

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL**

**POTENCIAL DE SORÇÃO DO ÍON COBRE POR MATERIAIS
INCONSOLIDADOS ARENOSOS: REGIÃO DE SÃO CARLOS-SP**

Aluna: Livia Rodrigues Ignácio
Orientador: Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental
da Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP
2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

I24p

Ignácio, Livia Rodrigues

Potencial de sorção do íon cobre por materiais
inconsolidados arenosos: região de São Carlos-SP. /
Livia Rodrigues Ignácio; orientador Lázaro Valentin
Zuquette. São Carlos, 2012.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2012.

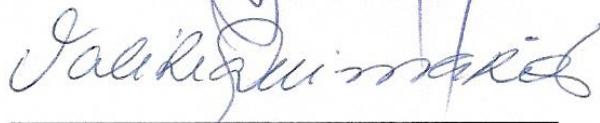
1. Sorção. 2. Cobre. 3. Cloreto. 4. Nitrato. 5.
Material inconsolidado arenoso. 6. São Carlos. 7.
Brasil. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato(a): **Livia Rodrigues Ignacio**

Monografia defendida e aprovada em: **01/11/2012** pela Comisão Julgadora:

Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette



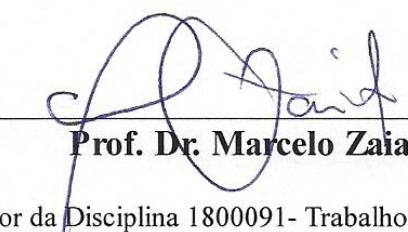
Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Profa. Marcilene Dantas Ferreira



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação



*Dedico essa monografia de conclusão de curso ao meu
avô Rubens, por sempre me lembrar que o estudo
é a maior riqueza que um ser humano pode ter.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, especialmente, ao meu professor orientador e grande amigo Lázaro Valentin Zuquette, primeiramente pela oportunidade de trabalhar no grande projeto de estudo dos materiais inconsolidados da região de São Carlos – SP, e por todo o suporte à pesquisa que desenvolvi de 2008 a 2010. Agradeço pelos momentos de reflexão, direcionamento, boas conversas sobre diversos assuntos, e dicas sobre como sobreviver à cidade de São Paulo.

Ao agora professor doutor Júnio René Toledo Fagundes, pela orientação inicial e transmissão de conhecimentos técnicos essenciais para o bom desenrolar desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de iniciação científica concedida para a concretização dessa pesquisa.

A todos os técnicos dos laboratórios do Departamento de Geotecnia da EESC-USP, em especial, ao Antonio Garcia e Décio Aparecido Lourenço, agradeço o apoio e atenção de sempre.

Ao Professor Valdir Schalch, pela permissão de uso do Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP para realizar parte dos ensaios desta pesquisa, e aos técnicos Paulo Fragiácomo e Júlio Cesar Trofino pelo auxílio em todas as minhas atividades.

Em especial, aos meus amigos Lucas Pena, Fernanda Nascimbeni, Thaís Fontanello, Eduardo Blanco, Willes Shimo, Fernando Mo, Eraldo Kobayashi, Ana Roman, Isabella Ragoni, Rosy Jiménez e Heloisa Camargo, por serem parte essencial da imensa saudade que sinto dos meus cinco anos de USP-São Carlos.

Às minhas amigas e companheiras de república Yasmin Torres, Mariane Ribeiro e Tanara Rose, por fazerem os meus dias paulistanos cheios de vida, alegria e aprendizado.

Agradeço, principalmente, aos meus pais, Marco e Estela, e a minha irmã Marília, pelo amor sem limites e sem fronteiras, por todo o apoio que me deram em todos os momentos e pela paciência com os meus questionamentos. E a toda a minha família, que

me recebe sempre com muito amor e torce por mim seja lá quais forem as minhas escolhas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Água Subterrânea	4
3.2 Tipos de Poluentes	9
3.3 Aspectos de Sorção	11
4 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO	16
5 MATERIAIS E MÉTODOS	18
5.1 Considerações Gerais	18
5.2 Materiais	21
5.3 Métodos	22
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6.1 Características dos materiais inconsolidados	31
6.2 Preparação do solo	31
6.3 Resultados dos ensaios	32
7 CONCLUSÕES	62
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das zonas não saturada e saturada no subsolo.	4
Figura 2: Ciclo hidrológico.....	5
Figura 3: Principais unidades aquíferas do Estado de São Paulo.	7
Figura 4: Esboço da distribuição das unidades litoestratigráficas, estado de São Paulo ..	7
Figura 5: Área de estudo contendo os locais de amostragem do solo	17
Figura 6: Fluxograma das principais etapas do trabalho	20
Figura 7: Esquema de preparo da solução-mãe e diluições.....	23
Figura 8: Modelos de sorção para o cobre (Nitrato de Cobre).....	33
Figura 9: Modelos de sorção para o nitrato (Nitrato de Cobre).....	34
Figura 10: Modelos de sorção para o cobre (Cloreto de Cobre).....	35
Figura 11: Modelos de sorção para o cloreto (Cloreto de Cobre)	36
Figura 12: Relação da sorção de Freundlich e Ce	38
Figura 13: Relação da sorção de Langmuir I e Ce	38
Figura 14: Relação da sorção de Langmuir II e Ce	39
Figura 15: Relação da sorção medida e Ce	39
Figura 16: Modelo de Freundlich para sorção de Nitrato de Cobre (II).....	40
Figura 17: Modelo de Langmuir I para sorção de Nitrato de Cobre (II).....	40
Figura 18: Modelo de Langmuir II para sorção de Nitrato de Cobre (II).....	41
Figura 19: Relação da sorção de Freundlich e Ce	42
Figura 20: Relação da sorção de Langmuir I e Ce	42
Figura 21: Relação da sorção de Langmuir II e Ce	43
Figura 22: Relação da sorção medida e Ce	43
Figura 23: Modelo de Freundlich para sorção de Cloreto de Cobre (II).....	44
Figura 24: Modelo de Langmuir I para sorção de Cloreto de Cobre (II).....	45
Figura 25: Modelo de Langmuir II para sorção de Cloreto de Cobre (II).....	45
Figura 26: pH - Nitrato de Cobre (II).....	50
Figura 27: Eh - Nitrato de Cobre (II).....	50
Figura 28: Condutividade Elétrica - Nitrato de Cobre (II).....	50
Figura 29: pH - Cloreto de Cobre (II).....	51
Figura 30: Eh - Cloreto de Cobre (II)	51
Figura 31: Condutividade Elétrica - Cloreto de Cobre (II).....	51
Figura 32: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e Eh.....	54
Figura 33: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e pH.....	54

Figura 34: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e Condutividade Elétrica	55
Figura 35: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e Eh	55
Figura 36: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e pH	56
Figura 37: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e Condutividade Elétrica	56
Figura 38: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e Eh	57
Figura 39: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e Condutividade Elétrica	57
Figura 40: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e pH	58
Figura 41: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e Eh	58
Figura 42: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e pH	59
Figura 43: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e Condutividade Elétrica	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais tipos de produtos químicos e seus indicadores.....	10
Tabela 2: Informações das substâncias analisadas	24
Tabela 3: Soluções contaminantes	24
Tabela 4: Preparo das soluções contaminantes.....	25
Tabela 5: Análises físico-químicas realizadas para o <i>Batch-test</i>	27
Tabela 6: Informações referentes aos equipamentos para análises químicas do Cu^{++} , NO_3^- e Cl^-	28
Tabela 7: Volumes de diluição do <i>Batch-test</i>	29
Tabela 8: Características granulométricas do material inconsolidado, capacidade de troca catiônica e superfície específica	31
Tabela 9: Resultados do pH e da CE do solo em solução aquosa e em solução de KCl .	32
Tabela 10: Modelos para Sorção de Cobre (Nitrato de Cobre)	32
Tabela 11: Modelos para sorção de Nitrato (Nitrato de Cobre)	33
Tabela 12: Modelos para sorção de Cobre (Cloreto de Cobre)	34
Tabela 13: Modelos para sorção de Cloreto (Cloreto de Cobre)	35
Tabela 14: Coeficiente de correlação linear	46
Tabela 15: Coeficiente de correlação linear	46
Tabela 16: Resultados das análises físico-químicas para o Nitrato de Cobre (II).....	48
Tabela 17: Resultados das análises físico-químicas para o Cloreto de Cobre (II).....	48

RESUMO

IGNACIO, L.R. **Potencial de sorção do íon cobre por materiais inconsolidados arenosos: região de São Carlos-SP.** Monografia apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A presente monografia apresenta os resultados de sorção do íon cobre das soluções de cloreto e nitrato de cobre (CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) para materiais inconsolidados residuais arenosos resultantes das alterações intempéricas dos arenitos da Formação Botucatu, que ocorre na região de São Carlos (SP, Brasil) na zona de recarga que apresenta diversos tipos de usos antropogênicos. Os resultados foram avaliados pelos modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir I e Langmuir II. Dentre estes modelos, os que apresentaram melhor concordância com os resultados laboratoriais foram o de Freundlich e o de Langmuir I.

Palavras-chaves: sorção; cobre; cloreto; nitrato; material inconsolidado arenoso; São Carlos; Brasil.

ABSTRACT

IGNACIO, L.R. Sorption potential of copper ion by unconsolidated sandy materials: Region of São Carlos-SP. Monograph (Course Conclusion), São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2012.

This monograph presents the results of copper ion sorption of chloride and nitrate solutions of copper (CuCl_2 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) by unconsolidated sandy waste materials that result from changes of weathering conditions sandstones of the Botucatu Formation, which occurs in the region of São Carlos (SP, Brazil) on the recharge zone, which features several types of anthropogenic uses. The results were evaluated by the mathematical models of Freundlich, Langmuir I and Langmuir II. Among these models, the ones that presented the best concordance with the laboratory results were the Freundlich model and the Langmuir I model.

Key words: Sorption; copper; chloride; nitrate; unconsolidated sandy material; São Carlos; Brazil.

1 INTRODUÇÃO

Os aspectos relacionados à disponibilidade hídrica, atualmente, vêm sendo tratados com mais atenção e cuidado pelo meio técnico, já que tais temas apresentam relevância para o desenvolvimento econômico, social e tecnológico da sociedade. O crescimento da demanda por água, consequência da explosão demográfica e do adensamento populacional nos centros urbanos, aumenta a pressão antrópica sobre os corpos hídricos superficiais e subterrâneos e, consequentemente, gera impactos diretos em suas características qualitativas e quantitativas (ABGE, 1998).

A proteção e o monitoramento das águas superficiais e subterrâneas tornaram-se, então, foco de grandes preocupações por parte da sociedade em geral, já que é de suma importância a manutenção da qualidade e integridade delas para que seu usufruto se dê da forma mais segura possível.

Considerando que a água subterrânea mostra-se, geralmente, em condições adequadas para o uso *"in natura"*, necessitando apenas de simples desinfecção, e que de acordo com a Legislação o uso prioritário da água é o abastecimento humano, é fundamental a sua proteção e controle da qualidade (ABGE, 1998).

As formas de contaminação da água subterrânea podem ocorrer por diferentes vias: resíduos das atividades agrícolas e industriais, que infiltram nas áreas de entorno; resíduos domiciliares e de serviços de saúde, quando dispostos de maneira inadequada em locais não apropriados; poluição difusa, por meio do carreamento de lixiviado contaminante, que posteriormente se infiltra nas áreas alcançadas; e outras.

A região central do estado de São Paulo é uma área de afloramento da Formação Botucatu, que é parte do principal aquífero do Brasil e que se constitui basicamente por material arenoso residual inconsolidado (FAGUNDES & ZUQUETTE, 2010). A grande presença de vazios nos solos arenosos é um agravante no que diz respeito à infiltração de substâncias químicas poluentes, já que esse tipo de material inconsolidado possui alto potencial de recarga do lençol subterrâneo. Com isso, faz-se necessário um estudo e um monitoramento cuidadoso da área, a fim de avaliar possíveis alterações nas concentrações previstas na Legislação, e também prevenir o uso inseguro do aquífero pela população.

O potencial do material inconsolidado em atenuar a contaminação da água subterrânea também é uma característica fundamental para o monitoramento da qualidade dela. A capacidade de sorção é a medida feita para determinar quanto o solo

adsorve de cada tipo de composto químico, ou seja, a quantidade de contaminante que será retida pelo solo em determinadas condições físicas e químicas. Segundo Fagundes & Zuquette (2010) o principal aspecto ambiental que deve ser avaliado em termos de atenuação natural e fator de retardamento de poluentes, relacionado ao transporte de poluentes através dos poros dos materiais geológicos, são as próprias características intrínsecas a esses materiais, que definem assim o comportamento de sorção.

A partir de estudos do potencial de sorção do solo para determinado contaminante, então, é possível avaliar a quantidade de poluente que pode chegar, realmente, à zona saturada, e estabelecer mecanismos de mitigação da poluição das águas subterrâneas aliados à prevenção da contaminação do local atingido (ZUQUETTE et al., 2008).

Portanto, é de fundamental importância os estudos de caracterização do potencial de atenuação natural (sorção) de contaminação que o material inconsolidado possui, de forma a aliar as duas vertentes no sentido de diminuir os riscos e orientar a melhor forma de uso do solo para determinada área.

As isotermas de sorção, conforme Hinz (2000), são largamente utilizadas para caracterizar a retenção de elementos químicos pelo solo. Elas são, basicamente, ferramentas de modelação dos dados de sorção, para avaliação da mobilidade das substâncias químicas no solo. No contexto da presente pesquisa, foram considerados, primeiramente, os resultados dos ensaios de caracterização do solo utilizado (umidade, granulometria, etc). Em seguida, foram realizados ensaios de sorção do material inconsolidado da área de estudo para soluções de nitrato de cobre e cloreto de cobre, em diferentes concentrações. Para modelar os resultados obtidos nos ensaios de sorção, foram utilizadas as equações isotermas mais conhecidas na ciência do solo. Foi feita modelação da sorção para as duas substâncias químicas poluentes de cobre, a fim de obter entendimento da sua dinâmica quanto aos processos de transporte, sorção e contaminação para este elemento.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

A presente pesquisa insere-se no estudo geotécnico detalhado da área de afloramento das águas da Formação Botucatu e na avaliação do potencial de contaminação da área. O objetivo principal do trabalho foi obter isotermas para estudo do comportamento dos materiais inconsolidados arenosos quanto à sorção de dois compostos químicos poluentes de cobre, o nitrato e o cloreto de cobre. O cobre é abundante na natureza, dentre outras, na forma de cloreto, e por isso justifica-se a escolha do cloreto de cobre ($CuCl_2$) para esta pesquisa. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia, incineração de resíduos, algicidas e fungicidas (CETESB, 2012). Menos relevantes conforme Cetesb (2012), porém não menos importantes, são as emissões de cobre por excreção de animais e por uso na agricultura. Tanto o cloreto de cobre como o nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$) são utilizados como fungicidas na agricultura, assim como calcários utilizados como corretivos podem conter quantidades significativas de metais, dentre eles o cobre. A agricultura é a principal atividade antrópica presente na área de estudo deste trabalho, fato esse que justifica a escolha de ambas substâncias para compor o estudo do potencial de sorção do cobre pelos materiais inconsolidados da área.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Água Subterrânea

Deve-se reconhecer, a princípio, a importância de se descrever, para efeitos de conceituação, o mecanismo de infiltração da água no solo. Ao infiltrarem-se no solo, as águas pluviais passam por uma porção do terreno denominada *zona não saturada* (ZNS), ou zona de aeração, onde há preenchimento parcial dos poros por água e ar. Parte da água infiltrada no solo é absorvida pelas raízes das plantas e por outros seres vivos ou é evaporada, com retorno à atmosfera. O restante, por ação da gravidade, continua em movimento descendente. Em zonas mais profundas há o acúmulo do excedente de água, preenchendo totalmente os poros e formando a *zona saturada* (ZS). No topo da zona saturada há uma faixa denominada *franja capilar*, na qual todos os poros estão preenchidos com água. Tal faixa encontra-se presa aos grãos da rocha pelo efeito da capilaridade. A Figura 1 ilustra as zonas que compõem as camadas do solo. A quantidade de água armazenada na rocha depende de sua porosidade, ou seja, do volume de poros vazios em relação ao volume total da rocha. A porosidade tende a ser maior em materiais com pouca variação no tamanho dos grãos, como as areias uniformes, do que naqueles com grande variação granulométrica (IRITANI & EZAKI, 2008).

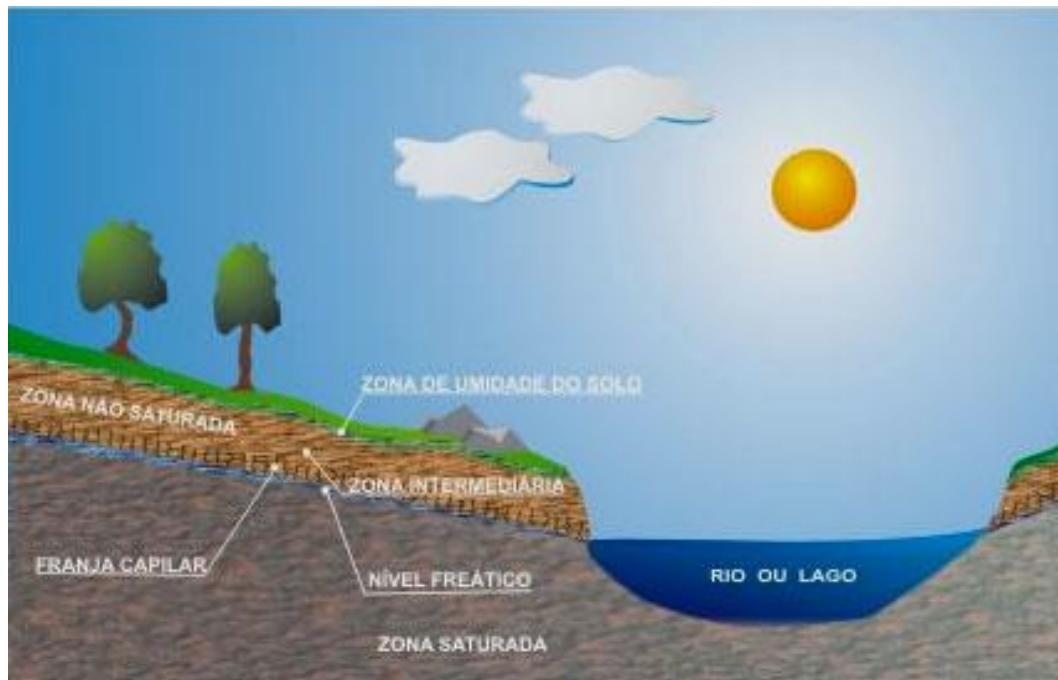


Figura 1: Esquema das zonas não saturada e saturada no subsolo (BORGHETTI *et al.*, 2004).

Lourencetti et al. (2006) afirma que a água que se infiltra e se torna subterrânea possui uma dinâmica própria e, de acordo com o tipo de aquífero, pode sofrer constante recarga (como de chuvas e corpos de água), bem como interferência direta e indireta das ações do Homem, conforme ilustrado pela Figura 2. Um dos parâmetros que influencia o fluxo de água subterrânea é a permeabilidade, que indica a facilidade com que a água flui através dos materiais geológicos e está relacionada com o tamanho e o volume de poros interconectados (que transmitem o fluxo), a forma, a distribuição e a variação do tamanho dos grãos. Segundo Cederstrom (1964), os fatores que influem na infiltração de águas pluviais no solo são: *Interceptação, Escoamento Superficial, Condição do solo, Vegetação, Evaporação, Transpiração e Precipitação*.

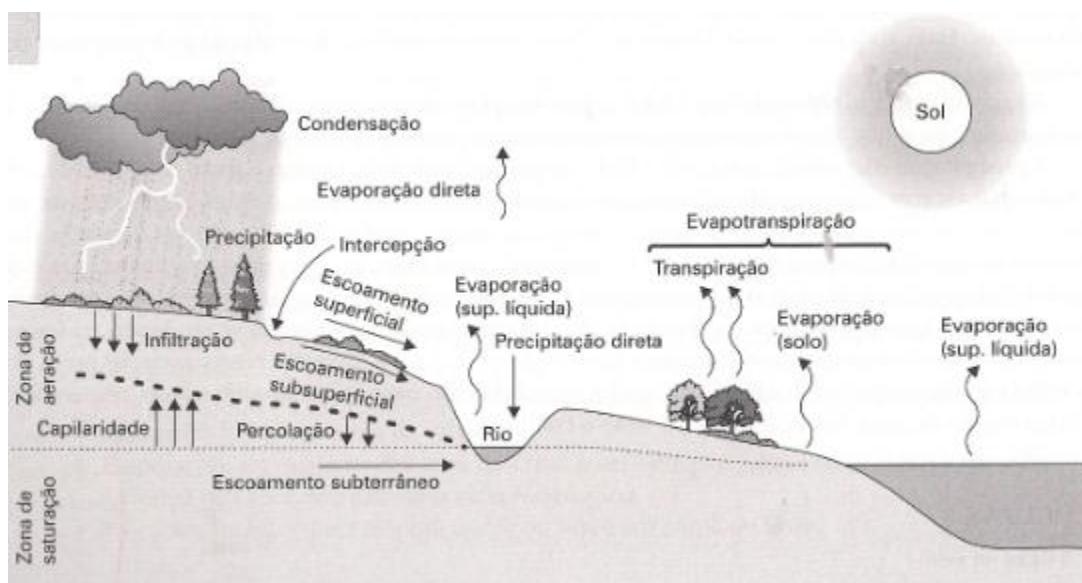


Figura 2: Ciclo hidrológico (BRAGA et al., 2005).

