de Cádmio (mg/kg)					Média	D.P.	C.V.
	R1	R2	R3	R4	R5			
Branco	0	0	0	0	0	0	0	0 %
Co1	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	0	0 %
Co2	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	0	0 %
Co3	2,55	2,60	2,60	2,60	2,60	2,59	0,02	0,8 %
Co4	2,95	3,05	2,95	2,95	3,05	2,99	0,05	1,6 %
Co5	-----	3,60	3,65	3,60	3,60	3,61	0,02	0,6 %

D.P. – Desvio padrão

C.V. – Coeficiente de variação

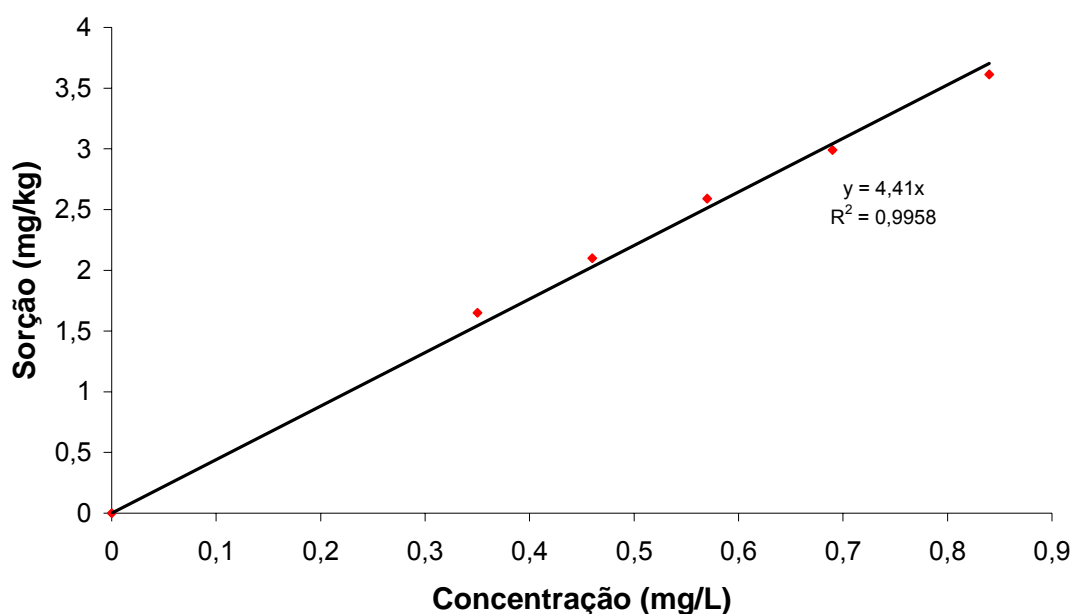


Figura 23 – Resultado do Ensaio de Batelada

Os resultados da análise das amostras do ensaio de batelada mostram um comportamento linear da sorção de cádmio X concentração inicial. A equação do gráfico proporciona também encontrar a sorção de cádmio pelo solo, $k_d = 4,41 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esse valor corresponde a uma elevada sorção de cádmio pelo solo, o que comprova a dificuldade em atingir os valores necessários da curva breakthrough, ou seja, o tempo necessário para estabelecer a relação C/Co é muito elevado.

O material de fundo da lagoa, por apresentar um teor elevado de argila e sendo classificado como um solo argiloso, caracteriza-se, portanto, por apresentar uma área específica maior em torno de suas partículas, assim, apresenta uma capacidade maior de

ocorrer a acumulação dos íons do contaminante, atraídas pela carga oposta do material argiloso.

Porém, ao analisar o procedimento do ensaio de forma prática, percebe-se que o tempo necessário para o equilíbrio das amostras de 24hs, representa um período muito elevado de contato das partículas de solo com o contaminante, nesse caso o cádmio. Dessa forma, o resultado do ensaio de batelada, representa a adsorção total de cádmio pelo solo, fazendo referência a um cenário surreal de sorção de contaminante pelo solo, uma vez que o período de contato solo-contaminante é muito inferior as 24hs e as partículas de solo não agitadas em conjunto com os íons do contaminante.

4.2.2 Ensaios na câmara de difusão

As análises das amostras de solução, contendo 50mL e coletadas de cada cilindro são apresentadas na Tabela 11 e na Figura 24.

Tabela 11 – Concentrações das amostras coletadas das soluções, CP 1, CP 2 e CP 3

Tempo dias	Concentração (mg/L)		
	CP 1	CP 2	CP 3
1	0,71	0,48	0,68
3	0,64	0,29	0,46
5	0,55	0,24	0,45
7	0,51	0,23	0,36
9	0,54	0,22	0,32
10	0,44	0,21	0,29
12	---	0,18	0,26
14	---	0,17	0,25
15	---	0,16	0,21

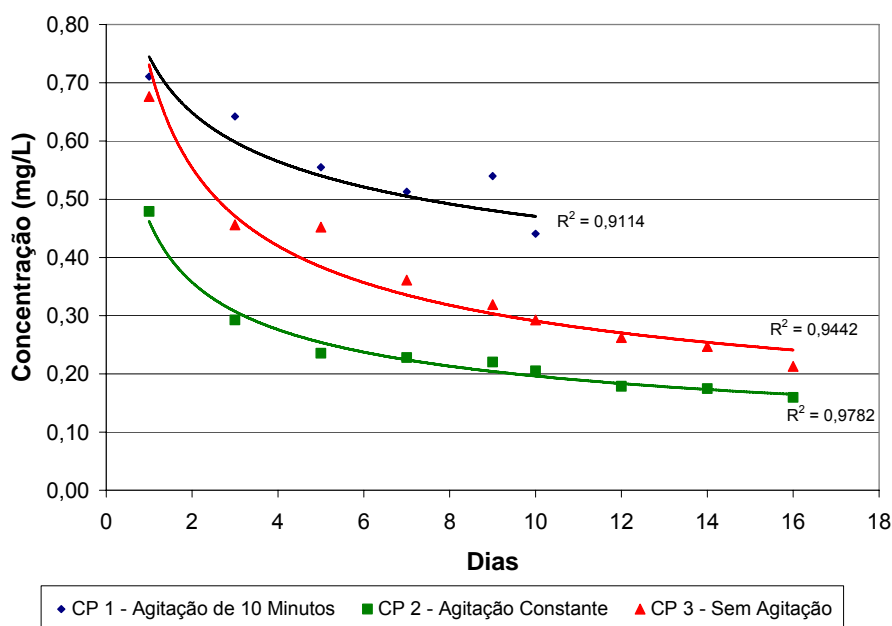


Figura 24 – Análise da solução da câmara de difusão para os CP 1, CP2 e CP3

As amostras foram coletadas próximo do corpo de prova, por isso a concentrações dos CP 1 e 3 apresentaram concentrações elevadas, pois a agitação não foi suficientemente capaz de homogeneizar a amostra, ocorrendo a precipitação do cádmio sob o corpo de prova, dessa forma, torna-se necessário a agitação constante da solução.