A dinâmica do movimento da água subterrânea é explicada pela Lei de Darcy, e dada por equação que, em síntese, explica que seu movimento ocorre pela existência de diferença de cargas hidráulicas no aquífero e pela capacidade do material rochoso de conduzir água (condutividade hidráulica).

$$\frac{Q}{A} = K \cdot i$$

O termo (Q/A) expressa vazão por unidade de área e tem a dimensão de uma velocidade. É a velocidade de descarga, ou velocidade de Darcy, também denominada vazão específica e de notação (V). O parâmetro (V), proporcional ao gradiente hidráulico (i), exprime a velocidade com que o líquido deve escoar no interior da coluna porosa, de seção (A), para fornecer uma vazão (Q).

O nível d'água subterrâneo pode estar submetido a pressões iguais ou superiores à atmosférica. No primeiro caso, os aquíferos são denominados *freáticos* ou *livres*, sendo o correspondente nível d'água chamado *nível freático*. Para o segundo caso, são chamados de *confinados* (ou *artesianos*) ou *semiconfinados*, e o correspondente nível d'água é denominado *nível piezométrico* (ABGE, 1998).

Normalmente as fontes de recarga dos aquíferos provêm das chuvas, cujas águas caem na superfície do terreno e infiltram-se onde o aquífero é livre. Tais regiões são denominadas de *áreas de recarga*, nas quais a água circula lentamente pelos poros das rochas e sua velocidade depende das características geológicas de cada aquífero, podendo variar de um metro por dia a um metro por ano. Nos aquíferos freáticos, como consta em Lourencetti et al. (2006), ocorre sistema de fluxo local, em que a área de recarga é toda a superfície do terreno não impermeabilizado e a descarga, ribeirões e rios locais.

A água subterrânea distribui-se nos diferentes aquíferos presentes no Estado de São Paulo, que se diferem pelas características hidrogeológicas como, por exemplo, tipo de rocha e forma de circulação da água. No Estado de São Paulo agruparam-se os aquíferos em dois grandes grupos: os Aquíferos Sedimentares e os Fraturados.

O mapa geológico do Estado de São Paulo, quando associado ao mapa que contém suas principais unidades aquíferas, mostra que a formação geológica correspondente ao Aquífero Guarani é a Formação Botucatu, objeto deste estudo.

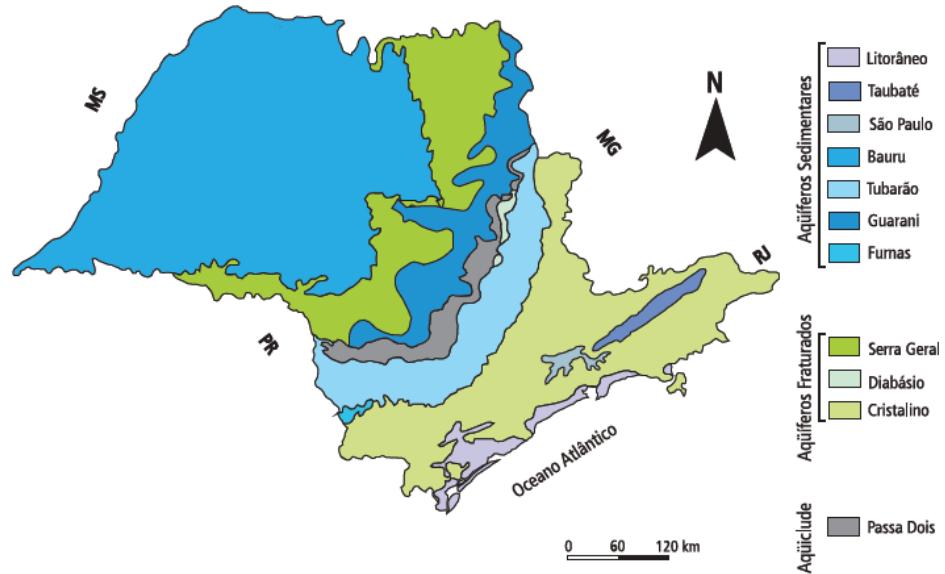


Figura 3: Principais unidades aquíferas do Estado de São Paulo (IRITANI & EZAKI, 2008).

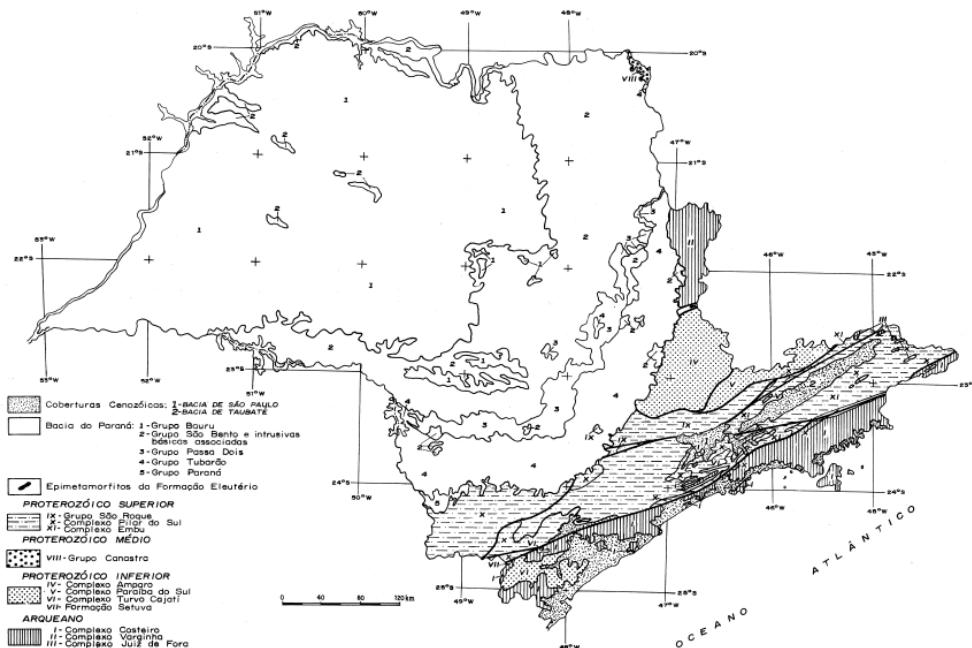


Figura 4: Esboço da distribuição das unidades litoestratigráficas, estado de São Paulo (IPT, 1981)

Os Aquíferos Sedimentares são aqueles constituídos por sedimentos depositados pela ação dos rios, vento e mar, nos quais a água circula pelos poros existentes entre os

grãos minerais. No Estado de São Paulo, destacam-se pela capacidade de produção de água subterrânea os Aquíferos Guarani, Bauru, Taubaté, São Paulo e Tubarão.

O grupo dos Aquíferos Fraturados reúne os formados por rochas ígneas e metamórficas. Como são rochas maciças e compactas, que não apresentam espaços vazios entre os minerais que as compõem, a água circula nas fraturas formadas durante e após o resfriamento da lava ou posteriormente à formação da rocha, decorrentes dos esforços gerados na movimentação de placas tectônicas. No Estado de São Paulo destacam-se o Aquífero Serra Geral e o Aquífero Cristalino.

Segundo Iritani e Ezaki (2008), embora os aquíferos geralmente representem unidades de dimensão regional, eles não necessariamente possuem características hidrogeológicas homogêneas ao longo de toda a sua extensão. Podem apresentar variações no tamanho dos grãos, na quantidade e tipo de poros da rocha, e em outras propriedades em geral.

No âmbito da presente pesquisa, estudou-se a Formação Botucatu pertencente ao aquífero livre Guarani. O Aquífero Guarani é um aquífero sedimentar e de extensão regional, considerado um dos maiores reservatórios de água subterrânea do mundo, estendendo-se por 1.195.500 km². Ele está presente no oeste do Estado de São Paulo e também se estende pelos estados de MG, PR, SC, RS, MT, MS e GO, chegando a países vizinhos tais como Uruguai, Paraguai e Argentina. A maior parte de sua área, cerca de 70 %, está localizada em território brasileiro (IRITANI & EZAKI *apud* BORGHETTI, 2008). A porção aflorante deste aquífero é pequena se comparada com a sua área total. No Estado de São Paulo, a porção aflorante estende-se por cerca de 16.000 km², de Rifaina, ao norte, a Fartura, ao sul, passando pela região de Ribeirão Preto e Botucatu. Nesta porção aflorante, a espessura média atinge aproximadamente 100 metros.

O Aquífero Guarani foi formado há cerca de 130 milhões de anos, e é constituído predominantemente por arenitos de granulação média a fina, depositados pela ação do vento, em um ambiente desértico. Devido à grande homogeneidade deste arenito, assim como sua grande quantidade de poros interconectados, apresenta elevada capacidade de armazenar e fornecer água. Ele possui, também, sedimentos arenosos, depositados em ambiente fluvial e lacustrino, porém em menores proporções e na sua parte basal. O fluxo de água subterrânea segue da porção de afloramento, a leste, para a região sudoeste do Estado onde está o Rio Paraná. Sua principal área de recarga corresponde à sua porção aflorante, onde a água da chuva cai sobre a superfície do terreno e infiltra diretamente no aquífero (IRITANI & EZAKI, 2008).

Segundo ABGE (1998), as áreas de recarga de aquíferos confinados e os aquíferos livres são os mais suscetíveis à contaminação a partir de locais de disposição, pois estão desprovidos do isolamento por camadas de menor condutividade hidráulica.

Várias cidades do interior paulista são abastecidas pelas águas do aquífero Guarani por conta da sua ótima produtividade e qualidade, tais como São José do Rio Preto, Presidente Prudente, Marília e Araçatuba na área de confinamento, e Ribeirão Preto, Araraquara e São Carlos na área de afloramento. Comparativamente, em 1997 cerca de 72% dos municípios utilizavam água subterrânea no abastecimento público, sendo que em 2006, esta porcentagem subiu para 80% (CETESB, 2009).

3.2 Tipos de Poluentes

Dentre as principais ameaças às águas subterrâneas destacam-se as fontes potenciais de poluição provenientes das atividades antrópicas. Enxurradas, alagamentos e outros eventos climáticos também podem transportar todo o tipo de substância e material que encontrarem no caminho.

A percolação de contaminantes no solo pode apresentar muitas origens e formas de ocorrência, sejam elas acidentais, intencionais ou por negligência e desconhecimento. As fontes poluidoras podem ser pontuais, poluindo um local restrito de forma concentrada (por exemplo, vazamentos de substâncias); ou difusas, com extensa distribuição em área (por exemplo, vazamento da rede coletora de esgoto).

No presente trabalho, a área estudada encontra-se em região rural, predominando atividades econômicas tais como agricultura e pecuária. Para as atividades rurais, as principais fontes potenciais de poluição estão relacionadas ao armazenamento e à aplicação de fertilizantes e pesticidas (inseticidas, fungicidas e acaricidas) de forma e em quantidade inadequadas. Após a aplicação desses produtos na lavoura, o excedente é levado pela água da chuva ou da irrigação e infiltra no solo, carreando as substâncias tóxicas para a água subterrânea, como por exemplo, o nitrato. A pecuária intensiva também é uma importante fonte potencial de poluição, quando os dejetos de animais são armazenados em tanques ou lagoas desprovidas de impermeabilização. Tal efluente pode infiltrar pela base do tanque ou da lagoa e atingir o lençol freático, elevando, por exemplo, as concentrações de nitrogênio da água.

Segundo ABGE (1998), os principais grupos de contaminantes ou poluentes e seus indicadores, encontrados nas diversas fontes de contaminação ou poluição, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais tipos de produtos químicos e seus indicadores

Contaminantes	Principais Indicadores
Partículas Sólidas	Sólidos em Suspensão (SS), sólidos totais dissolvidos (STD), sólidos totais (ST), turbidez, cor
Orgânicos	Oxigênio Dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (DBO 5 dias), demanda química de oxigênio (DQO), SS, STD, ST, cor, turbidez, pH
Inorgânicos	Dureza, pH, SS, STD, ST, condutividade elétrica, turbidez, cor, cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, amônia, nitrogênio, fosfato, fluoreto, cianeto
Inorgânicos - Metais	Hg, Cd, Cr, Ni, Zn, Pb, Cu, Fe, Mn, etc
Biológicos	Coliformes fecais e totais, contagem de bactérias e vírus

Fonte: ABGE (1998)

Destacam-se os cloreto, nitrato e metais pesados, por estarem presentes em grande parte nas fontes de contaminação, assim como os contaminantes orgânicos e metais pesados específicos, por indicarem fontes de contaminação específicas.

Por definição, segundo ABGE (1998), “contaminantes reativos são aqueles que sofrem, além dos processos físicos de advecção-dispersão, reações químicas e bioquímicas e, consequentemente, têm suas concentrações sujeitas a alterações em decorrência destas reações. As principais reações química e bioquímica podem ser agrupadas nas seguintes categorias: sorção, ácido-base, solução-precipitação, oxidação-redução, complexação e processos microbiológicos”.

Fagundes e Zuquette (2010) conceituam sorção como um termo utilizado para designar quando solução líquida e fases sólidas entram em contato, e se refere aos componentes químicos que são transferidos da fase líquida para sobre a fase sólida. Young et al. (1992), no entanto, cita que o termo é usado por conta de dificuldades em distinguir esse processo de outros mecanismos de adsorção (físicos e químicos) e precipitação. ABGE (1998) referem-se à sorção como as reações que são caracterizadas pela partição do soluto ocorrida entre a fase líquida e a fase sólida, em meio poroso. Durante o movimento da água subterrânea, a transferência do contaminante que está presente na fase líquida, para a fase sólida do meio poroso, por sorção ou por meio de

outro mecanismo químico, tem como consequência o retardamento na velocidade de avanço do contaminante. A sorção consiste, portanto, em um poderoso fenômeno de atenuação e retardo do transporte de contaminantes em meios geológicos porosos.

A poluição do solo por metais pesados tem sido reconhecida como um importante problema ambiental, podendo ocasionar riscos ainda desconhecidos para a saúde de gerações futuras (ALLOWAY, 1990). O cobre, além de ser um metal pesado (BAIRD, 1999), atende aos critérios de essencialidade para plantas e microrganismos, classificando-se como micronutriente.

McBride et al. (1997) afirma que a dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH. Complementarmente, McBride (1994) quantifica a concentração média do cobre no solo como de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ com variações na faixa de 6 a $80 \mu\text{g.g}^{-1}$, porém, segundo Tavares & Carvalho (1992), pode ser acrescido ao meio por resíduos urbanos e industriais, pesticidas e fertilizantes, entre outros. Kabata-Pendias & Pendias (1992) apontam que, em grandes concentrações, o cobre pode proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas.

O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de Cu (II). As formas reduzidas monovalente e metálica são possíveis somente em solos sob condições de redução, especialmente na presença de íons de enxofre e halogênios (MCBRIDE, 1994).

3.3 Aspectos de Sorção

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo representa fator decisivo na dinâmica do cobre, pois está intimamente ligada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema. Se um solo possui elevada CTC, há maior retenção do metal no solo (RAIJ, 1969). Representando, em média, 5% dos componentes sólidos, segundo Matos et al. (1996), a matéria orgânica é responsável por cerca de 30% a 65% da CTC dos solos minerais, e mais de 50% da CTC de solos arenosos e orgânicos.

Hooget al. (1993) e Harter (1983) afirmam que o pH também exerce forte influência na dinâmica do cobre no solo. Condições mais básicas do meio (pH acima de 6) favorecem sua retenção, enquanto em ambientes mais ácidos há maior mobilidade do metal.

Na zona não saturada, conforme ABGE (1998), os metais pesados são mais vulneráveis aos processos sorcivos do que os alcalinos e os alcalinoterrosos. Metais associados a alguns compostos orgânicos são menos susceptíveis a sorção. Além disso, muitos ânions praticamente não sofrem sorção, sendo a redução de seu potencial de contaminação devida à redução da solubilidade e à precipitação.

Certos fatores afetam a sorção de íons nas superfícies das partículas dos materiais geológicos, conforme Harter e Naidu (2001) e Bradl (2004): fatores ambientais (pressão, temperatura, razão solo/solução, métodos de estudo como amostragem e armazenamento, e tempo de contato), fatores da solução (força iônica, cátions, ânions, pH e concentração do íon), e materiais geológicos (capacidade de troca catiônica, matéria orgânica e conteúdo carbonáceo, área de superfície específica, etc). Considerando esses fatores, a taxa de sorção depende diretamente das cargas elétricas das partículas sólidas, que geralmente variam (positiva e negativa) sob condições climáticas tropicais, como função do conjunto mineralógico, Eh, pH e outros.

Por meio de modelos físico-químicos de adsorção é possível traçar o comportamento de um metal no solo. De um modo geral, a relação entre a quantidade de um metal adsorvido pela fase sólida do solo e a concentração do mesmo na solução do solo, é quantificada através de uma isoterma que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção, conforme dito por Sodré et al. (2000).

A relação entre a massa de soluto adsorvida e a concentração do soluto em condições de equilíbrio, conforme Giles et al. (1974), é chamada de isoterma de sorção. Ela expressa a relação entre uma concentração de soluto entre duas fases separadas de equilíbrio, sob pressão e temperatura constantes.

Os parâmetros de sorção podem ser obtidos de diversas maneiras, dentre elas o BET (*Batch-equilibrium tests*). Os BET são normalmente realizados em laboratório para obter os parâmetros de sorção, e são usados mais frequentemente porque há um melhor controle das condições físico-químicas (pH, Eh, etc). Basicamente, esse procedimento consiste em colocar uma massa de material inconsolidado em contato com soluções contaminantes de diferentes concentrações, deixando o sistema sob agitação constante. Segundo Roy et al. (1992), o BET pode ser feito de duas maneiras: variando a concentração do soluto e mantendo constante a massa de solo; ou utilizando diferentes razões solo:solução com uma concentração fixa de soluto. No presente trabalho foi realizado BET variando-se a concentração do cobre (sóluto) e mantendo fixa a massa de material inconsolidado.

Hinz (2001) afirma que as isotermas de sorção são largamente utilizadas para caracterizar a retenção de substâncias químicas no solo, e que é crucial que os dados de sorção sejam descritos adequadamente e com equações apropriadas, já que a falta de exatidão na descrição dos mesmos pode trazer sérios erros quando aplicados aos modelos de transporte (HINZ et al., 1994).

Giles et al. (1974) classificou as isotermas baseando-se nas suas inclinações iniciais e curvaturas, apresentando as seguintes classes: alta afinidade (H), Langmuir (L), partição constante (C), e formato sigmoidal (S). Dentre as quatro categorias, as L e as C são comumente utilizadas para representar materiais geológicos. Em termos matemáticos mais simplificados, a categoria L é representada pelas equações de Langmuir ou de Freundlich, e a categoria C pela função linear.

Os modelos trabalhados no presente trabalho foram Sorção Medida (obtida em laboratório), Sorção de Freundlich e Sorção de Langmuir I e Langmuir II, com o intuito de compará-los à Sorção Medida para verificar o que melhor descreve os processos sorcivos relacionados ao cobre.

Freundlich propôs modelo cuja isoterma foi apresentada como uma alternativa para a melhor representação dos processos sorcivos do solo que se apresentam curvilíneos nos gráficos S (Sorção Medida) x C_e (Concentração de Equilíbrio). A relação matemática que expressa a isoterma de Freundlich tem a seguinte forma:

$$S = K_f \cdot C e^N$$

Sendo K_f o coeficiente de partição de Freundlich [cm³/g] e N o coeficiente exponencial de Freundlich. Este último especifica o tipo de sorção: quando $N > 1$ a sorção é dita favorável; quando $N < 1$, desfavorável; e quando $N = 1$ a sorção se iguala ao modelo linear.