A análise do corpo de prova ao longo da profundidade apresentou concentração apenas na parte superior do corpo de prova, apresentados na Figura 25.

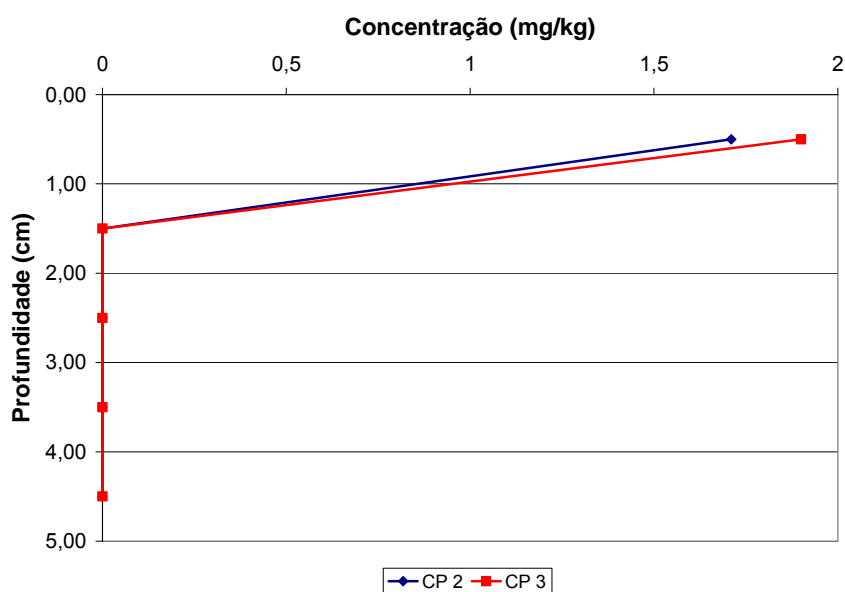


Figura 25 – Análise do corpo de prova do ensaio de difusão

Os resultados mostram apenas concentração na primeira camada do corpo de prova, apresentando concentração de 1,71 mg/kg no CP 2 com agitação constante e 1,90 mg/kg no CP 3 sem agitação. No corpo de prova com agitação de 10 minutos não foi possível analisar o solo, pois ao retirar o CP, o mesmo se quebrou.

Com base nestes resultados, comprova-se mais uma vez a necessidade de agitação da amostra, pois no corpo de prova sem agitação, havendo maior concentração de cádmio na solução, propiciou numa maior facilidade da migração do contaminante por diferença de concentração, o que caracteriza o processo de difusão molecular, ou seja, como há concentração maior na solução, logo, haverá concentração maior no corpo de prova.

4.3 Análise numérica

4.3.1 Análise paramétrica de dispersão

Para a realização da análise paramétrica, inicialmente foi analisado o parâmetro de dispersão do contaminante. Como no caso da câmara de difusão não havia fluxo, logo o valor de dispersão é nulo, porém o programa computacional CTRAN não aceita valores nulos para esse parâmetro, dessa forma realizou-se uma análise paramétrica deste fator.

Variando o valor de dispersão de 1.10^{-3} a 1.10^{+3} , obteve-se os resultados apresentados nas Figura 26 a 32.