Quando se transforma a equação acima para a forma logarítmica, pode-se obter estes parâmetros por meio de regressão.

$$\log S = N \cdot \log C e + \log K_f$$

Assim, N torna-se o coeficiente angular da reta e o $\log K_f$ o intercepto no eixo das ordenadas de um diagrama ($\log S$) x ($\log C_e$).

Segundo o modelo de Langmuir, o fenômeno de sorção pode ser expresso pela seguinte equação:

$$S = \frac{S_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Sendo S_m a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [μg/g] e b uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação [cm³/μg]. A obtenção dos parâmetros S_m e b pode ser feita por meio de dois procedimentos de linearização: Langmuir I e Langmuir II.

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{S_m \cdot b} + \frac{C_e}{S_m} \text{ (Langmuir I)}$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{b \cdot S_m \cdot C_e} + \frac{1}{S_m} \text{ (Langmuir II)}$$

No modelo de Langmuir I, $(1/S_m)$ e $(1/S_m \cdot b)$ correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular da reta e ao coeficiente linear de um diagrama $(C_e/S) \times (C_e)$. Para Langmuir II, $(1/b \cdot S_m)$ e $(1/S_m)$ representam o coeficiente angular da reta e o intercepto da reta no eixo das ordenadas (coeficiente linear) de um diagrama $(1/S) \times (1/C_e)$.

Com relação ao vínculo dos processos sorcivos com os diferentes tipos de aquíferos, verificou-se que as áreas de recarga de aquíferos confinados e os aquíferos freáticos são os mais prováveis de contaminação a partir de locais de disposição, pois se encontram desprovidos de isolamento por camadas de menor condutividade hidráulica.

Quanto maior a espessura da zona não-saturada, menor a flutuação do nível d'água e menor a condutividade hidráulica, maiores serão a distância percorrida, o tempo transcorrido e a sorção obtida até o contaminante atingir as águas subterrâneas, o que possibilita a retenção dos contaminantes próximo a fonte.

Uma aplicação potencial para esse tipo de trabalho é o design e a avaliação de solo compactado ou *liners* para atenuação de substâncias químicas provenientes de lixiviados de estabelecimentos de disposição de resíduos, como aterros.

Segundo ABGE (1998), a porção leste do Estado de São Paulo é local de recarga e de afloramento dos aquíferos da Bacia Sedimentar do Paraná, merecendo especial atenção quanto à disposição de resíduos. No Arenito Botucatu, estudado no presente

trabalho, que é o mais importante aquífero da Bacia do Paraná, afirma-se que a migração de contaminantes é bastante favorecida por conta das elevadas condutividades hidráulicas.

4 CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi feito para avaliar o comportamento de sorção dos materiais arenosos residuais inconsolidados da Formação Botucatu (município de São Carlos, estado de São Paulo, Brasil). A área de estudo situa-se na região rural da cidade, próxima à Rodovia Eng. Thales de Lorena Peixoto Jr. (SP-318), como pode ser visualizado na Figura 5.

Esses materiais geológicos são encontrados em área de recarga, o que constitui a camada superficial, do principal aquífero regional brasileiro. Essa zona de recarga apresenta muitas fontes poluentes antropogênicas que resultam do uso da terra e da disposição de resíduos sólidos e líquidos. Por conta da infiltração das águas pluviais, da irrigação e de outras fontes poluentes, os compostos químicos são solubilizados e os íons transportados para a zona saturada, o que acaba atingindo o aquífero.

As amostras de material inconsolidado da Formação Botucatu foram retiradas de três pontos da região de São Carlos. Esses pontos foram escolhidos de acordo com a variabilidade espacial natural resultado da distribuição dos materiais geológicos e usos da terra (pastagem, floresta, e agricultura), conforme os mapas geológicos e de materiais inconsolidados que foram desenvolvidos por Zuquette et al. (2009). As amostras dos materiais inconsolidados não continham matéria orgânica, e as anomalias pequenas foram evitadas durante a coleta das amostras. No presente estudo, foi utilizado material inconsolidado do ponto 1.

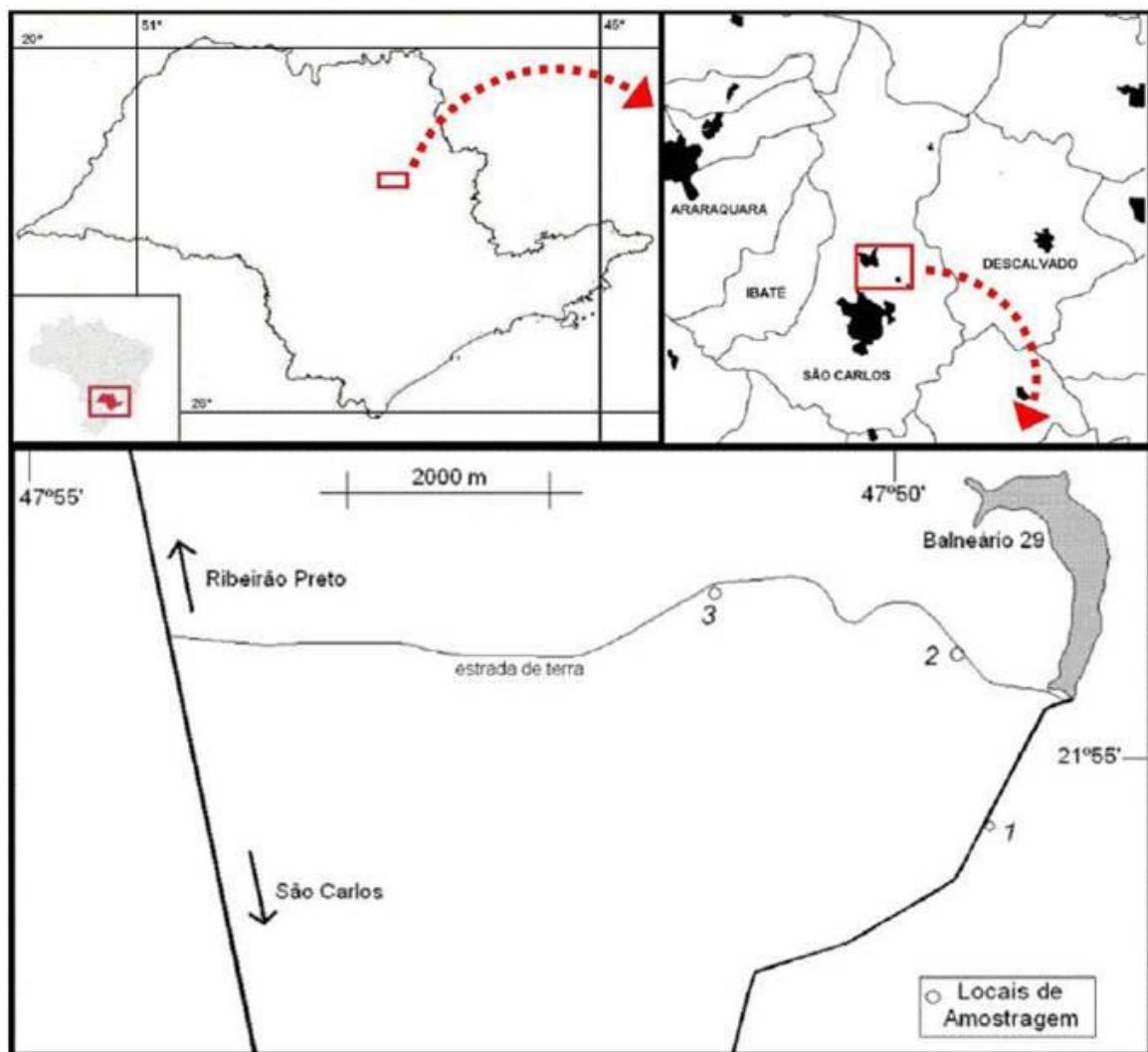


Figura 5: Área de estudo contendo os locais de amostragem do solo

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Considerações Gerais

O projeto consistiu na realização de ensaios do tipo *Batch-test* para duas substâncias, o cloreto de cobre e o nitrato de cobre, com o intuito de avaliar o potencial de sorção do solo da área estudada para cada um dos compostos. A partir dos resultados do ensaio foi possível realizar o traçado das isotermas de modelação da sorção conforme as metodologias mais conhecidas, a saber, Freundlich, Langmuir I e Langmuir II. Como objetivo específico, procurou-se então eleger o modelo que melhor se adaptou à realidade do local quanto à contaminação por cobre e o respectivo potencial de sorção do solo em questão.

Por razões anteriormente apresentadas, foi escolhido o elemento cobre para a determinação do potencial de sorção pelo solo da área de estudo.

Para essa avaliação, realizou-se procedimento adaptado baseado no documento da *Environmental Protection Agency* (EPA), denominado *Technical Resource Document – Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. Este documento contém procedimentos laboratoriais para a condução de experimentos que utilizam técnicas de equilíbrio em lote (*batch-equilibrium techniques*), com o intuito de estudar a adsorção de substâncias químicas em solução ao solo. Os procedimentos contidos neste guia foram baseados na literatura científica e desenvolvidos e testados pelos autores e laboratórios parceiros, e são designados ao uso rotineiro para a produção de dados para a construção de isotermas de adsorção (Roy et al., 1992).

O método consiste, basicamente, na mistura de uma solução aquosa contendo solutos de composição e concentração conhecidas com uma dada massa de adsorvente (solo) por um período de tempo determinado. Em seguida, a solução é separada do adsorvente e encaminhada a análises químicas para verificação de mudanças na concentração do soluto. A quantidade de soluto adsorvido pelo solo será a diferença entre a concentração inicial (antes do contato com o adsorvente) e a concentração do soluto após o período de mistura.

Foram utilizadas duas soluções de cobre: Cloreto de Cobre (II) e Nitrato de Cobre (II). Para cada uma delas, foram testadas 11 concentrações diferentes e avaliados os potenciais de sorção do solo em questão para cada uma. A massa de solo utilizada para cada amostra contaminante seguiu a razão solo/solução adotada de 1:5 e tempo de equilíbrio de 24h, o que totaliza então 20g de solo para 100 mL de solução, conforme

conhecimento prévio sobre esse tipo de material inconsolidado. Essa conformidade foi considerada por conta de vários testes desenvolvidos antes do presente trabalho, para encontrar o valor mais adequado que representasse a sorção.

Segundo Zuquette et al. (2008), durante esse tipo de estudo, verifica-se a necessidade de se considerar alguns aspectos fundamentais para a realização do ensaio em lote, tais como:

- As condições físico-químicas dos materiais inconsolidados e as suas variações, no decorrer do ensaio.
- As variações do comportamento das soluções aquosas em função das concentrações, pH, Eh e proporções das misturas.
- Os métodos para determinação dos componentes químicos e os critérios de diluição, visto que erros ínfimos podem gerar erros em cadeia com magnitudes grandes.
- Avaliações prévias das condições físico-químicas das soluções aquosas e dos materiais geológicos, no sentido de prever problemas de reações, no decorrer do ensaio.
- As variações de temperatura devem ser controladas, pois pequenas mudanças afetam, significativamente, os resultados, por afetar a cinética das reações e por provocar taxas variadas de evaporação da porção líquida.
- Para um maior controle do ensaio em lote, é aconselhável que sejam preparadas para cada condição (sólidos + componente químico), no mínimo, quatro amostras, sendo duas para avaliações intermediárias e duas para as medidas finais.

O fluxograma que descreve todas as atividades realizadas neste trabalho para determinar o potencial de sorção de cobre pelo solo, é apresentado na Figura 6. Tratam-se aqui, por questões de aplicabilidade, as soluções de cobre preparadas para injeção no solo, como *soluções contaminantes*, e o conteúdo retirado após agitação do solo, como *soluções finais (ou sobrenadantes)*.

Segue-se, então, o detalhamento dos materiais e da metodologia utilizada na avaliação do potencial de sorção do cobre pelo solo da área em estudo.

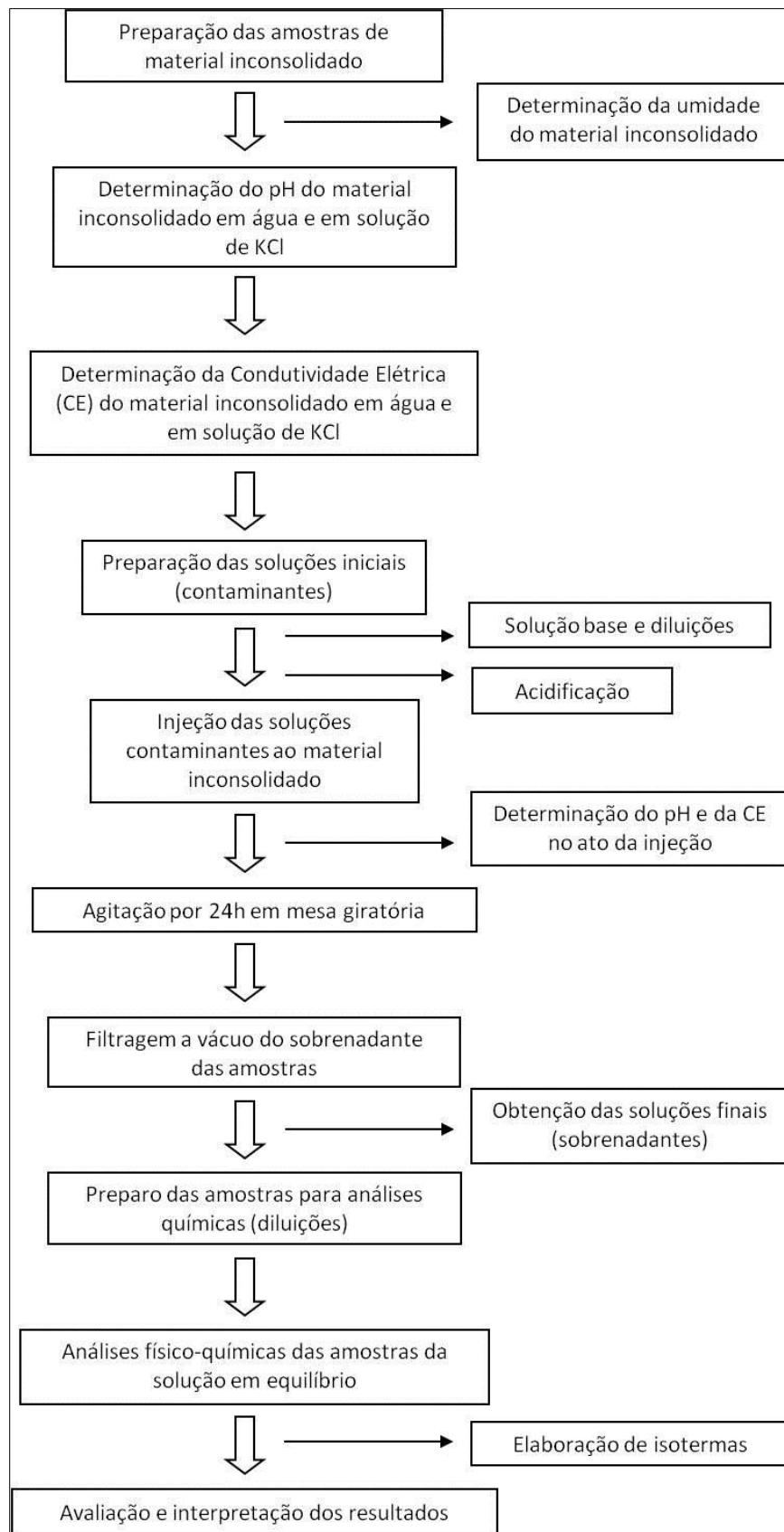


Figura 6: Fluxograma das principais etapas do trabalho

5.2 Materiais

Segue lista de materiais utilizados na presente pesquisa.

- Ácido Clorídrico (HCl) 50%;
- Ácido Nítrico (HNO₃);
- Agitador vertical modelo EQ-190, marca Equilabor;
- Água destilada;
- Balança analítica modelo BL3200-H, marca Shimadzu;
- Balões volumétricos;
- Bandeja de alumínio;
- Bomba de vácuo modelo MA-058, marca Marconi;
- Condutivímetro modelo 650, marca Analyser;
- Conta-gotas;
- Cubeta metálica;
- Conjuntos de equipamentos de filtragem a vácuo, marca Nalgene;
- *Erlenmeyers*;
- Espectrofômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida, modelo AA240FS, marca Varian;
- Espectrofômetro de leitura direta, modelo DR200, marca Hach;
- Espectrofômetro UV-Visível, modelo UV 160A, marca Shimadzu;
- Estufa de secagem modelo 119, marca Fabbe-Primar;
- Frascos de plástico de diferentes volumes;
- Frascos de vidro de diferentes volumes;
- Membranas de filtragem de acetato de celulose, 0,45 µm, marca Sartorius Stedin, código 11106-47-N;
- Mesa agitadora horizontal modelo NP-145, marca Nova Técnica;
- Peneira de 2 mm de diâmetro;
- pHmetro (eletrodo de Eh) modelo B374, marca Micronal;
- pHmetro modelo DM21, marca Digimed;
- Proveta graduada;
- Substância Cloreto de cobre di-hidratado - CuCl₂ . 2 H₂O;
- Substância Nitrato de cobre tri-hidratado - Cu(NO₃)₂ . 3 H₂O.

5.3 Métodos

Primeiramente, o solo amostrado foi colocado em uma bandeja de alumínio para secar ao ar livre por cerca de 24h. Após a secagem ao ar livre, ele foi peneirado com a utilização de uma peneira de 2 mm de diâmetro.

Após a secagem e o peneiramento, o solo foi submetido à determinação de sua umidade, seguida da pesagem das amostras de solo em *erlenmeyers* conforme a massa calculada. Para cada uma das substâncias estudadas, pesou-se 11 amostras de solo que, posteriormente, foram submetidas ao *Batch-test*.

Para determinar a umidade do solo estudado, determinou-se a massa de uma cubeta metálica com o auxílio de uma balança analítica modelo BL3200-H, marca Shimadzu. Colocou-se, em seguida, uma quantidade de solo no interior da cubeta, e a massa do conjunto solo-cubeta foi verificada. Em seguida, a cubeta foi colocada no interior de uma estufa de secagem modelo 119, marca Fabbe-Primar, por um período de cerca de 24h. A cubeta foi, então, retirada da estufa e pesada novamente.

Reunindo-se todos os dados obtidos, pôde-se determinar a Massa Seca (Ms) do solo, e então calcular o fator de correção a ser aplicado à massa teórica de solo previamente escolhida (razão solo:solução), para a pesagem da mesma.

O procedimento de determinação de umidade do solo foi realizado apenas uma vez, já que se supôs que as condições dele não variaram ao longo do tempo.

Foram determinados, também, o pH e a Condutividade Elétrica (CE) do solo em solução aquosa e de KCl (Cloreto de Potássio), utilizando-se a razão solo:solução de 1:2,5, em conformidade com o que Zuquette et al (2008) e Roy et al. (1992) estipularam. Primeiramente foram pesados 50 g de solo em dois *erlenmeyers*. Em seguida, em um deles, foram colocados 125 mL de água, e no outro 125 mL de KCl 1M. Os *erlenmeyers* foram, então, levados a um agitador vertical modelo EQ-190, da marca Equilabor, e deixados por 20 minutos. Após a mistura, foram deixados por mais 30 minutos em repouso, para a sedimentação do material sólido, e em seguida foram medidos o pH e a Condutividade Elétrica (CE) de cada sobrenadante. Tal procedimento foi realizado apenas uma vez, já que o mesmo tipo de solo foi utilizado para todas as substâncias de cobre submetidas ao *Batch-test*.

Foram realizados ensaios de *Batch-test* para as seguintes substâncias:

- Nitrato de Cobre (II) – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Cloreto de Cobre (II) – CuCl_2

Os procedimentos descritos a partir daqui foram realizados individualmente para cada substância.

Inicialmente preparou-se a solução-mãe de cada substância estudada, tal que se obtivesse uma concentração inicial de cerca de 1200 mg/L de cobre. Após a obtenção da solução-mãe, a mesma foi diluída para que se obtivesse o restante das soluções contaminantes da substância, estas em diferentes concentrações. A Figura 7 ilustra o procedimento.

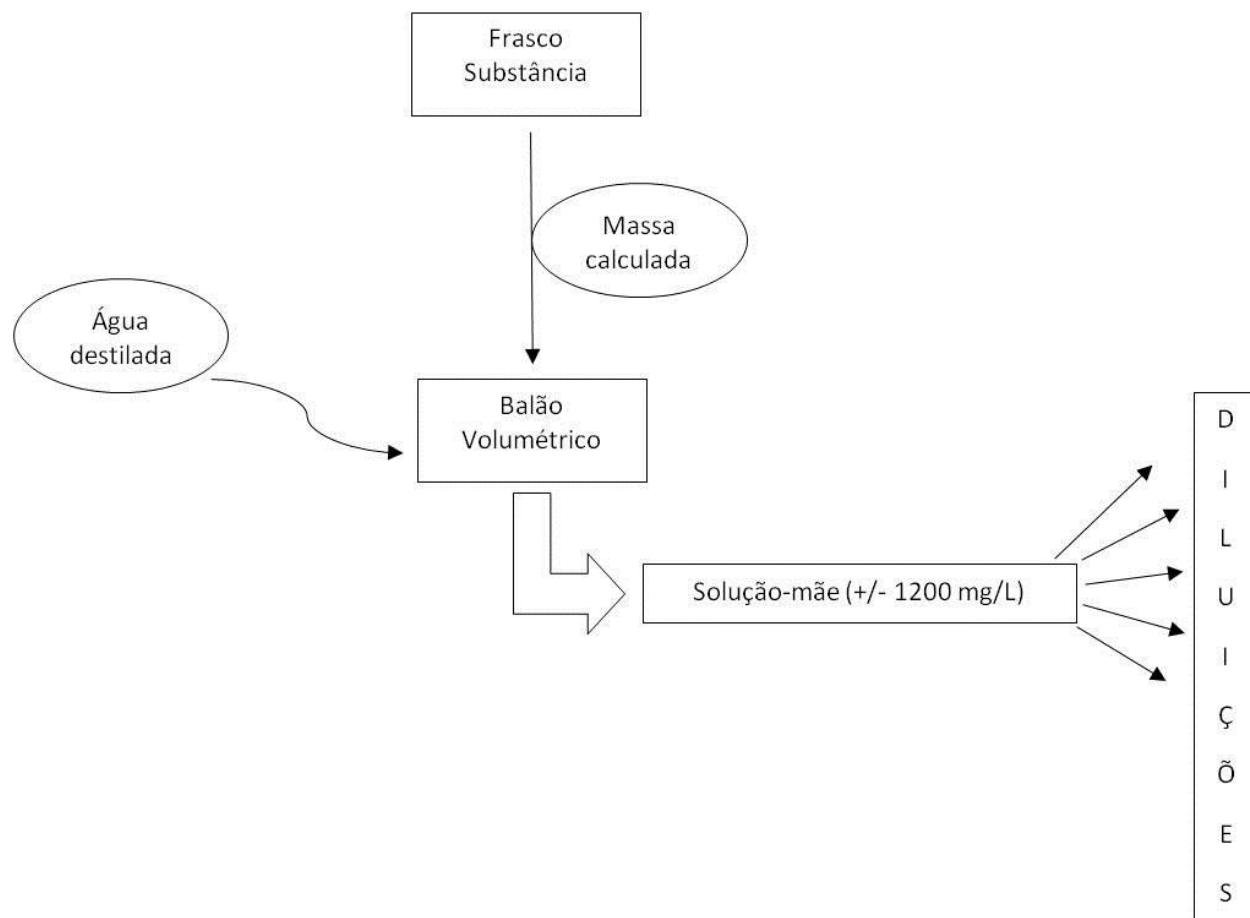


Figura 7: Esquema de preparo da solução-mãe e diluições

Para o preparo das soluções-mãe (ou soluções-base) considerou-se as informações dos rótulos das substâncias químicas, tal que fosse preparado 1L de cada solução-mãe na concentração de cerca de 1200 mg/L de cobre.

Na Tabela 2 constam as informações referentes aos compostos químicos utilizados para o preparo da sua respectiva solução-base.

Tabela 2: Informações das substâncias analisadas

Fórmula	Peso Molecular Total (g/mol)	Peso Molecular Cobre (g/mol)	Pureza	Massa utilizada para solução-base (g)
<chem>Cu(NO3)2 . 3 H2O</chem>	241,60	63,54	98%	6,0
<chem>CuCl2 . 2 H2O</chem>	170,48	63,54	99%	4,14

Preparada a solução-mãe, a mesma foi diluída para concentrações menores de cobre, tal que as outras soluções contaminantes fossem obtidas. Estipulou-se 11 concentrações de soluções contaminantes para a realização do *Batch-test*, com base em estudos prévios realizados. Na Tabela 3 constam as concentrações estipuladas e sua identificação.

Tabela 3: Soluções contaminantes

Identificação	Concentrações - Contaminantes (mg/L)
1	5,0
2	15,0
3	30,0
4	50,0
5	75,0
6	100,0
7	150,0
8	300,0
9	500,0
10	750,0
11	1200,0

Conforme equação apresentada abaixo, para o preparo das soluções contaminantes a partir de diluições da solução-mãe de cerca de 1200 mg/L, calcularam-se os volumes a serem retirados da solução-mãe e colocados em um balão volumétrico de 250 mL, tal que se obtivesse a concentração de metal desejada.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

onde C_1 representa a concentração inicial de uma substância (no caso, a concentração da solução-mãe, 1200 mg/L), C_2 a concentração final de uma substância (no caso, a concentração desejada de cobre), V_1 o volume inicial de uma substância (no caso, o volume a ser retirado da solução-mãe preparada e colocado em um balão volumétrico de 250 mL, tal que se obtivesse a concentração de cobre desejada em cada balão), e V_2 o volume final de uma substância (no caso, o volume do balão volumétrico utilizado na diluição, 250 mL).

Após a retirada do volume calculado da solução-mãe, esta alíquota era depositada em um balão volumétrico de 250 mL e seu volume era completado com água destilada, dando origem a uma solução contaminante de cobre.

A partir da solução-mãe de 1200 mg/L, na Tabela 4 constam os valores de diluição para cada concentração de contaminante preparada.

Tabela 4: Preparo das soluções contaminantes

Concentração Estipulada (mg/L)	Volume retirado da solução-mãe de 1200 mg/L (mL)	Volume final diluído (mL)
5,0	1,00	250
15,0	3,10	250
30,0	6,30	250
50,0	10,40	250
75,0	15,60	250
100,0	20,80	250
150,0	31,25	250
300,0	62,50	250
500,0	104,20	250
750,0	156,25	250
1200,0	-	> 250 mL

Após o preparo das soluções contaminantes de cobre, realizou-se o controle do pH de cada uma tal que se situasse em uma faixa entre 4,0 a 5,5, sendo essa uma faixa segura para evitar fenômeno de precipitação. Além disso, as características químicas das

substâncias estudadas deveriam ser mantidas. Caso houvesse mudança das características químicas das substâncias, haveria interferências aos processos de sorção, já que tal situação iria interferir no pH da mistura solo-solução, o que alteraria os níveis de sorção reais.

As amostras de Nitrato de Cobre foram acidificadas com o uso de Ácido Clorídrico (HCl) 50%, enquanto as amostras de Cloreto de Cobre foram acidificadas com Ácido Nítrico (HNO₃), para que não houvesse alteração na composição iônica das soluções, ou seja, para não haver acréscimo de íons nitrato do Ácido Nítrico ao frasco de Nitrato de Cobre, ou adição de íons cloreto do Ácido Clorídrico ao frasco de Cloreto de Cobre.

Primeiramente o pH de cada uma foi medido com o uso de um pHmetro modelo DM21 da marca Digimed e em seguida comparado à faixa estabelecida. Caso o pH da amostra não estivesse dentro do estipulado, a acidificação era feita com o uso de contargas e controlada até que se atingisse o valor esperado.

Com a finalização do preparo das 11 soluções com diferentes concentrações, e com o material inconsolidado pronto e pesado nos 11 *erlenmeyers*, fez-se a injeção das soluções contaminantes ao solo conforme a razão solo:solução de 1:5 previamente escolhida, ou seja, 20 g de solo (mais fator de correção da umidade) para 100 mL de solução contaminante.

De cada frasco contendo uma concentração de contaminante diferente, com o uso de uma proveta graduada, eram retirados 100 mL e colocados em um *erlenmeyer* contendo uma amostra de 20 g solo.

Foram medidos o pH e a Condutividade Elétrica (CE) da mistura solo-solução no ato da injeção dos contaminantes aos *erlenmeyers*, utilizando-se um pHmetro modelo DM21 da marca Digimed e um Condutivímetro modelo 650 da marca Analyser.

Após a injeção dos contaminantes, os *erlenmeyers* contendo as misturas solo-solução foram deixados por 24h sob agitação em mesa agitadora horizontal modelo NP-145, marca Nova Técnica, com a finalidade de homogeneizar a mistura.

Depois de 24h de homogeneização, as amostras foram retiradas da mesa agitadora e submetidas à filtração a vácuo com a utilização de dois conjuntos de equipamentos de filtragem a vácuo da marca Nalgene, membranas de filtragem de acetato de celulose, 0,45 µm, da marca Sartorius Stedin, sob código 11106-47-N e bomba de vácuo modelo MA-058 da marca Marconi.

Após a filtração obtiveram-se, então, as soluções finais (sobrenadantes) de ambas as substâncias de cobre. O conjunto de 11 frascos de diferentes concentrações de Nitrato

de Cobre (II), mais os 11 frascos de contaminantes de Cloreto de Cobre (II), juntamente com os 11 frascos de amostras sobrenadantes de cada substância, foram encaminhados às análises físico-químicas.

A Tabela 5 apresenta as análises físico-químicas às quais cada substância (contaminantes e sobrenadantes) foi submetida após a realização do *Batch-test*.

Tabela 5: Análises físico-químicas realizadas para o *Batch-test*

Fórmula	Análises Físico-químicas	Análises Químicas
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	pH Eh CE	Cu^{++} NO_3^-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	pH Eh CE	Cu^{++} Cl^-

As análises físicas de pH, Potencial Redox (Eh) e Condutividade Elétrica (CE) foram realizadas utilizando-se, respectivamente, um pHmetro modelo DM21 da marca Digimed, um pHmetro (eletrodo de Eh) modelo B374 da marca Micronal e um Condutivímetro modelo 650 da marca Analyser. Para as análises físicas não foi necessário proceder à diluição das amostras, ou seja, as amostras não diluídas foram submetidas às análises físicas de pH, Eh e CE.

Por conta dos limites de leitura dos equipamentos, as amostras de cada substância, tanto as de contaminantes como as de sobrenadantes, tiveram de ser diluídas antes de serem submetidas às análises químicas.

A Tabela 6 contém o método de análise/equipamento utilizados, o limite de detecção do equipamento em questão, e a concentração utilizada para as diluições das amostras.

Tabela 6: Informações referentes aos equipamentos para análises químicas do Cu⁺⁺, NO₃⁻ e Cl⁻

Análise Química	Método/Equipamento	Limite mínimo de detecção do equipamento (mg/L)	Concentração escolhida para diluições (mg/L)
Cu ⁺⁺	Absorção Atômica/Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida, modelo AA240FS, marca Varian	4,0	2,0
NO ₃ ⁻	Espectrofotômetro UV-Visível, modelo UV 160A, marca Shimadzu	7,0	3,50
Cl ⁻	Espectrofotômetro de leitura direta, modelo DR200, marca Hach	20,0	10,0

Conforme as análises químicas às quais as amostras de cada substância seriam destinadas, realizou-se a diluição de suas soluções contaminantes e sobrenadantes de acordo com a concentração escolhida para a diluição em questão.

Deve-se ressaltar o fato de que, para uma mesma substância, as soluções contaminantes tiveram o mesmo fator de diluição do que suas correspondentes soluções sobrenadantes, já que a concentração contaminante é conhecida, porém a concentração sobrenadante não é. Sabe-se que, na maioria das vezes, a concentração sobrenadante é menor do que a contaminante por conta do fenômeno de sorção, no entanto para fins de segurança da diluição supôs-se que as duas concentrações eram iguais (situação em que não houve sorção).

A Tabela 7 apresenta os volumes de diluição do *Batch-test* dos compostos químicos bem como o volume final preparado e a concentração de cobre. Foi considerado

o limite do equipamento de leitura do cobre, já que é inferior ao limite de leitura dos ânions.

Tabela 7: Volumes de diluição do *Batch-test*

	Frasco	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Volume retirado (mL) / Volume final da amostra (mL)	1	20/50	20/50
	2	6,67/50	6,67/50
	3	3,33/50	3,33/50
	4	2/50	2/50
	5	1,33/50	1,33/50
	6	1/50	1/50
	7	0,67/50	0,67/50
	8	0,33/50	0,33/50
	9	0,2/50	0,2/50
	10	0,267/100	0,267/100
	11	0,167/100	0,167/100
	Concentração de cobre preparada (mg/L)	2,0	2,0

Em seguida, foram realizadas as análises químicas para as amostras diluídas conforme os limites de detecção apresentados.

Os resultados das análises físicas de pH, Potencial Redox (Eh) e Condutividade Elétrica (CE) dos ensaios de *Batch-test* foram reunidos em tabelas e plotados em gráficos com o intuito de comparar a evolução dessas características para as duas substâncias de cobre e para diferentes concentrações desse metal.

A quantidade de espécie química sorvida pelo solo, obtida em laboratório (Sorção Medida), é calculada conforme:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 1000}{M}$$

Sendo,

S – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido [µg/g];

C_0 – concentração inicial da solução [mg/L];

C_e – concentração final da solução em equilíbrio [mg/L];

V – volume da solução utilizada no ensaio [L];

M – massa de sólidos (solo) [g].

Os resultados das análises químicas do *Batch-test* realizado para cada uma das substâncias de cobre foram tratados conforme os modelos de sorção existentes para parametrizar essa característica, que consistem nas curvas denominadas isotermas de adsorção.

Conforme Roy et al. (1992), todos os procedimentos do *Batch-test* foram realizados sob temperatura constante ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) e controlada ao longo de todo o procedimento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Características dos materiais inconsolidados

A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios granulométricos obtidos para o material inconsolidado do ponto 1 da área do presente estudo.

Tabela 8: Características granulométricas do material inconsolidado, capacidade de troca catiônica e superfície específica. Fonte: Fagundes & Zuquette (2008)

Propriedade	Solo
Massa específica dos sólidos, ρ_s (g/cm ³)	2,65
<i>Granulometria com defloculante (%)</i>	
argila (<0,002 mm)	12
silte (0,002 a 0,075 mm)	1
areia fina (0,075 a 0,42 mm)	74
areia média (0,42 a 2 mm)	13
<i>Granulometria sem defloculante (%)</i>	
argila (<0,002 mm)	12
silte (0,002 a 0,075 mm)	2
areia fina (0,075 a 0,42 mm)	73
areia média (0,42 a 2 mm)	13
capacidade de troca catiônica, CTC (meq/100g)	0,56
superfície específica, SE (m ² /g)	4,38

Verifica-se que a maior fração granulométrica do material inconsolidado estudado é composta por areia fina (cerca de 73%), o que confirma a grande capacidade de infiltração de substâncias líquidas que a área em estudo possui.

6.2 Preparação do solo

Inicialmente, na determinação da umidade do material inconsolidado, o conjunto solo-cubeta apresentou 72,55 g. Após a secagem no interior da estufa, o sistema foi pesado novamente, obtendo-se 70,97 g, ou seja, uma massa de 1,58 g de vapor d'água evaporou do sistema, o que significa uma umidade do solo de 2,18%. Assim, para os 20g de solo necessário por amostra, conforme a razão solo:solução de 1:5, uma massa de 0,436g deveria ser adicionada como fator de correção da umidade existente no solo, totalizando 20,44 g de solo por amostra.

Foram determinados, também, o pH e a Condutividade Elétrica (CE) do solo em solução aquosa e de KCl (Cloreto de Potássio).

Tabela 9: Resultados do pH e da CE do solo em solução aquosa e em solução de KCl

Solo (Resultados)	pH	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Em Solução Aquosa	5,35	37,8
Em Solução de KCl	4,61	80700,00

6.3 Resultados dos ensaios

Para a apresentação dos resultados do *Batch-test* realizado, pode-se dividi-los conforme a substância em questão (Nitrato e Cloreto de Cobre). Para as comparações relacionadas às variações de concentração de cobre e ânions nitrato e cloreto ao longo do *Batch-test*, serão analisados gráficos de sorção dos diferentes modelos utilizados.

As Tabelas 10, 11, 12 e 13 mostram os valores de sorção obtidos conforme o modelo de Freundlich e os modelos de Langmuir I e II para os íons Cu^{++} e NO_3^- do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e para os íons Cu^{++} e Cl^- do CuCl_2 , aplicados aos valores da sorção obtida em laboratório (Sorção Medida) calculada por fórmula dada. A cada tabela segue respectivo gráfico comparativo dos modelos de sorção utilizados, com os valores obtidos em laboratório, a fim de visualizar os modelos que possuem maior concordância com os resultados experimentais.

Tabela 10: Modelos para Sorção de Cobre (Nitrato de Cobre)

Frasco	SORÇÃO Cu^{++} - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - ($\mu\text{g/g}$)			
	S_{medida}	S_{Freund}	S_{Langm1}	S_{Langm2}
1	22,5	15,78	2,39	21,72
2	49,36	47,98	17,14	87,57
3	86,34	75,78	38,1	119,89
4	106,5	119,6	82,84	143,24
5	118,23	156,56	128,7	152,24
6	110	196,82	184,07	157,62
7	214,18	248,66	259,58	161,48
8	423,48	377,41	444,55	165,59
9	338,75	550,43	649,72	167,48
10	546,82	664,37	752,84	168,05
11	2556,89	784,69	838,55	168,42

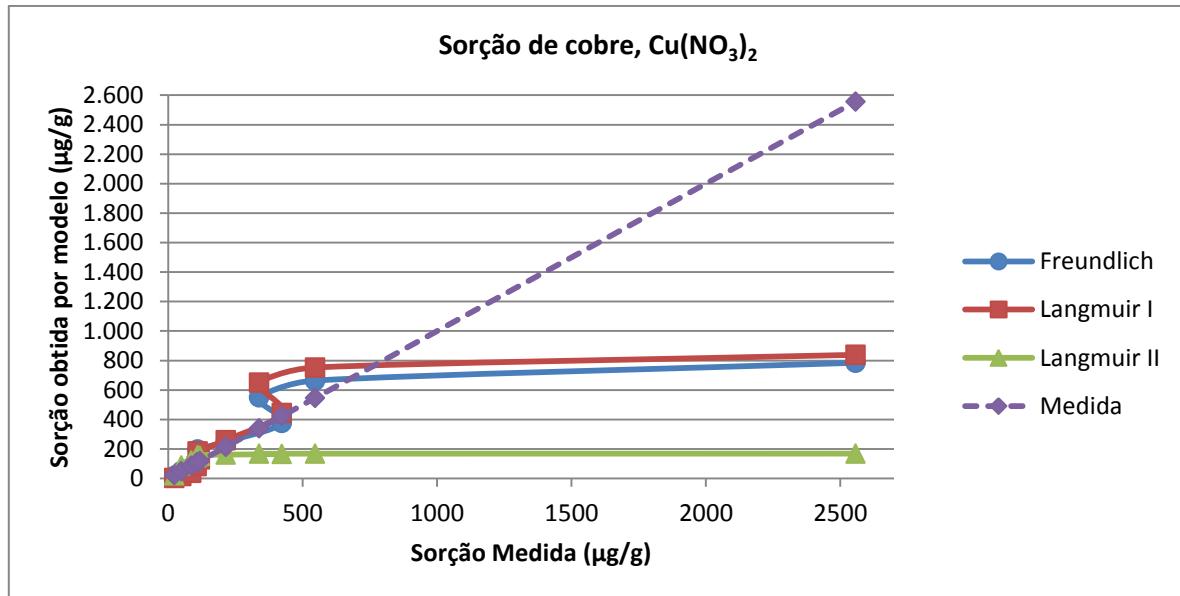


Figura 8: Modelos de sorção para o cobre (Nitrato de Cobre)

Tabela 11: Modelos para sorção de Nitrato de Cobre

Frasco	SORÇÃO NO_3^- - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - ($\mu\text{g/g}$)			
	S_{medida}	S_{Freund}	S_{Langm1}	S_{Langm2}
1	0,46	0,69	0,63	0,42
2	0,61	1,96	1,7	1,16
3	12,85	3,56	2,98	2,09
4	10,7	6,98	5,62	4,17
5	9,96	10,61	8,35	6,59
6	19,36	13,51	10,53	8,74
7	30,42	23,43	17,89	18,13
8	67,93	54,59	41,43	141,39
9	56,05	97,23	76,04	-104,61
10	91,6	138,35	113,14	-62,16
11	244,08	233,54	219,07	-44,33