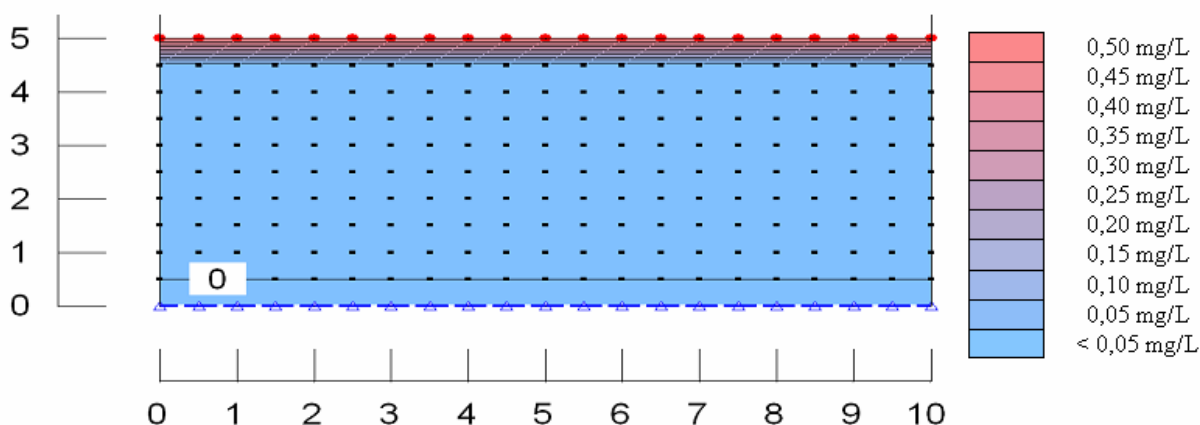


Figura 26 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-3}$ cm, em cm

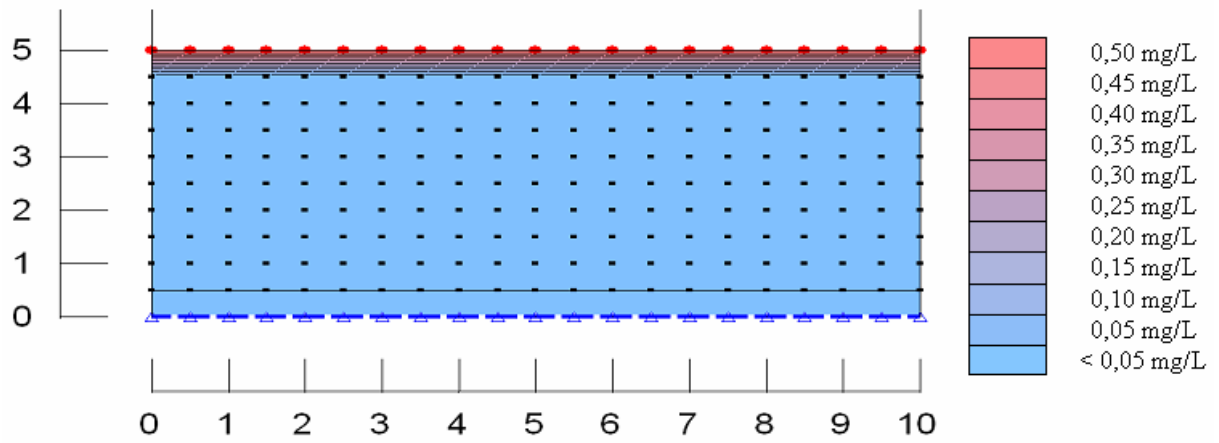


Figura 27 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-2}$ cm, em cm

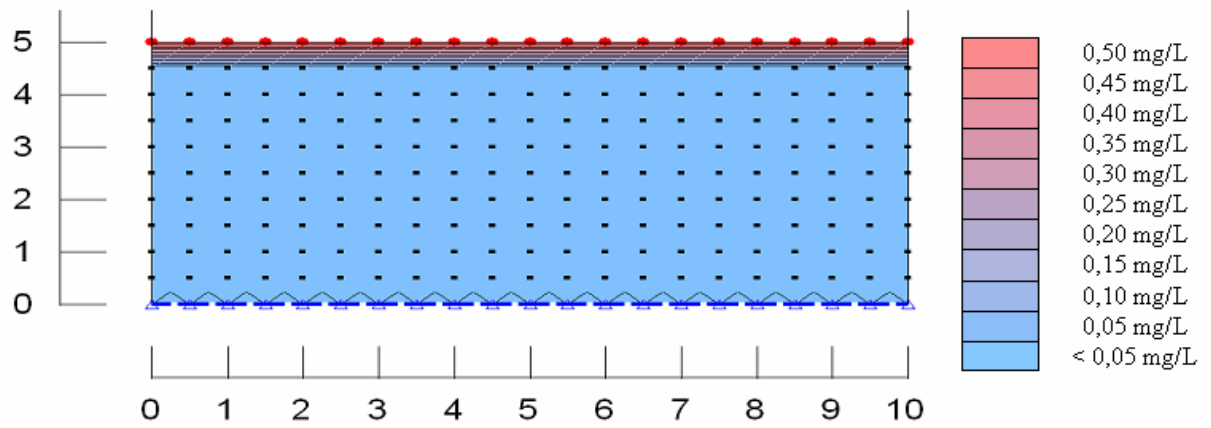


Figura 28 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{-1}$ cm, em cm

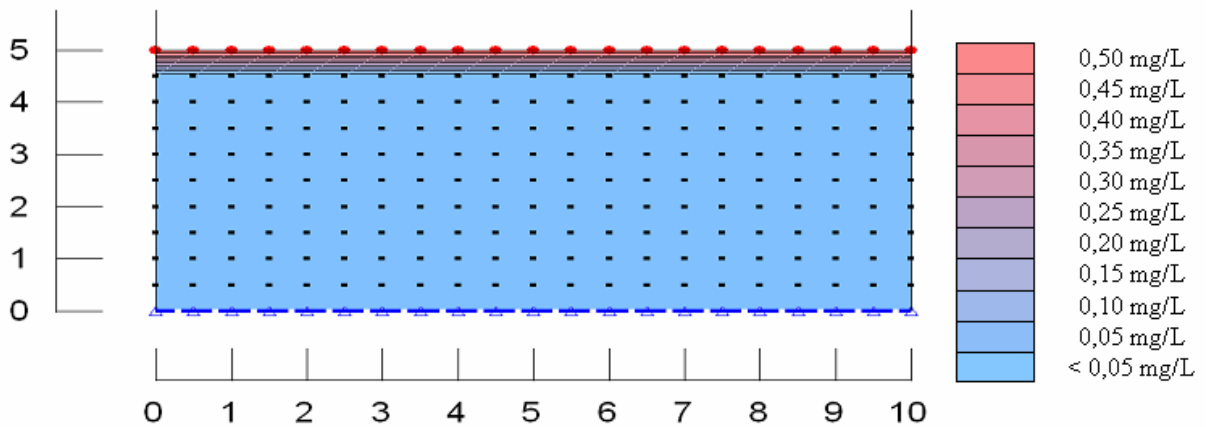


Figura 29 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^0$ cm, em cm

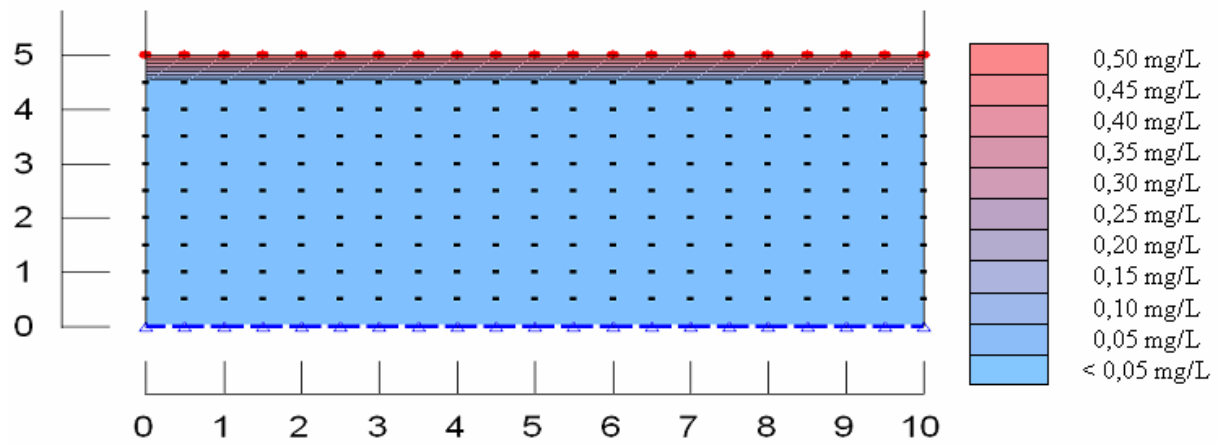


Figura 30 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+1}$ cm, em cm

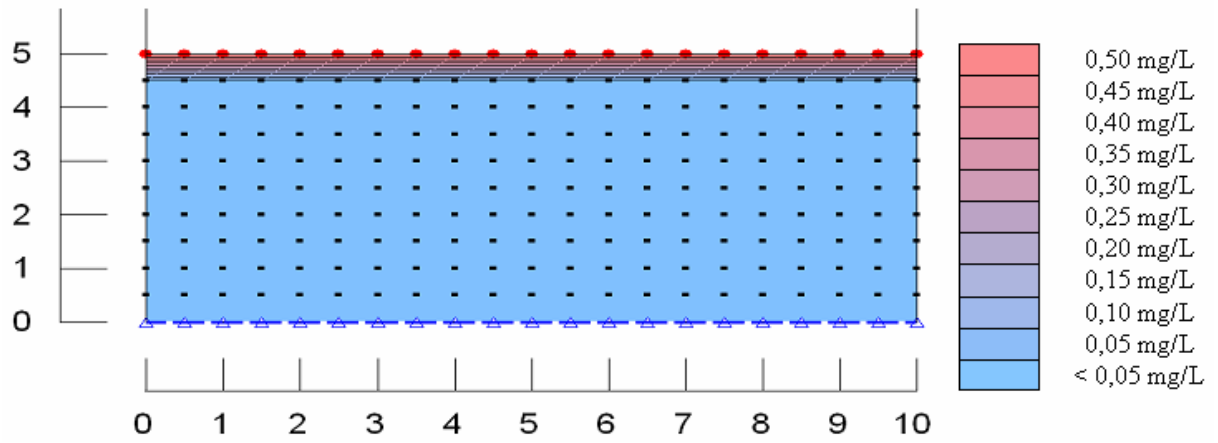


Figura 31 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+2}$ cm, em cm

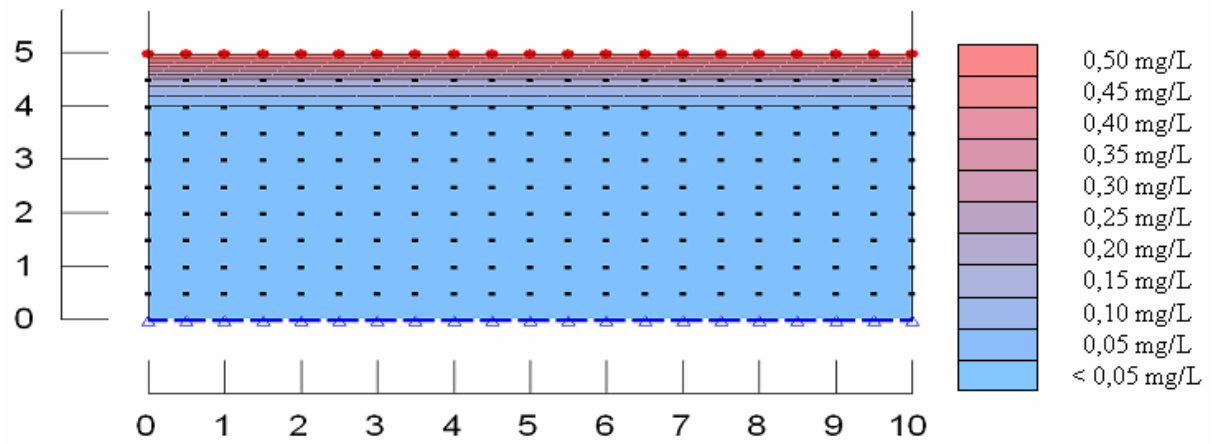


Figura 32 – Análise paramétrica de dispersão, $\alpha = 1.10^{+3}$ cm, em cm

Os resultados da análise mostram que para as simulações com dispersão de 1.10^{-3} a 1.10^{+1} cm, houve muito pouca diferença, aumentando pouco com dispersão igual a 1.10^{+2} cm e a partir da análise com α igual a 1.10^{+3} cm, os resultados aumentaram em grande escala, como pode ser observado na Tabela 12 e na Figura 33.

Tabela 12 – Análise paramétrica de dispersão

Profundidade cm	Concentração (mg/L)						
	$\alpha = 1.10^{-3}$	$\alpha = 1.10^{-2}$	$\alpha = 1.10^{-1}$	$\alpha = 1.10^0$	$\alpha = 1.10^{+1}$	$\alpha = 1.10^{+2}$	$\alpha = 1.10^{+3}$
5,0	0	0	0	$1,68.10^{-38}$	$1,87.10^{-29}$	$1,31.10^{-19}$	$4,74.10^{-10}$
4,5	0	0	$1,40.10^{-39}$	$9,21.10^{-35}$	$1,20.10^{-26}$	$8,64.10^{-18}$	$3,30.10^{-9}$
4,0	$7,02.10^{-36}$	$8,97.10^{-36}$	$7,36.10^{-35}$	$1,07.10^{-30}$	$1,75.10^{-23}$	$1,30.10^{-15}$	$5,09.10^{-8}$
3,5	$3,28.10^{-31}$	$4,06.10^{-31}$	$2,56.10^{-30}$	$1,12.10^{-26}$	$2,30.10^{-20}$	$1,75.10^{-13}$	$7,12.10^{-7}$
3,0	$1,36.10^{-22}$	$1,63.10^{-26}$	$7,90.10^{-26}$	$1,05.10^{-22}$	$2,68.10^{-17}$	$2,10.10^{-11}$	$8,87.10^{-6}$
2,5	$4,87.10^{-22}$	$5,67.10^{-22}$	$2,12.10^{-21}$	$8,45.10^{-19}$	$2,72.10^{-14}$	$2,19.10^{-9}$	$9,64.10^{-5}$
2,0	$1,47.10^{-17}$	$1,66.10^{-17}$	$4,77.10^{-17}$	$5,75.10^{-15}$	$2,31.10^{-11}$	$1,93.10^{-7}$	0,0009
1,5	$3,59.10^{-13}$	$3,93.10^{-13}$	$8,66.10^{-13}$	$3,15.10^{-11}$	$1,59.10^{-8}$	$1,37.10^{-5}$	0,0068
1,0	$6,60.10^{-9}$	$7,01.10^{-9}$	$1,19.10^{-8}$	$1,30.10^{-7}$	$8,25.10^{-6}$	0,0007	0,0403
0,5	$8,12.10^{-5}$	$8,37.10^{-5}$	$1,09.10^{-4}$	$3,61.10^{-4}$	0,0029	0,0266	0,1752
0,0	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000