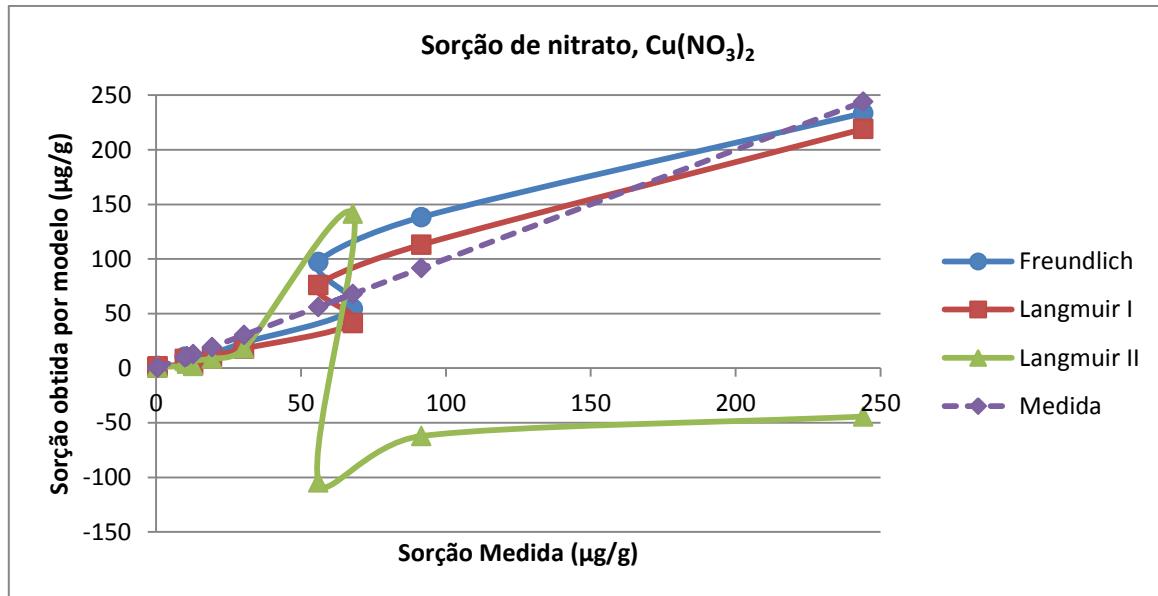


Figura 9: Modelos de sorção para o nitrato (Nitrato de Cobre)

Tabela 12: Modelos para sorção de Cobre (Cloreto de Cobre)

Frasco	SORÇÃO Cu ⁺⁺ - CuCl ₂ - (μg/g)			
	S _{medida}	S _{Freund}	S _{Langm1}	S _{Langm2}
1	24,04	19,21	2,39	23,28
2	54,39	50,38	15,72	90,55
3	93,09	92,17	50,11	140,43
4	116,88	128,18	92,45	158,73
5	153,95	146,72	117,91	164,2
6	104	203,14	206,12	173,49
7	229,85	248,6	283,76	177,16
8	415,15	371,83	491,5	181,46
9	395	517,12	691,78	183,22
10	803,37	624,31	802,72	183,82
11	1182,63	801,16	931,96	184,35

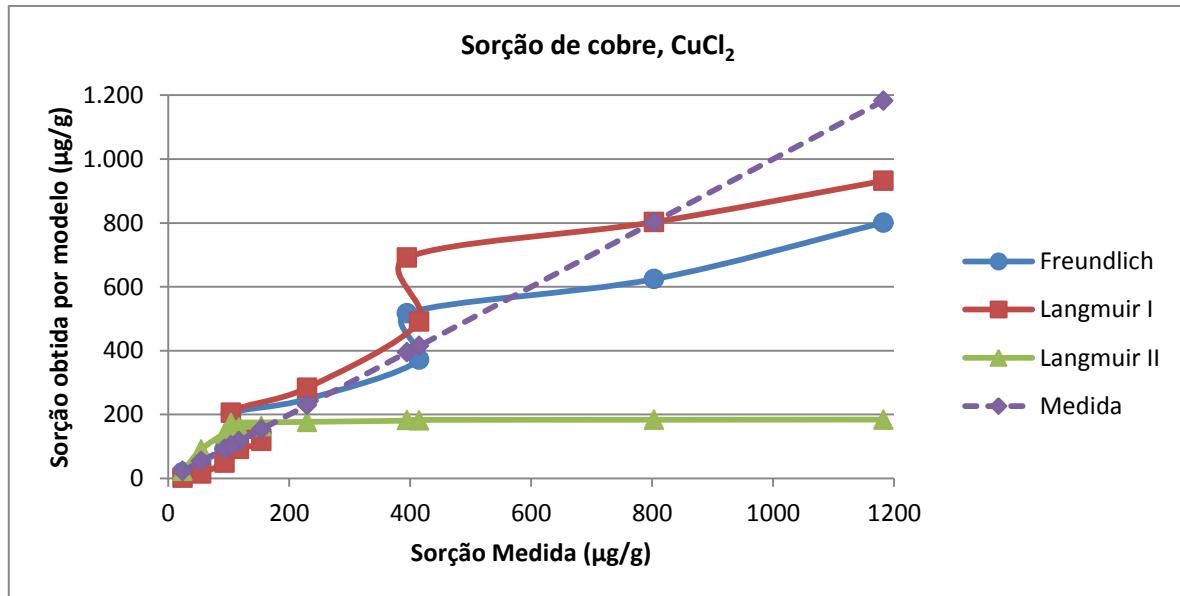


Figura 10: Modelos de sorção para o cobre (Cloreto de Cobre)

Tabela 13: Modelos para sorção de Cloreto de Cobre

Frasco	SORÇÃO Cl ⁻ - CuCl ₂ - (μg/g)			
	S _{medida}	S _{Freund}	S _{Langm1}	S _{Langm2}
1	1,25	1,08	1,52	1,26
2	3,75	3,94	4,39	3,73
3	15,02	9,3	8,87	7,86
4	12,5	19,52	16,43	15,63
5	18,8	25,51	20,59	20,41
6	50	36,27	27,78	29,73
7	37,31	71,27	50,13	71,29
8	227,27	142,54	95,48	407,09
9	125	299,27	208,57	-223,24
10	1123,6	464,09	365,99	-142,89
11	898,2	879,68	1284,48	-106,56

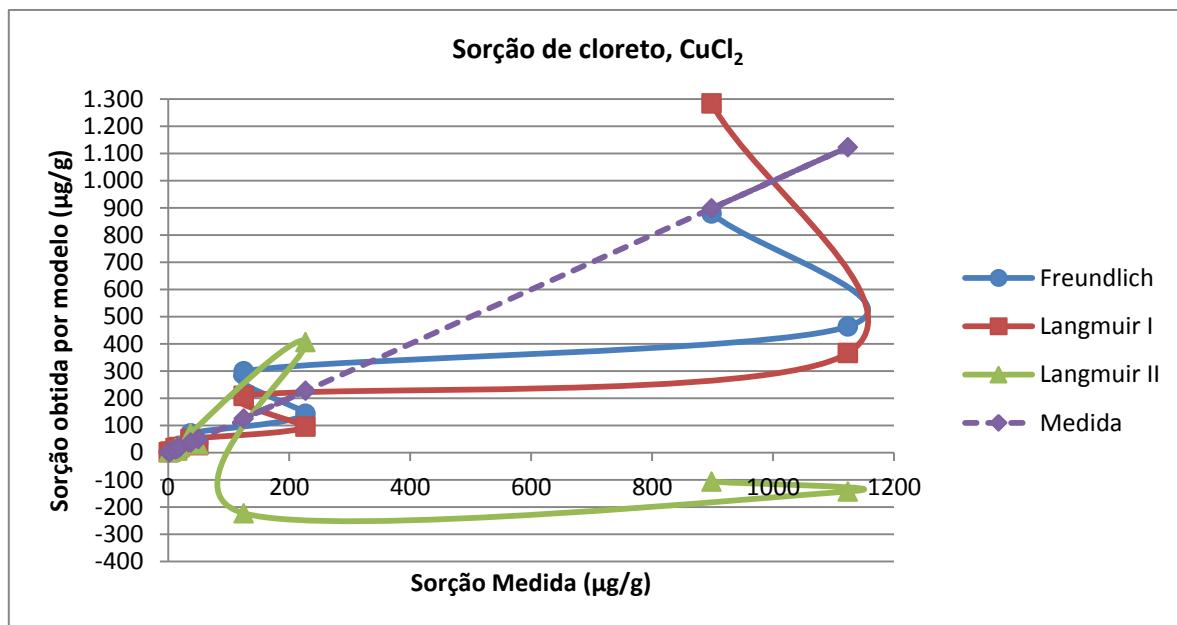


Figura 11: Modelos de sorção para o cloreto (Cloreto de Cobre)

Avaliando-se os gráficos com os três modelos de sorção aplicados aos valores medidos em laboratório (S_{medida}), para a substância Nitrato de Cobre, foi possível perceber que, no caso da sorção do cobre, os modelos mais adequados para representar sua sorção foram Freundlich e Langmuir I. Ambos os modelos tiveram ótima representação para baixas quantidades sorvidas, porém para a maior quantidade sorvida (ordem de 2556 $\mu\text{g/g}$), apresentaram desvio da reta. Tal fato demonstra que há limitações dos modelos para maior sorção, o que pode ter ocorrido por erros de procedimento ou por interferência das variáveis físicas (pH, Eh e CE) nos resultados da mais alta quantidade de cobre sorvida. O modelo de Langmuir II, para a sorção do cobre do Nitrato de Cobre, também teve boa representação para as quantidades sorvidas mais baixas, desviando-se porém da reta conforme aumentou a concentração sorvida de cobre.

Para a sorção do nitrato do Nitrato de Cobre, os modelos de Freundlich e Langmuir I também foram os que apresentaram maior concordância com os valores experimentais obtidos. Mesmo para as maiores quantidades sorvidas, os dois modelos tiveram boa representação. Langmuir II apresentou boa concordância apenas com os valores de sorção mais baixos, desviando-se da reta nas quantidades sorvidas mais altas.

Foi possível observar que os modelos de Freundlich e Langmuir I representaram melhor a sorção do ânion nitrato do que do cátion cobre, para a substância de Nitrato de Cobre.

Avaliando-se agora os resultados do cobre do Cloreto de Cobre, verifica-se que Freundlich e Langmuir I também se adequaram melhor aos resultados experimentais de sorção obtidos, porém apresentando também desvios conforme se aumentou a quantidade de cátion sorvida. Langmuir II, analogamente ao ocorrido para o Nitrato de Cobre, também teve boa representação para baixas quantidades de cobre sorvidas, porém apresentou visíveis desvios da reta para as quantidades sorvidas maiores.

O cloreto do Cloreto de Cobre também teve sua sorção melhor representada por Freundlich e Langmuir I, porém de forma claramente inferior à concordância que teve para o cobre. Os desvios da reta foram significativamente maiores, o que nesse caso torna possível afirmar que Freundlich e Langmuir I representaram melhor a sorção catiônica do que a aniônica. Langmuir II, novamente, teve boa representação para as baixas quantidades sorvidas e grandes desvios para as maiores.

Pode-se inferir que houve erros operacionais no ensaio das soluções de maior concentração, pois todos os modelos, para todos os íons estudados, apresentaram limitações para representar os valores de sorção mais altos. Isso também pode ter sido resultado de interferências das variáveis físicas de pH, Eh e CE.

As Figuras 12 a 15 apresentam os resultados de quantidade sorvida (S , em $\mu\text{g/g}$) por concentração de equilíbrio (C_e , em mg/L), para o Nitrato de Cobre, para cada modelo utilizado nesta pesquisa (Freundlich, Langmuir I e II, e Medida). A concentração de equilíbrio é a concentração final da solução em questão, após ter sido submetida ao *Batch-test*. Por meio desses gráficos é possível visualizar a relação entre a quantidade de íons (íon nitrato e íon cobre) sorvida pelo material inconsolidado, e a concentração final da solução preparada.

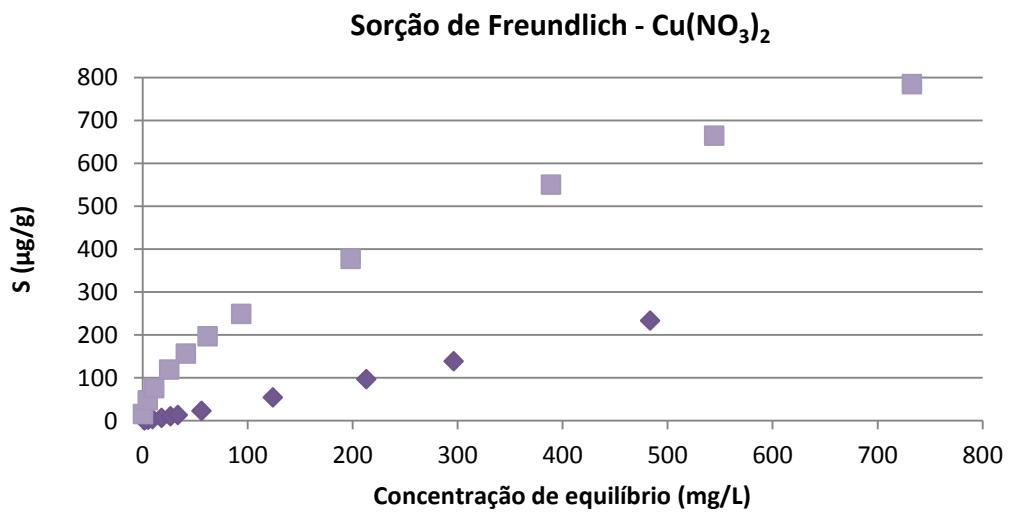


Figura 12: Relação da sorção de Freundlich e Ce

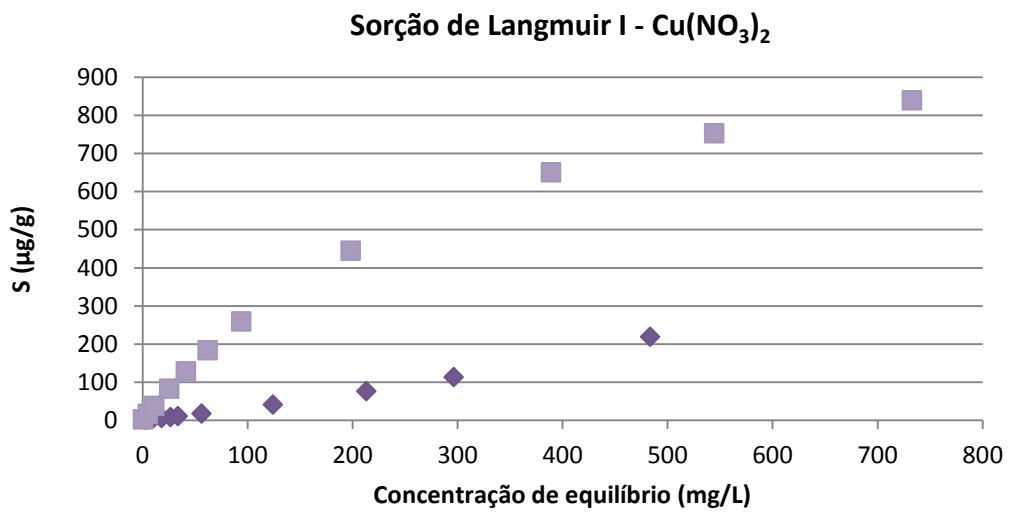


Figura 13: Relação da sorção de Langmuir I e Ce

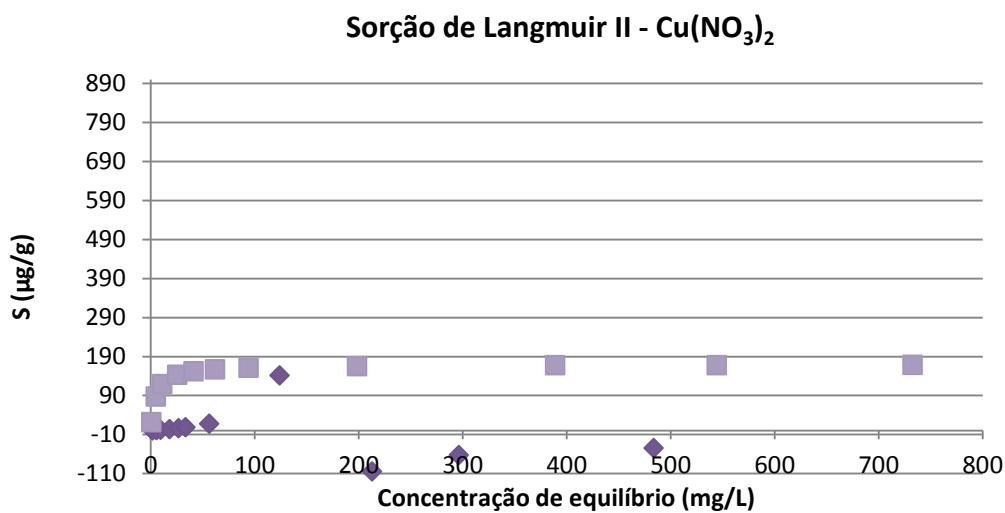


Figura 14: Relação da sorção de Langmuir II e Ce

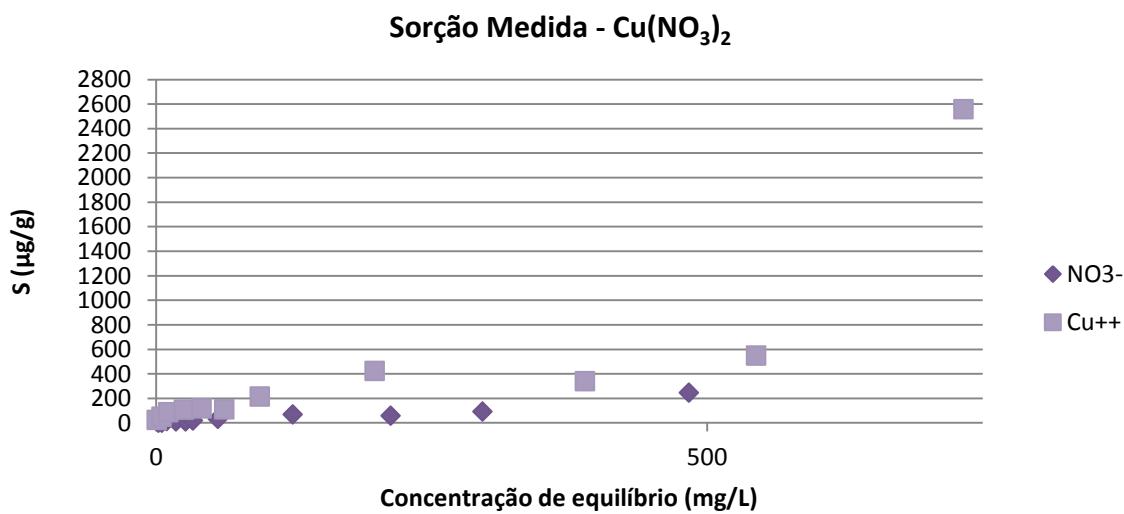


Figura 15: Relação da sorção medida e Ce

Foi possível verificar que para os modelos de Freundlich e Langmuir I, a relação S e C_e foi mais linear, tanto para o íon nitrato quanto para o íon cobre, ocorrendo aumento das respectivas quantidades sorvidas conforme aumento das concentrações de equilíbrio de cada íon.

Os modelos de Langmuir II e Medida não apresentaram tendência definida, com traçado irregular, não sendo então possível estabelecer relação clara entre as

quantidades de íons sorvidos e as respectivas concentrações de equilíbrio de cada solução preparada.

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os parâmetros de sorção e respectivos coeficientes de correlação (R^2) referentes aos modelos de Freundlich, Langmuir I e Langmuir II, utilizados para cálculo da sorção dos íons cobre e nitrato, da substância Nitrato de Cobre (II).