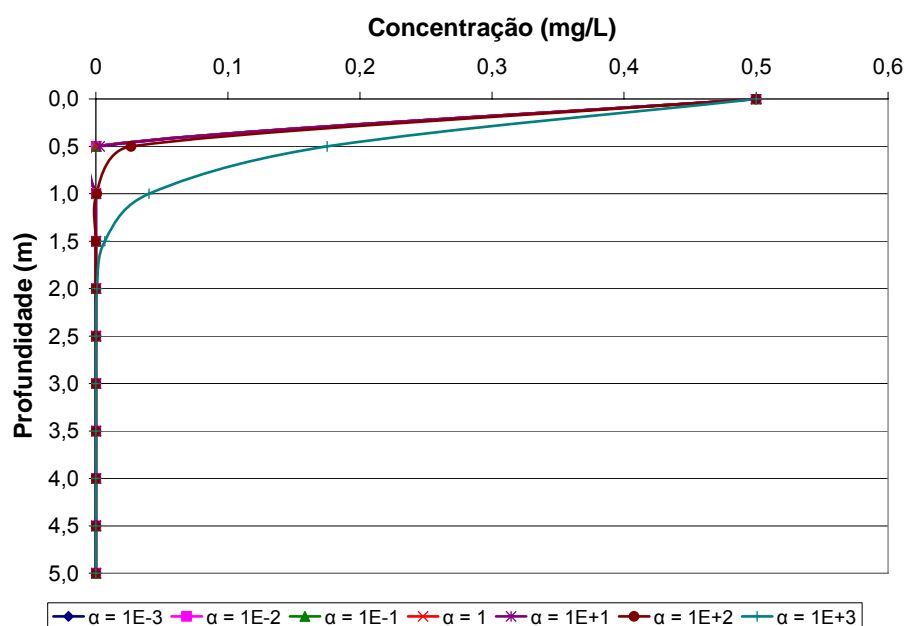


Figura 33 – Análise paramétrica de dispersão

Os resultados mostram que para α inferior a 1.10^{+1} , a concentração ao longo da profundidade tem comportamento muito semelhante, interferindo pouco no processo de migração do comportamento. Dessa forma, foi utilizado o parâmetro de dispersão mais conservador, com α igual a 1.10^{-3} cm para a obtenção do coeficiente de difusão através da análise numérica.

Conforme Krahn (2004), a dispersividade varia tipicamente entre 0,1 a 100 m, dessa forma, o valor utilizado para as demais análises, de α igual a 1.10^{-3} cm, poderia ser comparado a dispersividade quase nula, e dessa forma, dando a possibilidade de continuação das análises numéricas.

4.3.2 Coeficiente de difusão

A obtenção do parâmetro de difusão ocorreu utilizando-se o ciclo de 15 dias, igual ao período pelo qual durou o ensaio na câmara de difusão. Utilizou-se o coeficiente de dispersão encontrado na análise paramétrica e ao modificar o valor de difusão, não se encontrou o comportamento do ensaio de difusão, como mostram as Figuras 34 e 35.

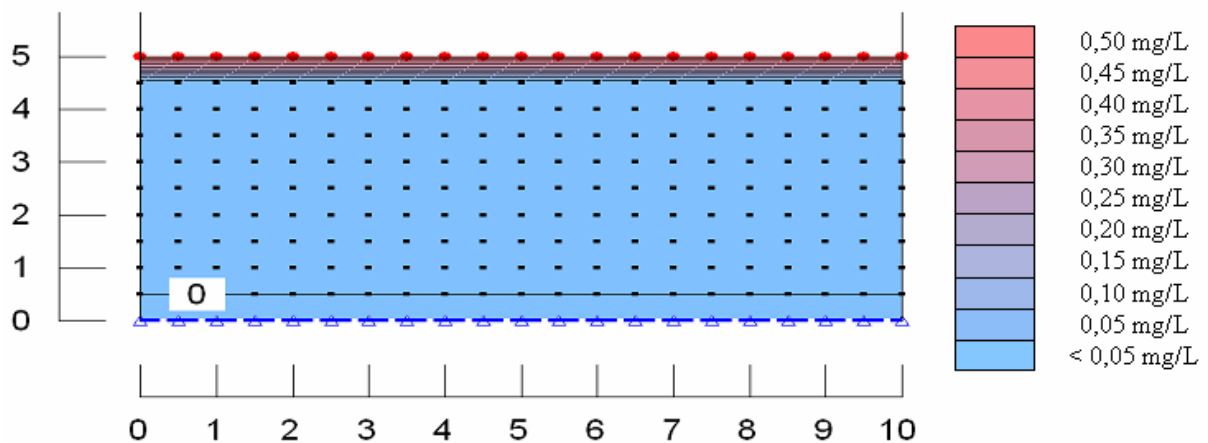


Figura 34 – Análise de Difusão, $D^* = 7.10^{-6}$ cm²/s

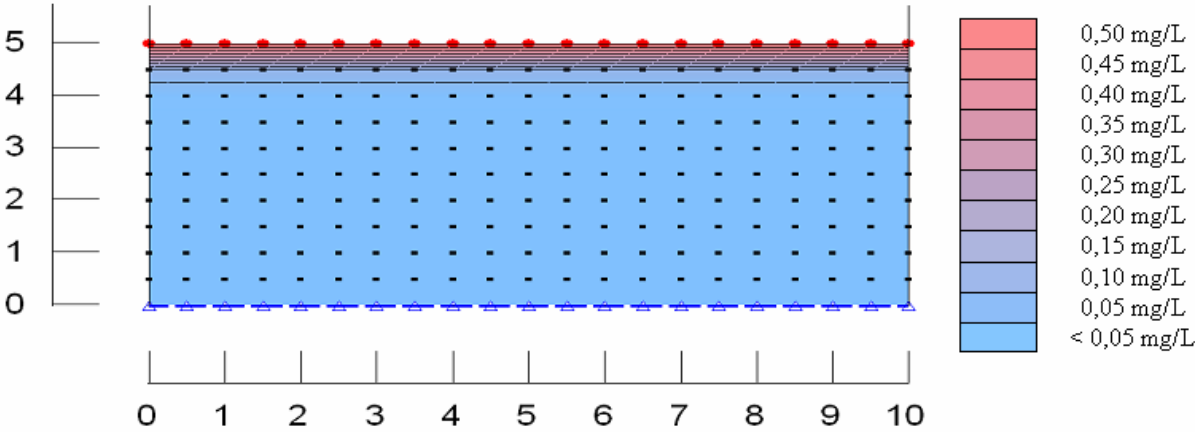


Figura 35 – Análise de difusão, $D^* = 7.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, em cm

Na Tabela 13 e na Figura 36 pode-se observar os valores referentes à análise numérica em comparação com o resultado do ensaio de difusão, mostrando a diferença entre ambos os resultados.

Tabela 13 – Análise do coeficiente de difusão

Profundidade cm	Concentração (mg/L)	
	$D^* = 7.10^{-6}$	$D^* = 7.10^{-2}$
5,0	0	$7,34.10^{-14}$
4,5	0	$1,26.10^{-12}$
4,0	$7,02.10^{-36}$	$4,93.10^{-11}$
3,5	$3,28.10^{-31}$	$1,74.10^{-9}$
3,0	$1,36.10^{-22}$	$5,43.10^{-8}$
2,5	$4,87.10^{-22}$	$1,47.10^{-6}$
2,0	$1,47.10^{-17}$	$3,39.10^{-5}$
1,5	$3,59.10^{-13}$	$6,31.10^{-4}$
1,0	$6,60.10^{-9}$	$9,00.10^{-3}$
0,5	$8,12.10^{-5}$	0,0890
0,0	0,5000	0,5000

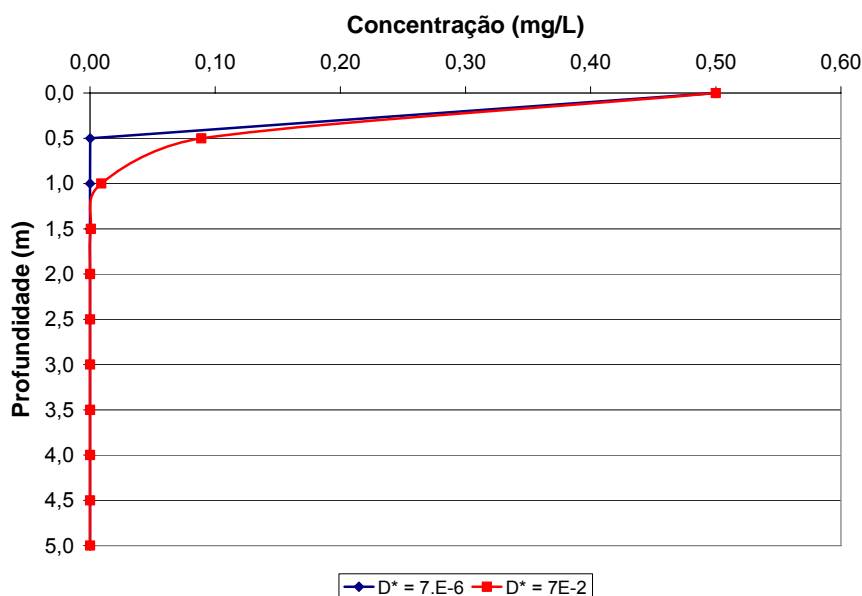


Figura 36 – Análise do coeficiente de difusão

Com base nestes resultados, fica claro que a análise numérica, encontrada a partir da composição dos resultados do ensaio de batelada e de câmara de difusão, não confere com a realidade. Este dado comprova-se pelo fato da análise numérica não se comparar ao ensaio de difusão realizada em laboratório, nem quando o coeficiente de difusão utilizado seja igual a $7.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja 1.10^{+4} vezes superior ao coeficiente de difusão do íon cádmio em solução livre (água).

Este fato, pode ter ocorrido devido alguma falha na execução do ensaio de difusão, como por exemplo, na má saturação do corpo de prova, ou seja, como a saturação foi realizada apenas com o fluxo de água sem pressão, após coleta de apenas 2 volumes de vazios, isso pode não ter sido o suficiente para saturar o CP, então ao impedir o fluxo de água e adicionar a solução de cádmio, pode ter ocorrido uma sucção no interior do corpo de prova, onde havia poros vazios, havendo dessa forma uma espécie de advecção, e retardando o avanço da pluma de contaminação.

Os resultados comprovam que a atenuação da concentração de cádmio no solo ocorre preponderantemente através da difusão molecular. Este fato também pode ser consumado, devido a baixa capacidade de troca catiônica do solo igual a 12,1 cmol/L, devido ao solo ser caulinita. Assim a migração de contaminante teria pouco avanço devido ao aspecto químico, sendo preponderante a função de aspecto físico no transporte do cádmio pelo solo.

4.3.3 Migração da pluma de contaminação

A análise da migração da pluma de contaminação foi realizada, utilizando os parâmetros de dispersão igual a 1.10^{-3} cm e o coeficiente de difusão igual a 7.10^{-6} cm²/s. Realizou-se análises correspondentes a 1, 5, 50 e 500 anos, apresentados nas Figuras 37 a 40.

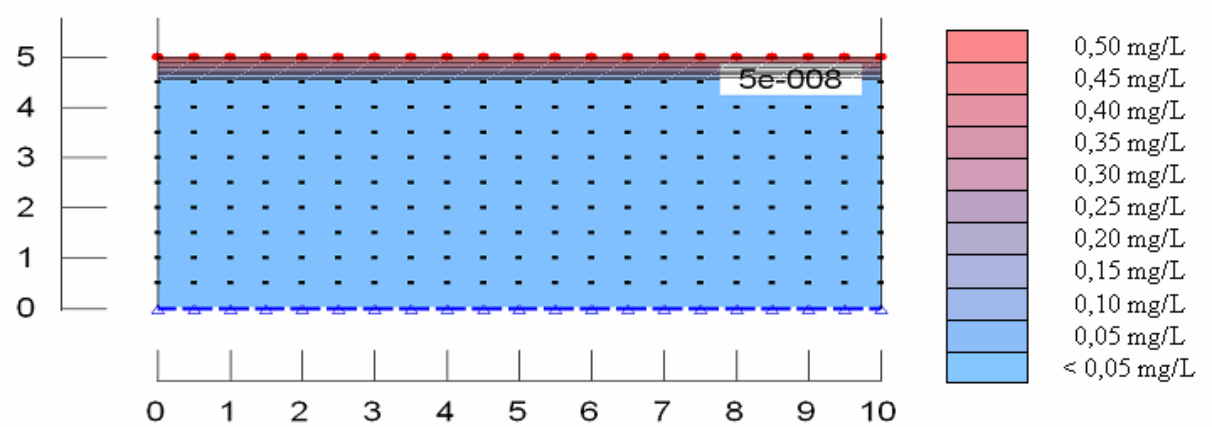


Figura 37 – Migração da pluma de contaminação após 1 ano, em cm

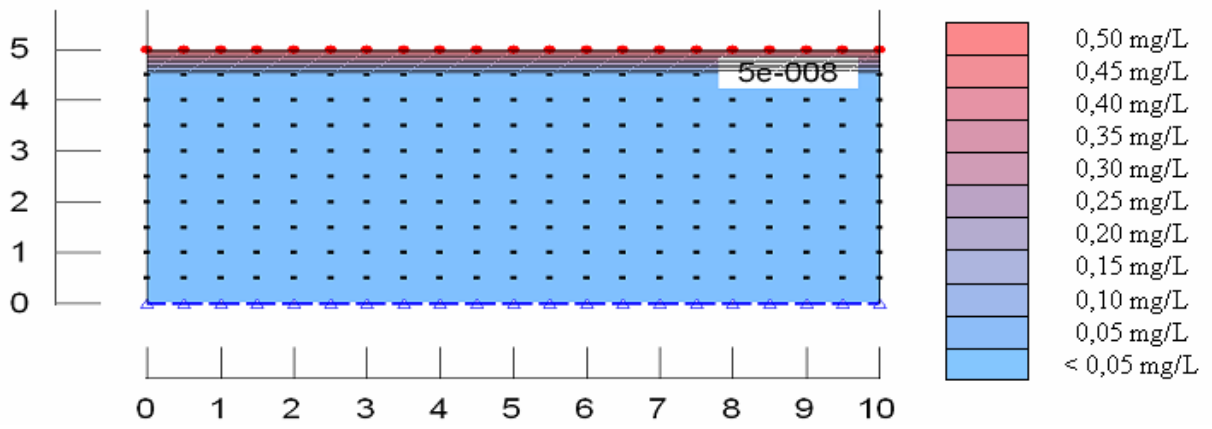


Figura 38 – Migração da pluma de contaminação após 5 anos, em cm

No período compreendido de 1 ano e 5 anos, a pluma de contaminação se manteve na camada superior do solo, apresentando concentração de 0,05 mg/L de cádmio a aproximadamente 0,5 cm da camada superficial do corpo de prova.