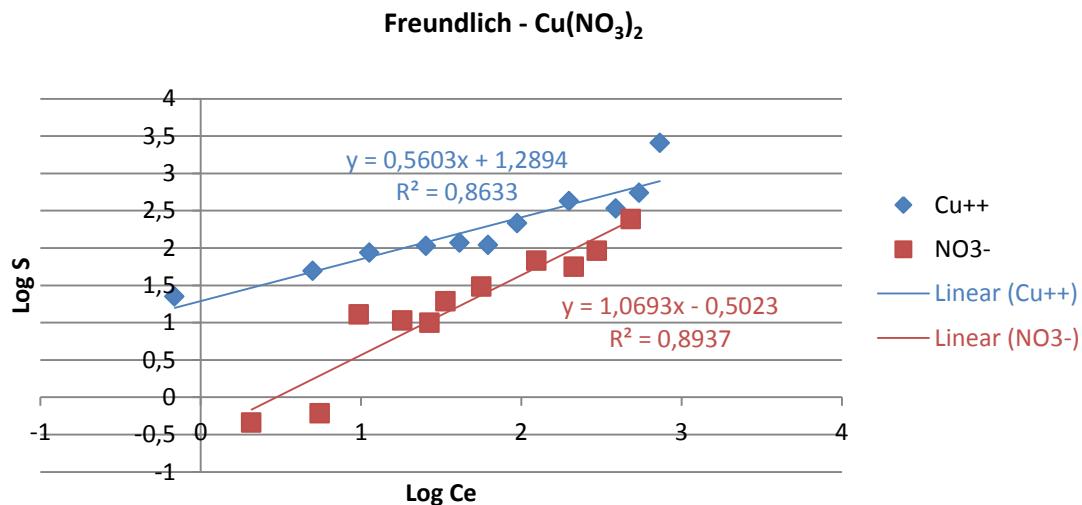


Figura 16: Modelo de Freundlich para sorção de Nitrato de Cobre (II)

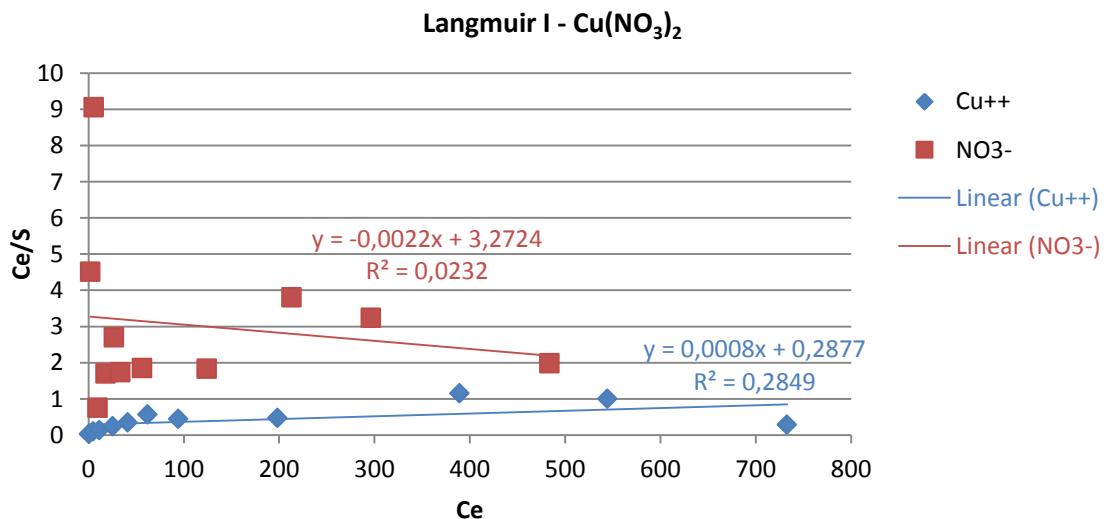


Figura 17: Modelo de Langmuir I para sorção de Nitrato de Cobre (II)

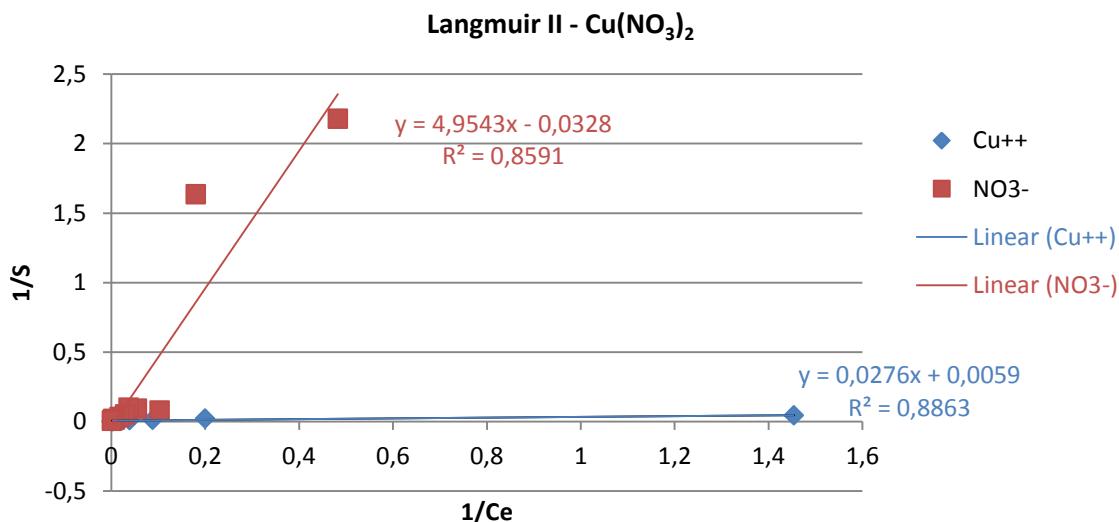


Figura 18: Modelo de Langmuir II para sorção de Nitrato de Cobre (II)

O modelo de Freundlich foi o que apresentou maior linearidade dos resultados, o que pode ser confirmado pelos valores de R^2 e pela visualização dos pontos no gráfico e traçado da reta, tanto para o íon cobre quanto para o íon nitrato. O modelo de Langmuir I não apresentou bons resultados de linearidade sob a ótica de seus parâmetros de sorção, o que pode ser claramente visualizado na Figura 17 e em seu valor de R^2 , porém, conforme análise anterior, ele pode ser considerado um bom modelo para representar a sorção medida de cobre e de nitrato. O modelo de Langmuir II, apesar de bons resultados de R^2 tanto para o íon cobre quanto para o íon nitrato, não pode ser considerado um modelo plenamente adequado aos resultados obtidos, por conta de análise feita anteriormente a respeito dos gráficos com os modelos de sorção.

As Figuras 19 a 22 apresentam os resultados de quantidade sorvida (S , em $\mu\text{g/g}$) por concentração de equilíbrio (C_e , em mg/L), para o Cloreto de Cobre, para cada modelo utilizado (Freundlich, Langmuir I e II, e Medida). Por meio desses gráficos é possível visualizar a relação entre a quantidade de íons (íon cloreto e íon cobre) sorvida pelo material inconsolidado, e a concentração final da solução preparada.

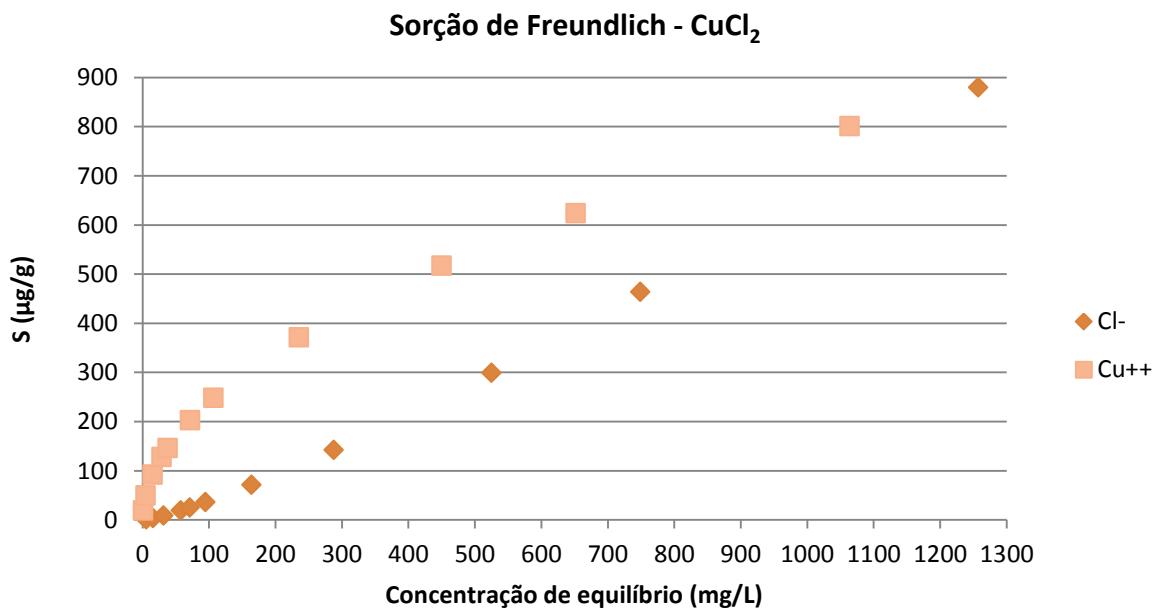


Figura 19: Relação da sorção de Freundlich e Ce

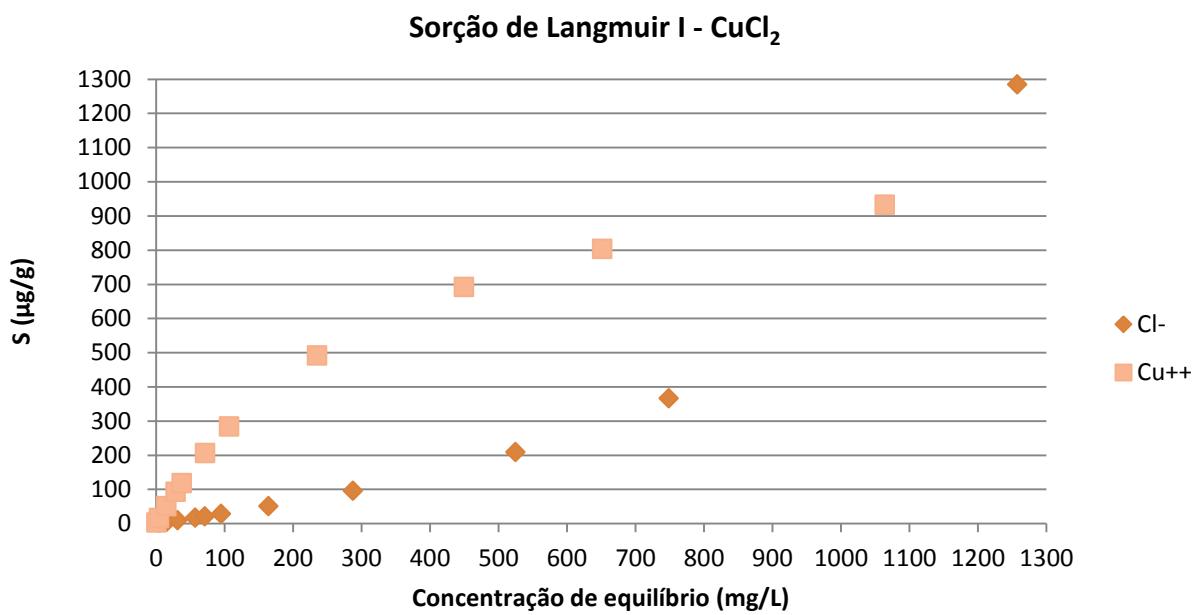


Figura 20: Relação da sorção de Langmuir I e Ce

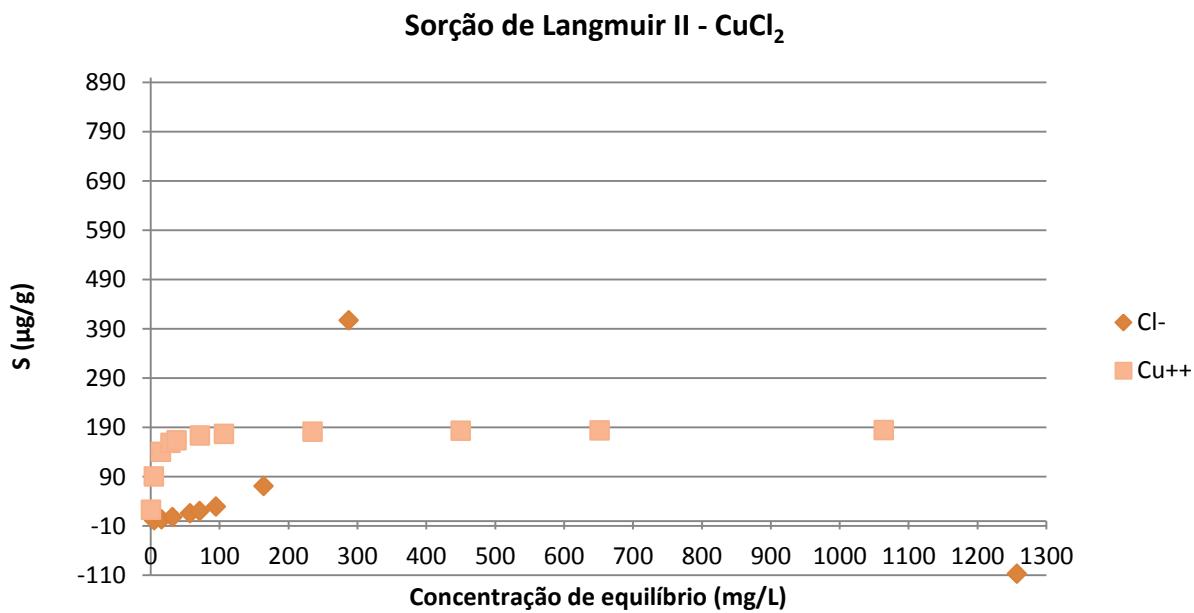


Figura 21: Relação da sorção de Langmuir II e Ce

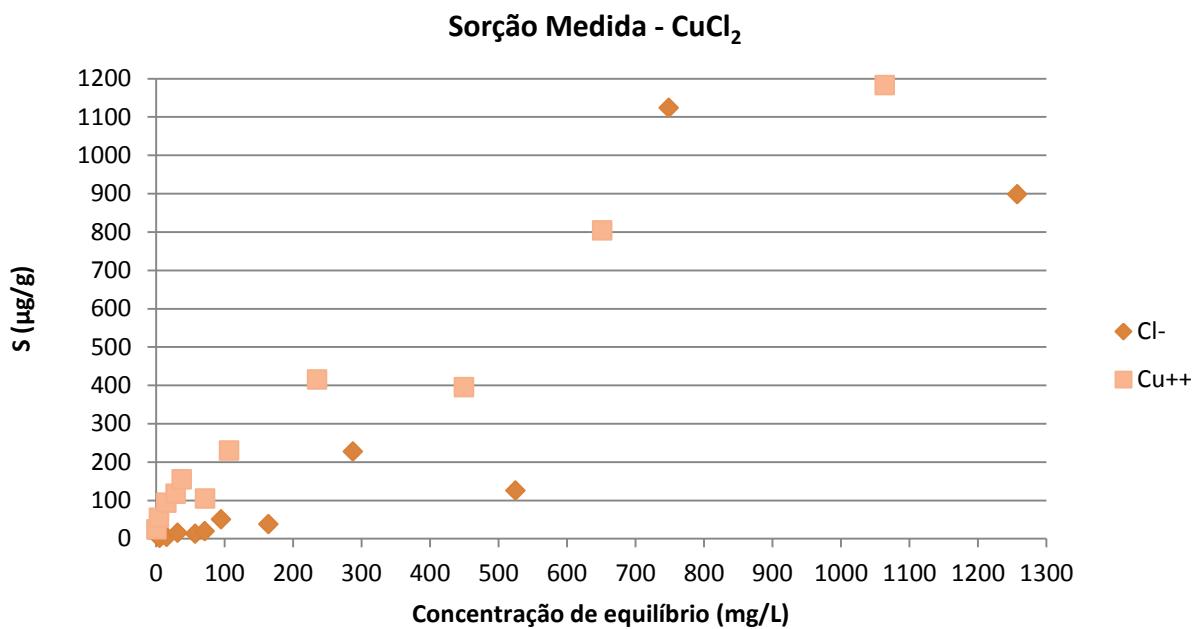


Figura 22: Relação da sorção medida e Ce

Foi possível verificar que para os modelos de Freundlich e Langmuir I, a relação S e C_e foi mais linear, tanto para o íon cloreto quanto para o íon cobre, ocorrendo aumento

das respectivas quantidades sorvidas conforme aumento das concentrações de equilíbrio de cada íon. Tal situação é análoga à ocorrida com o Nitrato de Cobre.

Os modelos de Langmuir II e Medida não apresentaram tendência definida, com traçado irregular e de tendência mais curvilínea, não sendo então possível estabelecer relação clara entre as quantidades de íons sorvidos e as respectivas concentrações de equilíbrio de cada solução preparada.

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam os parâmetros de sorção e respectivos coeficientes de correlação (R^2) referentes aos modelos de Freundlich, Langmuir I e Langmuir II, utilizados para cálculo da sorção dos íons cobre e nitrato, da substância Cloreto de Cobre (II).

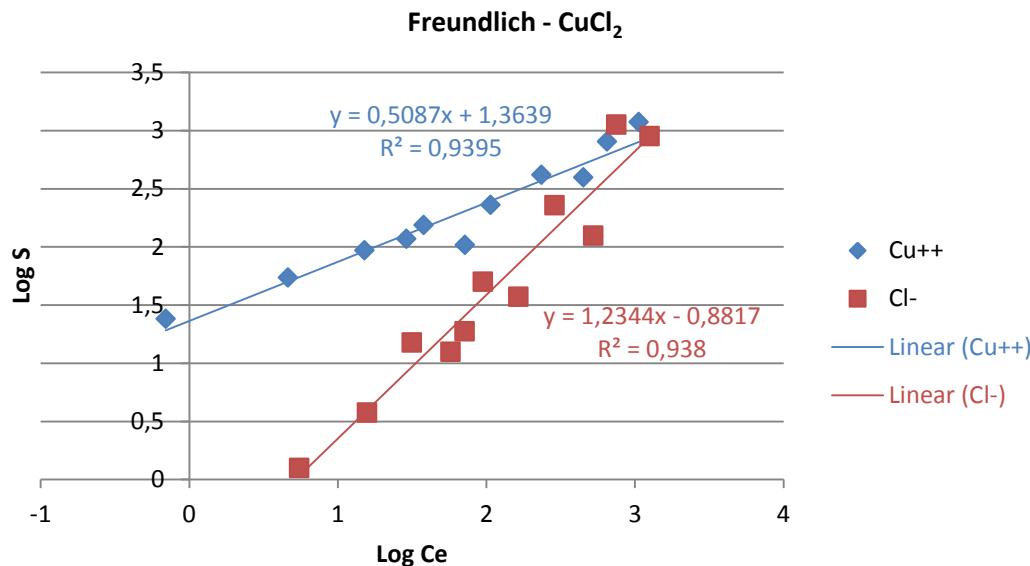


Figura 23: Modelo de Freundlich para sorção de Cloreto de Cobre (II)

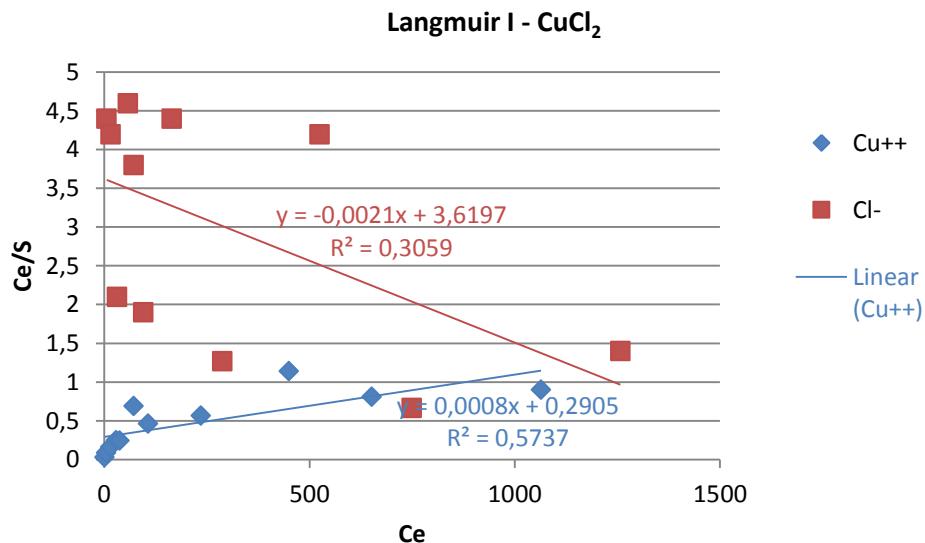


Figura 24: Modelo de Langmuir I para sorção de Cloreto de Cobre (II)

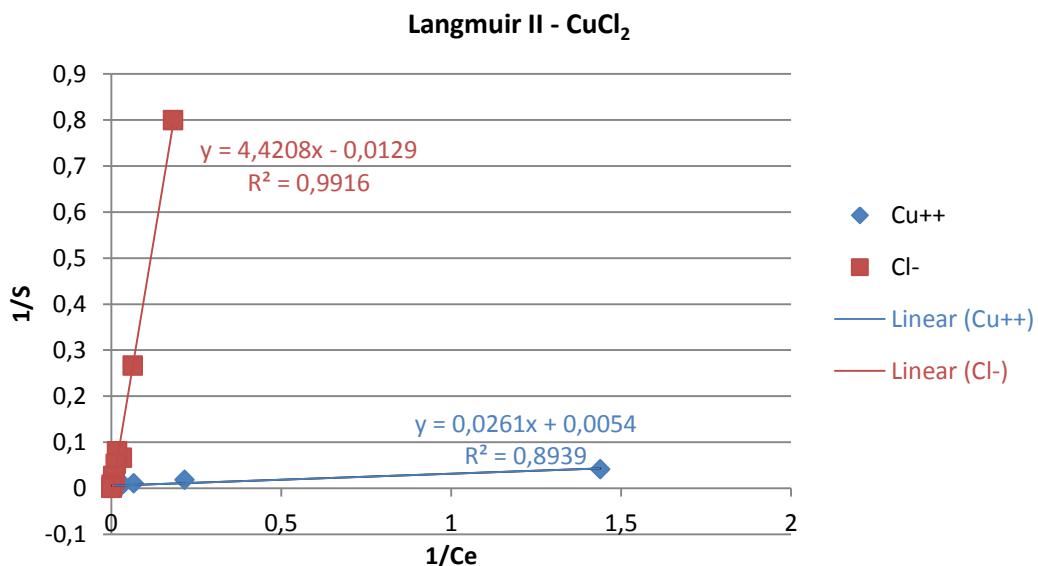


Figura 25: Modelo de Langmuir II para sorção de Cloreto de Cobre (II)

Analogamente ao que ocorreu para o Nitrato de Cobre, o modelo de Freundlich foi o que apresentou maior linearidade dos resultados para os íons do Cloreto de Cobre, o que pode ser confirmado pelos valores de R^2 e pela visualização dos pontos no gráfico e traçado da reta. O modelo de Langmuir I não apresentou bons resultados de linearidade sob a ótica de seus parâmetros de sorção, o que pode ser claramente visualizado na

Figura 24 e em seu valor de R^2 , porém, conforme análise feita anteriormente, representa modelo adequado aos valores experimentais obtidos. O modelo de Langmuir II, apesar de bons resultados de R^2 tanto para o íon cobre quanto para o íon cloreto, não pode ser considerado um modelo adequado aos resultados obtidos, por conta de análise feita anteriormente.

Para uma melhor comparação quanto à aplicabilidade dos modelos propostos para a sorção das substâncias de cobre pelo solo, apresentam-se tabelas contendo os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) para cada modelo e substância.

Tabela 14: Coeficiente de correlação linear

Cu(NO ₃) ₂		
R ²	Cu ⁺⁺	NO ₃ ⁻
Freundlich	0,8633	0,8937
Langmuir I	0,2849	0,0232
Langmuir II	0,8863	0,8591

Tabela 15: Coeficiente de correlação linear

CuCl ₂		
R ²	Cu ⁺⁺	Cl ⁻
Freundlich	0,9395	0,938
Langmuir I	0,5737	0,3059
Langmuir II	0,8939	0,9916

Conforme os valores de R^2 expostos nas Tabelas 14 e 15 verifica-se que, para o Nitrato de Cobre, os modelos que mais se adequaram ao conjunto de resultados de sorção foram Freundlich e Langmuir II. Conforme análise feita anteriormente a respeito do modelo de Langmuir II pode-se eleger o modelo de Freundlich como o mais adequado a esse conjunto de resultados. O modelo de Langmuir I apresentou pouca concordância com os resultados experimentais para o Nitrato de Cobre (II), se olhados apenas os seus valores de R^2 .

Para o Cloreto de Cobre, o melhor modelo de sorção conforme os resultados de R^2 também foi o modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir II aparentemente também apresentou boa concordância com os resultados das análises, sendo que é a melhor curva para modelar a sorção do ânion Cl⁻. Apesar disso, conforme análise feita anteriormente, não pode ser considerado um modelo em concordância com os dados obtidos, pois apresenta significativos desvios dos valores experimentais de sorção

obtidos. Novamente, o modelo de Langmuir I apresentou pouca aplicabilidade aos resultados obtidos para esta substância, apenas se visto sob a ótica de R^2 .

Reforça-se que os valores de R^2 não necessariamente expressam a real adequação dos modelos ao comportamento sorcivo do material inconsolidado. Pode-se perceber claramente que o modelo de Langmuir II, apesar dos bons resultados de R^2 , apresentou no gráfico Sorção Medida versus Concentração de equilíbrio, para todos os íons, um traçado não linear, com valores negativos e sem tendência clara de comportamento.

Dessa forma, mesmo os valores de R^2 apresentando-se baixos para a isoterma de Langmuir I pode-se dizer que o modelo é adequado à sorção ocorrida entre material inconsolidado e íons estudados (cobre, nitrato e cloreto), assim como o modelo de Freundlich, pois ambos apresentaram maior concordância aos resultados experimentais, conforme se pôde observar nas Figuras 8, 9, 10 e 11.

Avaliando-se, agora, a sorção obtida em laboratório em si (S_{medida}), verificou-se que, na maioria das vezes, ela tendeu a aumentar conforme a concentração inicial da substância preparada, porém tal situação não foi constante. Esporadicamente houve decréscimo e posterior aumento da sorção para concentrações mais altas, configurando um panorama irregular quanto à linearidade da sorção desse tipo de solo para as duas substâncias analisadas, conforme se aumenta a concentração inicial de íon preparada.

Referente à sorção do cobre para as diferentes substâncias estudadas, pode-se observar que a sorção obtida em laboratório permaneceu dentro da faixa de 0 a 500 $\mu\text{g/g}$, para ambas as substâncias, com exceção das amostras de maiores concentrações de Cloreto de Cobre (II) e da maior concentração de Nitrato de Cobre (II). O Nitrato de Cobre (II) apresentou valores mais baixos de sorção em relação ao Cloreto de Cobre (II).

Observando-se, agora, os resultados da sorção aniônica, verifica-se que as quantidades sorvidas dos ânions cloreto e nitrato situaram-se na faixa de 0 a cerca de 250 $\mu\text{g/g}$, tendo sido o cloreto o ânion que apresentou nível de sorção mais alto, na ordem de 1200 $\mu\text{g/g}$.

Nas Tabelas 16 e 17 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas antes (contaminantes, que foram as soluções preparadas de nitrato e cloreto de cobre, em diferentes concentrações), durante (no ato da injeção dos contaminantes ao solo, que é considerado o ponto de partida do ensaio) e depois (sobrenadantes, frações líquidas que ficaram suspensas à massa de solo sedimentada ao fundo do frasco, após ensaio) do *Batch-test* feito para o Nitrato de Cobre (II) e para o Cloreto de Cobre (II).

Tabela 16: Resultados das análises físico-químicas para o Nitrato de Cobre (II)

Frasco	ANTES (Contaminantes)					DURANTE (Injeção)		DEPOIS (Sobrenadantes)				
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cu ⁺⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	pH	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cu ⁺⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
1	4,15	432	80,1	5,19	2,16	4,36	275	4,92	318	255	0,69	2,07
2	4,23	432	92,4	14,87	5,66	4,17	548	4,90	326	516	5,00	5,54
3	4,29	410	107,9	28,57	12,25	4,56	375	4,91	335	368	11,31	9,68
4	4,31	426	156,8	46,83	20,30	4,23	313	4,63	354	275	25,53	18,16
5	4,09	427	171,1	64,92	28,84	4,06	486	4,52	370	423	41,28	26,85
6	4,01	429	201,3	84,10	37,54	4,15	533	4,52	375	493	62,10	33,67
7	4,21	419	337,6	137,09	62,42	4,19	713	4,53	384	686	94,25	56,33
8	4,22	414	743,4	283,18	137,84	4,19	1262	4,50	386	1265	198,48	124,25
9	5,46	390	1205,2	457,00	224,38	4,53	1923	4,58	407	1953	389,25	213,17
10	5,37	400	1544,8	653,93	314,78	4,57	2800	4,50	417	2880	544,57	296,46
11	5,22	407	2400	1244,31	532,55	4,45	4230	4,49	430	4360	732,93	483,74

Tabela 17: Resultados das análises físico-químicas para o Cloreto de Cobre (II)

Frasco	ANTES (Contaminantes)					DURANTE (Injeção)		DEPOIS (Sobrenadantes)				
	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cu ⁺⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	pH	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cu ⁺⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
1	4,21	441	77,9	5,50	5,75	4,53	211	5,38	385	192,6	0,70	5,50
2	4,19	436	94,6	15,50	16,49	4,28	470	5,05	391	447	4,63	15,74
3	4,13	438	108,9	33,78	34,53	4,11	374	4,78	404	329	15,17	31,53
4	4,19	425	171,3	52,38	60,00	4,18	631	4,73	403	594	29,00	57,50
5	5,50	376	198,8	68,61	75,19	4,82	342	4,85	406	353	37,82	71,43
6	4,16	439	210,5	92,50	105,00	4,05	641	4,58	413	591	71,70	95,00
7	5,44	387	340,3	152,61	171,64	4,73	649	4,73	407	669	106,64	164,18
8	5,51	393	765,8	318,33	333,33	4,60	1232	4,64	411	1266	235,30	287,88
9	5,37	403	1209,9	529,00	550,00	4,56	1971	4,58	419	2020	450,00	525,00
10	5,19	411	1568,2	812,36	973,78	4,54	2840	4,57	423	2910	651,69	749,06
11	5,02	418	2560	1300,60	1437,13	4,46	4320	4,54	426	4470	1064,07	1257,49

Quanto ao pH, a faixa estabelecida anteriormente (de 4,0 a 5,5) foi garantida para todas as amostras contaminantes preparadas, indicando eficiência no processo de correção do pH, o que significa que o íon Cu⁺⁺ esteve completamente solúvel antes, durante e depois do ensaio de *Batch-test*.

As comparações das soluções antes e depois do *Batch-test* quanto às variáveis físico-químicas das Tabelas 16 e 17 são apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28 (Nitrato de Cobre) e Figuras 29, 30 e 31 (Cloreto de Cobre).

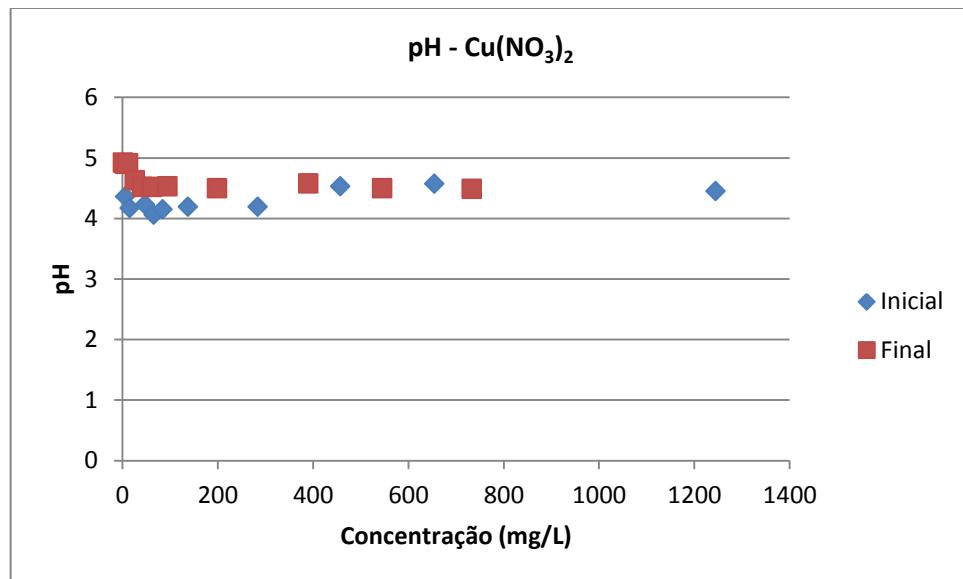


Figura 26: pH - Nitrato de Cobre (II)

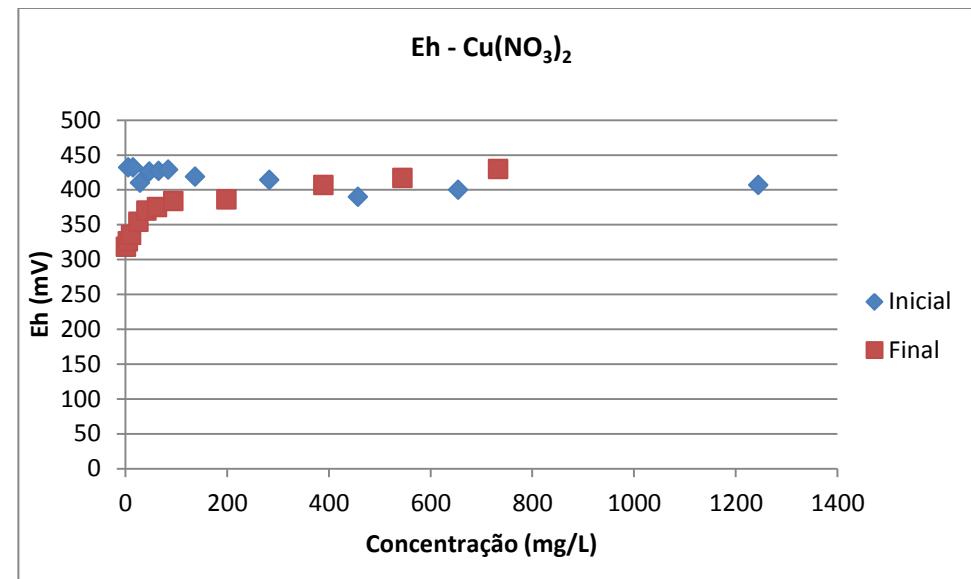


Figura 27: Eh - Nitrato de Cobre (II)

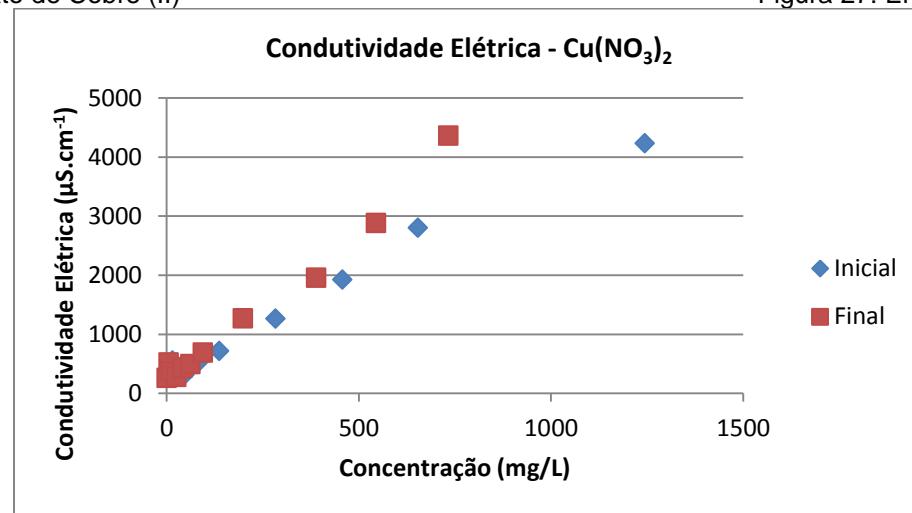


Figura 28: Condutividade Elétrica - Nitrato de Cobre (II)

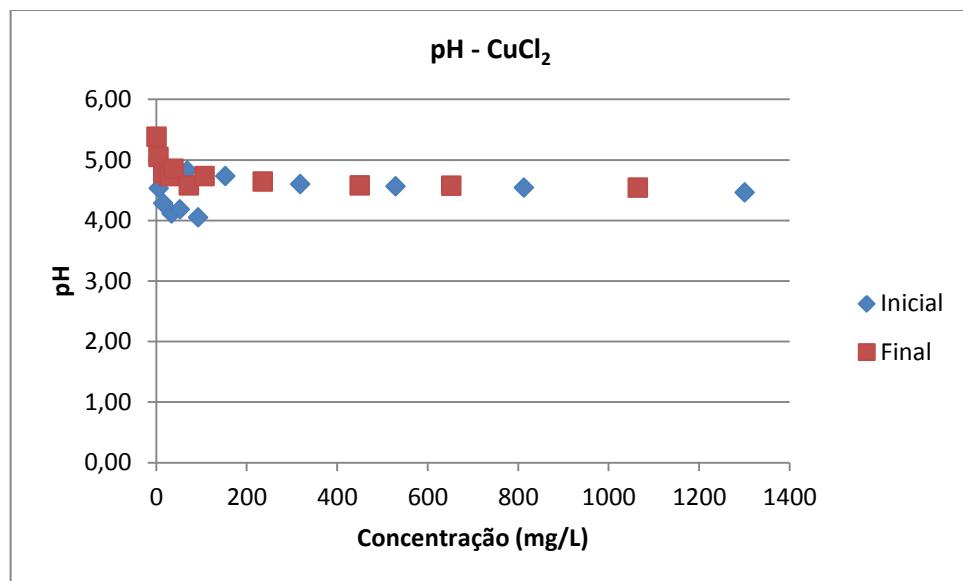


Figura 29: pH - Cloreto de Cobre (II)

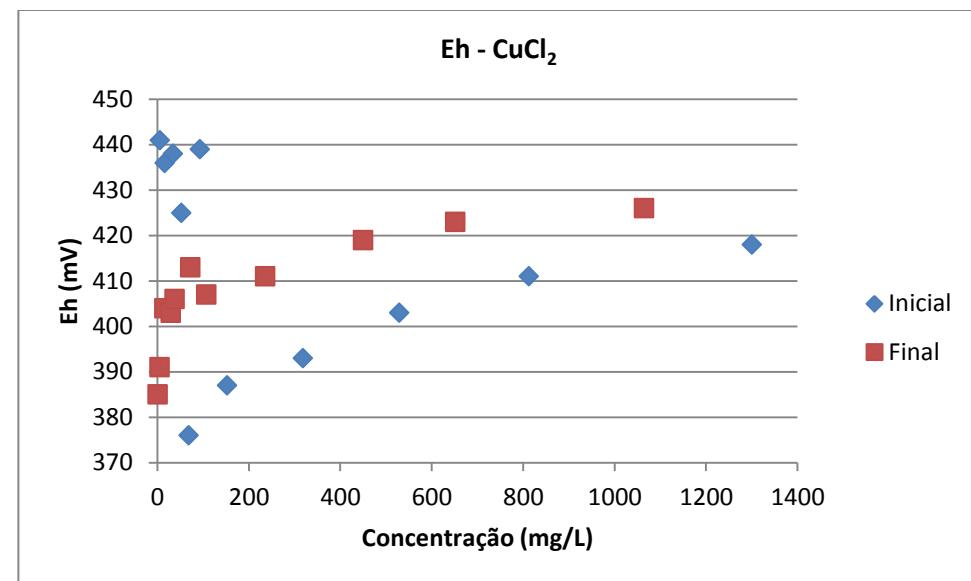


Figura 30: Eh - Cloreto de Cobre (II)

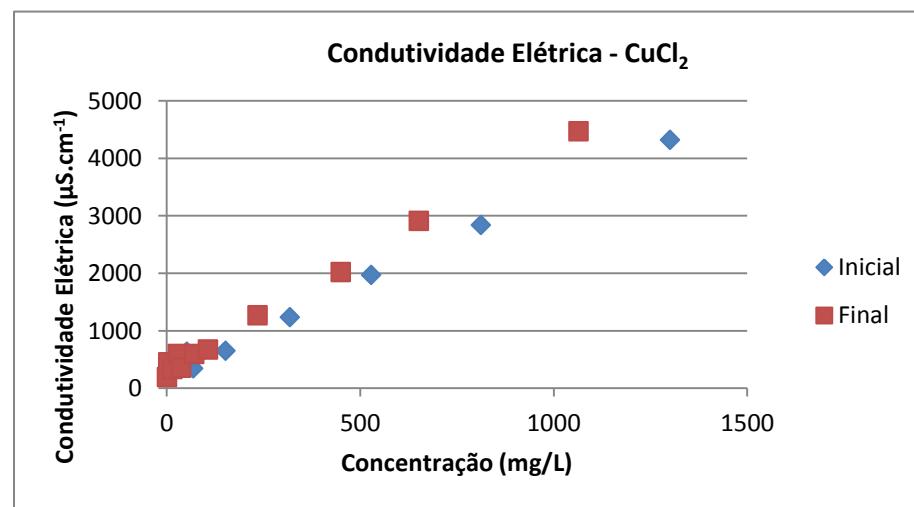


Figura 31: Conduтивidade Elétrica - Cloreto de Cobre (II)

Para avaliação da Condutividade Elétrica (CE) dos contaminantes de Nitrato de Cobre e do Cloreto de Cobre, compararam-se os valores obtidos no contato inicial do solo com a solução (ponto de partida do ensaio) e os valores obtidos após o *Batch-test*. Foi possível perceber que, para as concentrações iniciais de Nitrato de Cobre (até cerca de 150mg/L), houve diminuição da condutividade elétrica, o que condiz com a situação esperada. Teoricamente, com o processo de sorção dos íons, a solução final obtida para cada concentração preparada deveria ter condutividade elétrica menor do que a medida anteriormente ao ensaio, pelo fato de ter menores concentrações iônicas, resultado da sorção do solo. Contrariamente a essa regra, para concentrações maiores de Nitrato de Cobre (acima de 300 mg/L), as condutividades elétricas aumentaram ao final do ensaio. Como razão para tal comportamento, pode-se citar a acidificação das amostras para que ficassem dentro da faixa boa de pH para garantir a total solubilização do cobre, o que foi feito antes, durante (contato solo-solução, ponto de partida) e depois do ensaio de *Batch-test*. Adicionando ácido às amostras, há adição de íons, o que pode explicar tais aumentos na condutividade elétrica. O fato do aumento das condutividades também pode ter ocorrido em vista de limitações de leitura do equipamento utilizado no caso de altas concentrações iônicas.