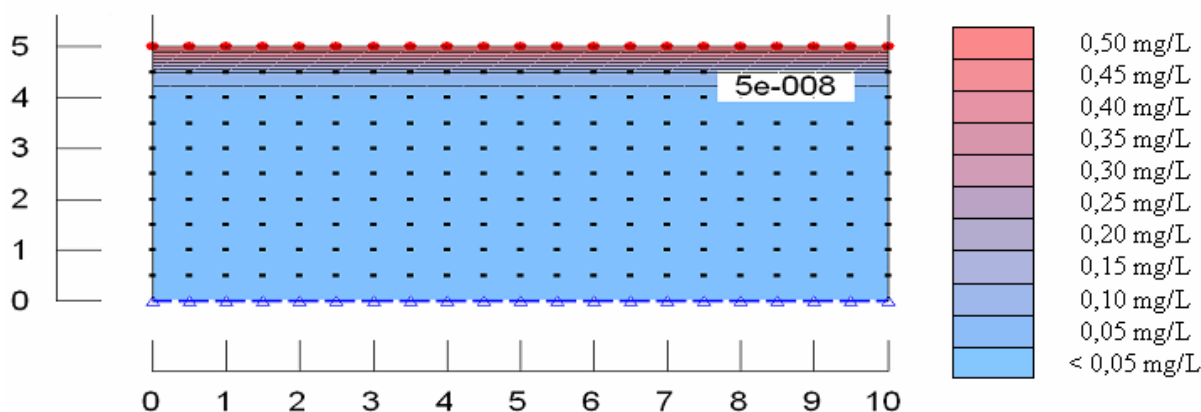


Figura 39 – Migração da pluma de contaminação após 50 anos, em cm

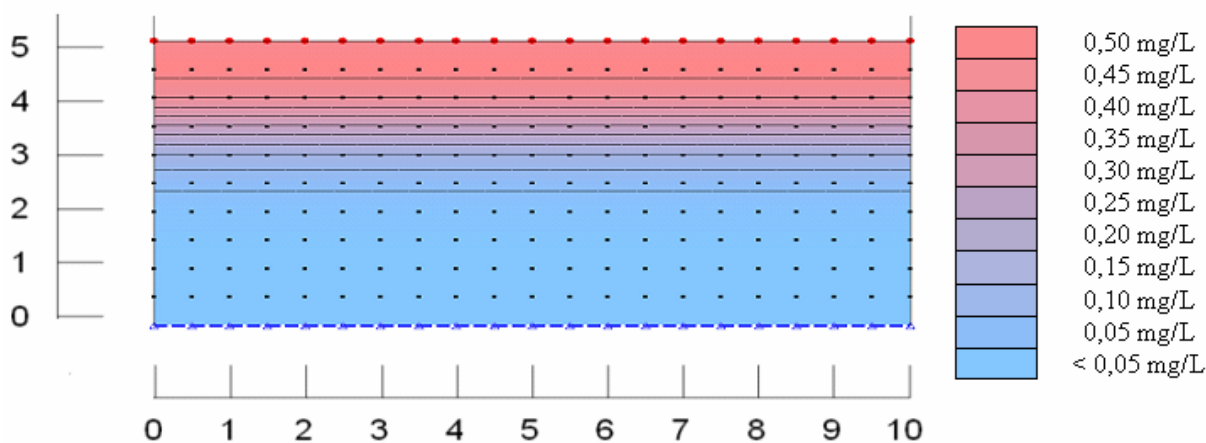


Figura 40 – Migração da pluma de contaminação após 500 anos, em cm

Na análise de migração após 50 anos, a pluma apresentou um avanço da frente de contaminação, porém ainda muito curto, apresentando a concentração de 0,05mg/L na camada superior de 1 cm de profundidade.

Já na análise após 500 anos, pode-se perceber um avanço maior da pluma, porém a concentração de 0,05 mg/L, representativa a 10 x superior ao limites impostos pela Cetesb (2005) para águas subterrâneas, se encontra na camada de 2,5 cm de profundidade do corpo de prova.

Assim, constata-se que o avanço da pluma de contaminação, mesmo em períodos longos, os quais os institutos e fundações de proteção ao meio ambiente analisam as condições ambientais, a pluma de contaminação não entraria em contato com o lençol freático, que está em profundidades muito maiores que os 5 cm analisados no corpo de prova. Em suma, destaca-se a elevada capacidade de atenuação da concentração de cádmio pelo solo da Estação de Tratamento de Esgoto Araucárias.

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões da pesquisa

- O solo da área de aterro da ETE foi classificado como argila pouca plástica pela classificação unificada (SUCS) e pela classificação HRB como um solo argiloso.
- Os esgoto não apresentou traços de concentração de cádmio, mas seguiu-se o estudo pela sua toxicidade ao meio ambiente e inclusive aos humanos.
- Os ensaios de coluna em cilindros de aço inoxidável com fluxo ascendente apresentaram reações do esgoto com a solução de cádmio inserida, não ocorrendo advecção de cádmio pelo interior do solo.
- O ensaio de coluna em cilindros de PVC, obtiveram o comportamento esperado em relação a construção da curva breakthrough, porém a necessidade de fechar o registro nos finais de semana para manter a carga constante, impediu a correta interpretação dos dados, possivelmente devido a adsorção específica.
- Os resultados do ensaio de batelada foram considerados como um alto poder de adsorção de cádmio pelo solo, podendo ser relacionado ao método pouco relacionado a realidade, onde a agitação durante 24hs representaria a sorção máxima do contaminante e não apenas a sorção real que acontece *in situ*.
- Os ensaios de difusão apresentaram a necessidade de agitação constante da solução, para homogeneizar a concentração dos íons de cádmio e não haver a precipitação do mesmo no fundo do reservatório. Na análise do solo ao longo da profundidade, apresentou-se concentração de cádmio na camada superior do corpo de prova.
- Através da análise de migração da pluma de contaminação de cádmio, ao longo do tempo, destaca-se a lentidão pelo qual a pluma se locomove pelo solo, caracterizando uma elevada retenção da concentração de cádmio.

- No geral, os resultados demonstraram que a pluma de contaminação de cádmio no solo move-se lentamente, caracterizando-se por uma ótima atenuação da concentração de cádmio no solo.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Repetir alguns ensaios, com o cuidado de não ocorrer os fatos imprevistos aqui relatados, como por exemplo no ensaio de difusão, realizando a saturação sobre pressão.
- Avaliar a adsorção por meio de ensaios de coluna, alterando as concentrações da solução, o que seria mais representativo à realidade, ao invés de ensaios de batelada, que deixa as partículas de solo mais tempo em contato com o contaminante.
- Analisar outros metais tóxicos presentes no esgoto urbano, bem como a pluma de contaminação dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7181: Solo – Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984a.

_____. **NBR 7180: Solo – Determinação do Limite de Plasticidade**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984b.

_____. **NBR 6459: Solo – Determinação do Limite de Liquidez**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

_____. **NBR 6508: Grão de solos que passam na peneira de 4,8 mm – Determinação da Massa Específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1984d.

_____. **NBR – 9648: Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário – Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

ALVES, G. P. M. **Capacidade de atenuação do solo do fundo da lagoa anaeróbia da ETE de Passo Fundo / RS**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2005.

ARAÚJO, R. de. O Esgoto Sanitário. In: NUVOLARI, A. (Coord.) **Esgoto Sanitário**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2003.

AZEVEDO, I. C. D.; et al. **Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, v.9, n.4, p.623-630, 2005.

BARONE, F.S. et. al. **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil**. Canadian Geotechnical Journal, Canadá, v. 26, p. 189-198, 1989.

BORGES, A.F.; CAMPOS, T. M. P.; NOBRE, M. M. M. **Desenvolvimento de um Sistema de Permeâmetros para Ensaios de Transporte de Contaminantes em Laboratório**. Solos e Rochas, São Paulo, v.20, n.3, p. 191-207, dez, 1997.

BOSCOV, M. E. G.. **Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos**. 1997.Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

CARDOSO, L.M.N; CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia de cádmio e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.6, Salvador: Governo do Estado da Bahia, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de diretoria Nº 195 - Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005**. Cetesb, São Paulo, 2005.

DEMUELENAERE, R. G. de A. **Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais o Rio de Janeiro**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Pontifícia Universidade Católica – Rio, Rio de Janeiro. 2004.

DIAS, N.M.P. et al. **Energia livre da reação de adsorção de cádmio em latossolos acrícos**. Revista Ciência Rural, Santa Maria, v. 33, n. 5, 829-834, 2003.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica – Rio.1989.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. Estados Unidos: Prentice Hall, Inc. 1979.

JESUS, S.C. de; et al. **Determinação de Parâmetros de Transporte de Metais em Solo Residual Compactado Considerando Calagem**. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 2007: REGEO. ABMS: Recife, 2007.

JOHANSSON, K.; BEGBÄCK, B.; TYLER, G. **Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment**. Water, Air and Soil Pollution, Holanda, v.1, 279-297, 2001.

KACZMAREK, M.; et al. **Transport through a clay barrier with the contaminant concentration dependent permeability**. *Transport in Porous Media*. Holanda, n.29, p. 159-178, 1997.

KRAHN, J. **Transport Modeling with CTRAN/W: An Engineering Methodology**. 1ª ed. Calgary, Canadá: GEO-SLOPE International, 2004.

KORF, E.; et al. **Capacidade de Atenuação do Solo de Fundo da Lagoa de Estabilização de Lixiviado do Aterro Sanitário no Município de Carazinho – RS**. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 2007: REGEO. ABMS: Recife, 2007.

MACHADO S. L. et al.. **Contaminação por metais pesados em Santo Amaro da Purificação – BA – Ensaio de coluna e parâmetros hidráulicos de um solo residual expansivo**. In: Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. 5º, 2003: REGEO. ABMS: Porto Alegre, 2003.

MARÃO, R. G. **Avaliação da lavagem de um solo contaminado na recuperação de metais pesados**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MITCHELL, J.K. **Fundamentals of soil behavior**. 2ª ed, New Jersey, EUA: Ed. John Wiley & Sons, 1993.

NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Dep. de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

NASCENTES, R; et al. **Remoção de metais pesados com uso de carvão**. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 2007: REGEO. ABMS: Recife, 2007.

NOBRE, M. de M. M. et al. **Estudos para execução de uma barreira reativa objetivando o controle da migração de uma pluma de mercúrio**. In: Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, V, 2003, Porto Alegre: PUC-RS, 2003.

NORDBERG, G.F. **Cadmium and health in the 21st century – historical remarks and trends for the future**. BioMetal, Holanda, v. 17, 485-480, 2004.

NUVOLARI, A. O lançamento in natura e seus impactos. In: _____. (Coord.). **Esgoto Sanitário**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2003.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B – Acid Digestion of Sediements, Sludges and Soils**. Estados Unidos: EPA, 1996.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Padon, Strontium, Throrium, Tritium (3H), and Uranium**. Washington: USEPA, 1999. v. 4.

RITTER, E. e CAMPOS, J.C. **Avaliação da sorção e difusão de íons inorgânicos do chorume e da argila orgânica do aterro metropolitano de Gramacho-RJ**. Revista Solos e Rochas: São Paulo, v.29, n.1, 77-88, 2006.

ROWE, R.K; CAERS, C.J.; BARONE, F. **Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil**. Canadian Geotechnical Journal, Canadá, v. 25, 108-118, 1988.

ROWE, R.K. **Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium: Contaminant migration through groundwater – the role of modeling in the design of barriers**. Canadian Geotechnical Journal. Canadá, v. 25, 778-798, 1988.

SHACKELFORD, C.D. **Diffusion of contaminants through waste contaminant barriers**. Transportation Research Record, EUA, n. 1219, 1989.

SHACKELFORD, C.D.; DANIEL, D.E. **Diffusion in saturated soil. I: Background**. Journal of Geotechnical Engineering. EUA, v. 117, n. 3, 467-484, 1991.

SHARMA, H.D.; REDDY, K.R. **Geoenvironmental Engineering**. New Jersey – EUA: John Willey & Sons, 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996.

WIKIPEDIA. **Conteúdo enciclopédico: Cádmio**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=C%C3%A1dmio&oldid=6530162>>. Acesso em: 10 Jul 2007.