Para o Cloreto de Cobre, ocorreu situação análoga à do Nitrato de Cobre, alterando-se apenas os intervalos de concentração. A condutividade elétrica diminuiu para as soluções de concentrações baixas (até 50 mg/L) e aumentou para aquelas acima de 75 mg/L, o que pode ter ocorrido em vista da acidificação das amostras e de limitações do equipamento quando submetido a altas concentrações iônicas.

Avaliando, agora, a evolução dos valores de pH ao longo do ensaio, tanto para o Nitrato de Cobre quanto para o Cloreto de Cobre foi possível observar houve aumento nos valores de pH comparando-se os obtidos no início do ensaio (contato com o solo) com os medidos ao final do ensaio. Tal fato pode ter ocorrido por conta do contato e interações químicas das soluções preparadas com o solo, ocasionando retirada de íons H^+ do sistema. Apenas a concentração de 750 mg/L de Nitrato de Cobre apresentou diminuição de 0,07 unidades de pH, o que pode ter ocorrido por erros de leitura do equipamento.

Para comparação dos valores de Eh, consideraram-se aqueles obtidos das análises das soluções preparadas, antes do contato com o solo, e aqueles obtidos após o ensaio, pois não foi medido Eh no ponto de partida do ensaio (quando o solo entrou em contato com a solução). O Potencial Redox (Eh) variou, para as soluções contaminantes de Nitrato de Cobre em uma faixa de 390 a 432, indicando que todas as substâncias preparadas apresentam afinidades próximas por elétrons (meio oxidante) visto que a faixa de variação não foi grande. Houve

tendência de redução de Eh, comparando-se os valores iniciais antes do ensaio e os valores obtidos após o ensaio, para as soluções preparadas. A situação esperada é justamente a redução do Eh, pois há diminuição da concentração de íons em solução, resultado do processo de sorção, o que faz com que o Potencial Redox diminua ao final do ensaio. Apenas nas concentrações de 500, 750 e 1200,0 mg/L, o valor de Eh aumentou, o que pode ter sido ocasionado por erros operacionais, de leitura do equipamento, ou também por conta da acidificação das amostras. Além disso, deve-se ter cuidado com comparar os valores de Eh para as soluções contaminantes, sem contato com o solo, com aquelas que já passaram por contato com o solo, pois o material inconsolidado interfere nos valores de Eh.

Para o Cloreto de Cobre, a faixa de Eh das soluções contaminantes variou de 387 a 441. Para as concentrações de 5 a 50 mg/L e 100 mg/L, houve redução no valor de Eh de cada solução em comparação com os valores anteriores ao ensaio, conforme esperado. Todavia, para as concentrações de 75,0 mg/L e de 150 a 1200 mg/L, o Eh aumentou em relação ao seu valor medido antes do ensaio, o que pode ter sido ocasionado por erros operacionais ou de leitura do equipamento e também por conta da acidificação das amostras. Além disso, analogamente ao Nitrato de Cobre, deve-se ter cuidado com comparar os valores de Eh para as soluções contaminantes, sem contato com o solo, com aquelas que já passaram por contato com o solo, pois o material inconsolidado interfere nos valores de Eh.

Comparando-se o Nitrato de Cobre e o Cloreto de Cobre quanto aos resultados das análises físicas de pH, Eh e CE, pode-se verificar que, visualmente, são muito semelhantes (com exceção dos gráficos de Eh), o que é confirmado pela proximidade de seus valores de pH e CE. Tal situação confirma que ambas as substâncias comportam-se de maneira próxima quando submetidas ao *Batch-test*, em relação às variações de suas propriedades físicas.

Pode-se também relacionar as quantidades sorvidas de cada íon, de cada substância estudada, com os respectivos resultados de pH, Eh e CE obtidos antes do contato com o material inconsolidado, e assim verificar se houve alguma relação entre resultados das variáveis físicas das soluções preparadas com as posteriores quantidades sorvidas de cada íon. As Figuras 32 a 43 ilustram tal fato.

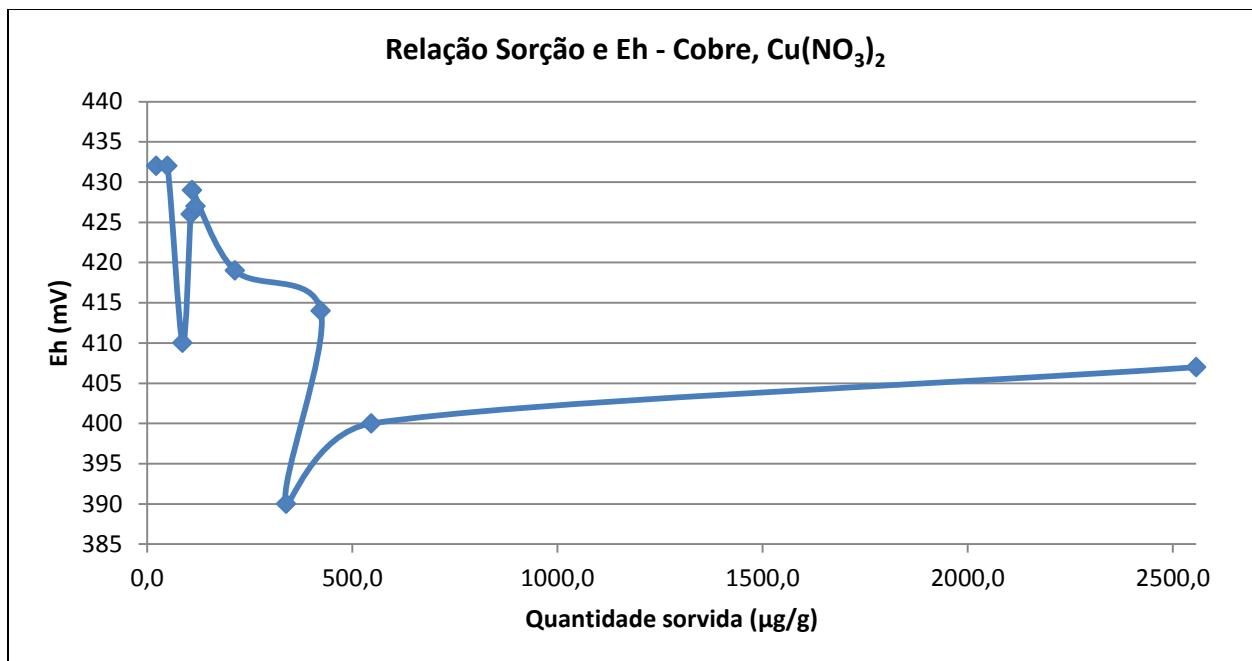


Figura 32: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e Eh

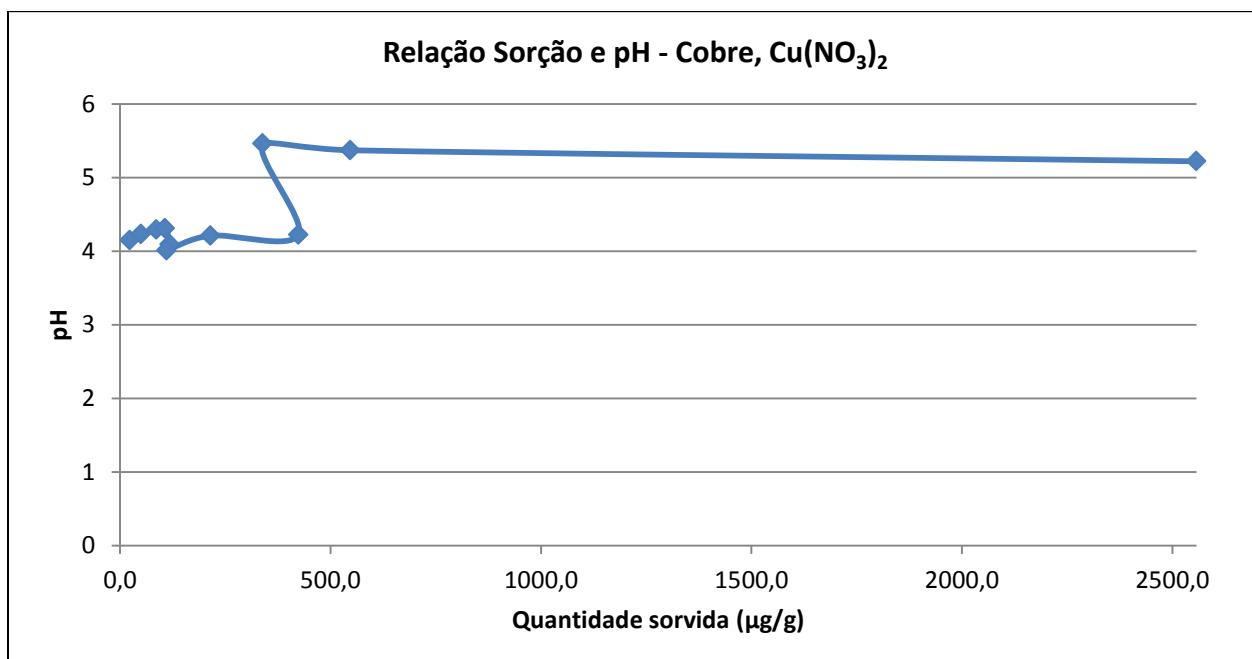


Figura 33: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e pH

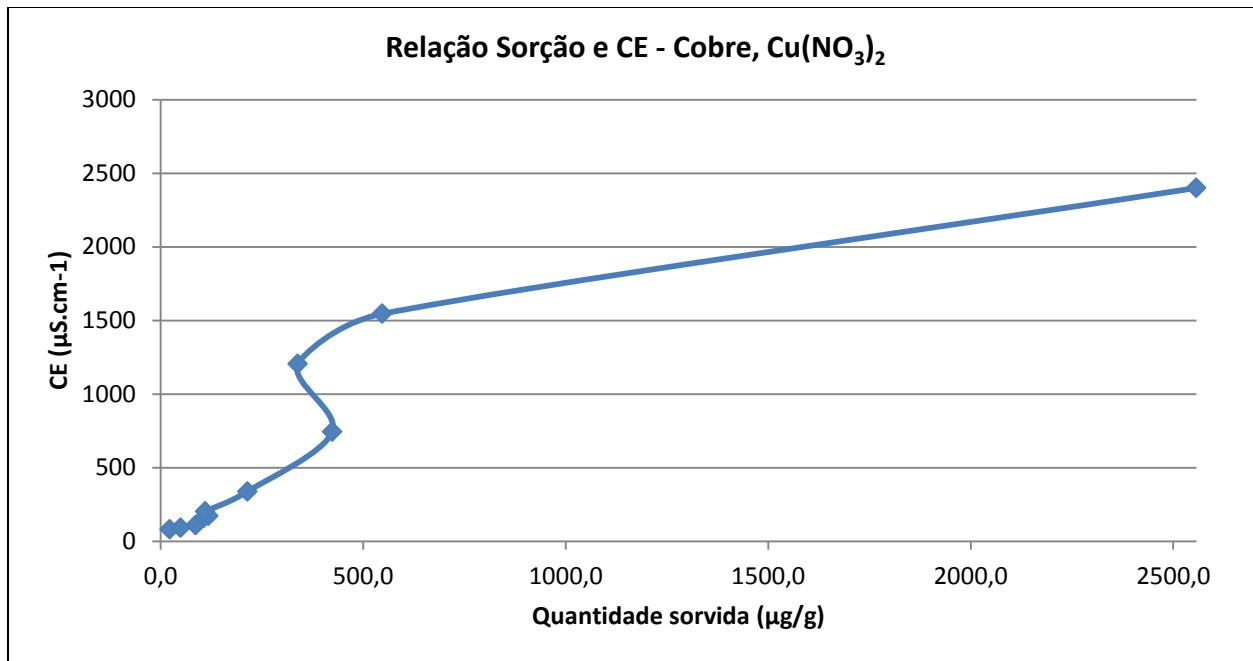


Figura 34: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Nitrato de Cobre) e Condutividade Elétrica

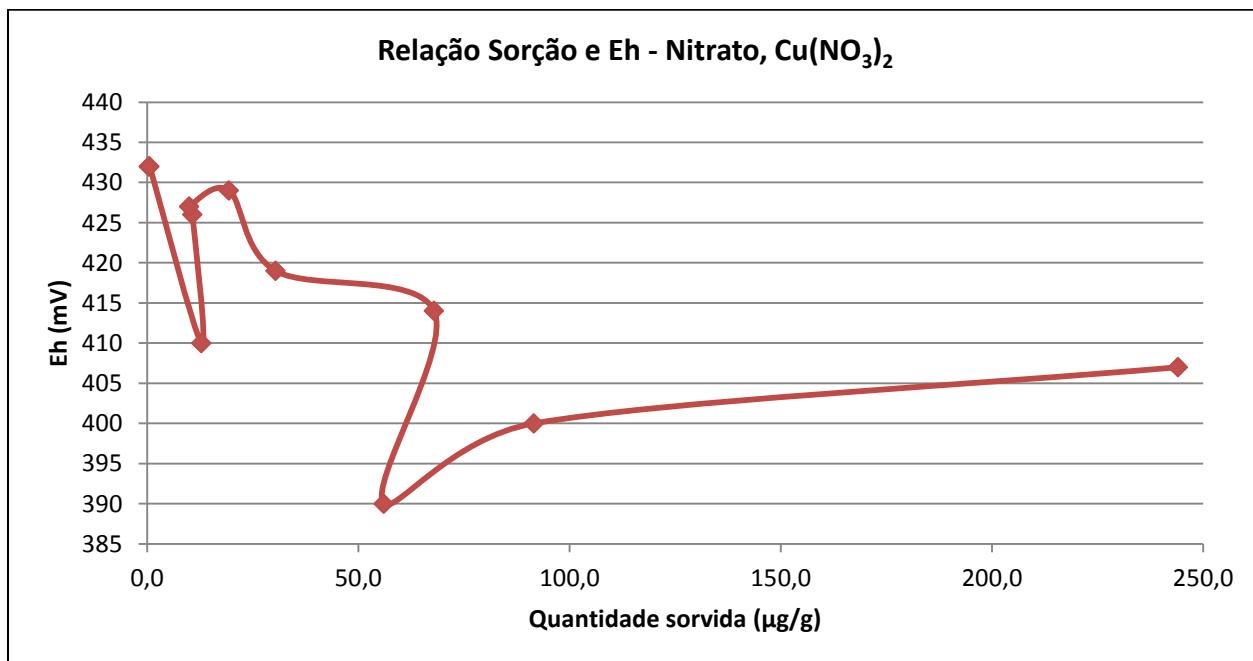


Figura 35: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e Eh

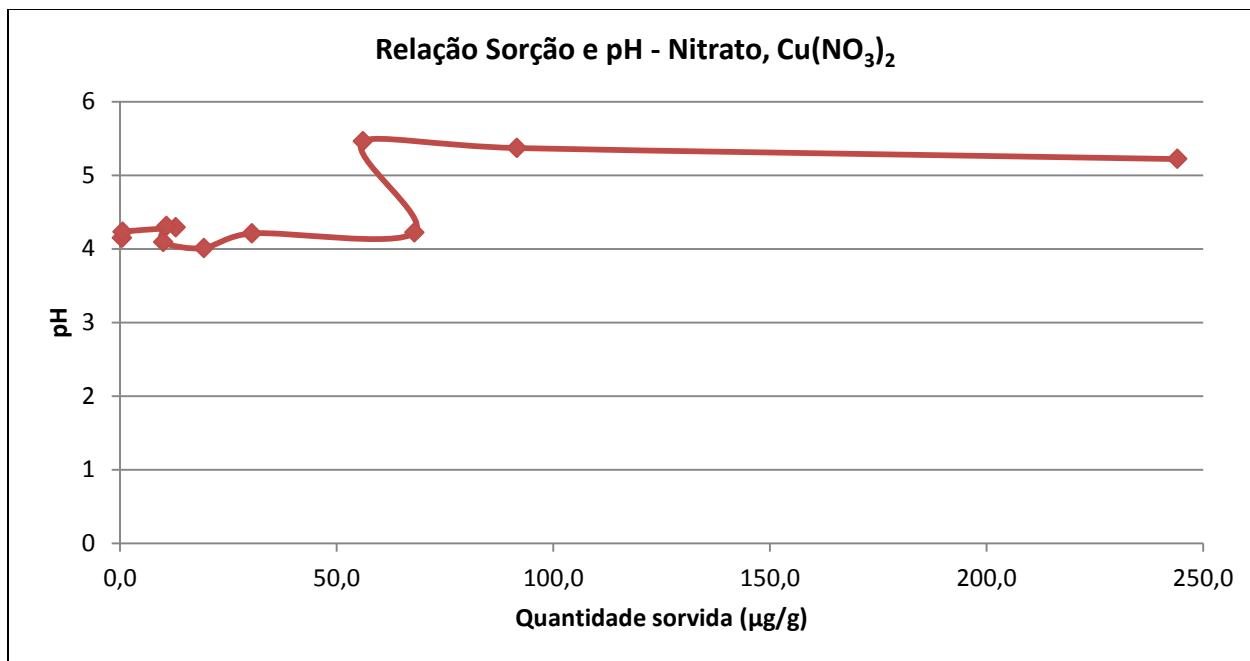


Figura 36: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e pH

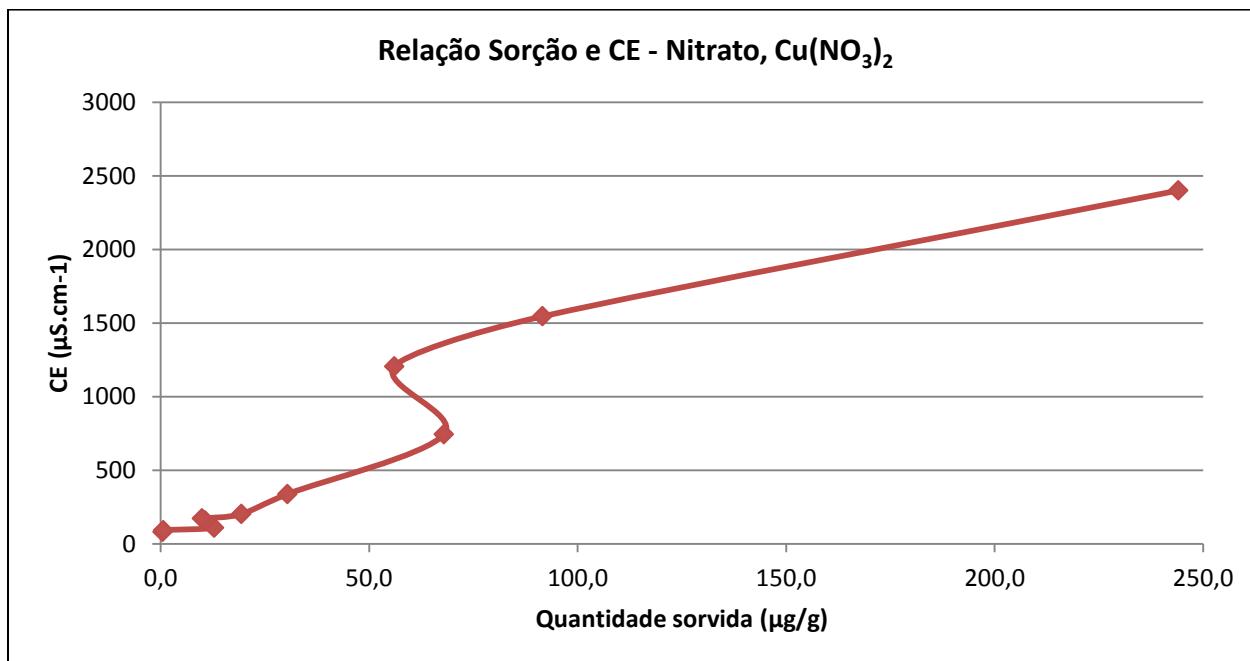


Figura 37: Relação entre quantidade sorvida de Nitrato (Nitrato de Cobre) e Condutividade Elétrica

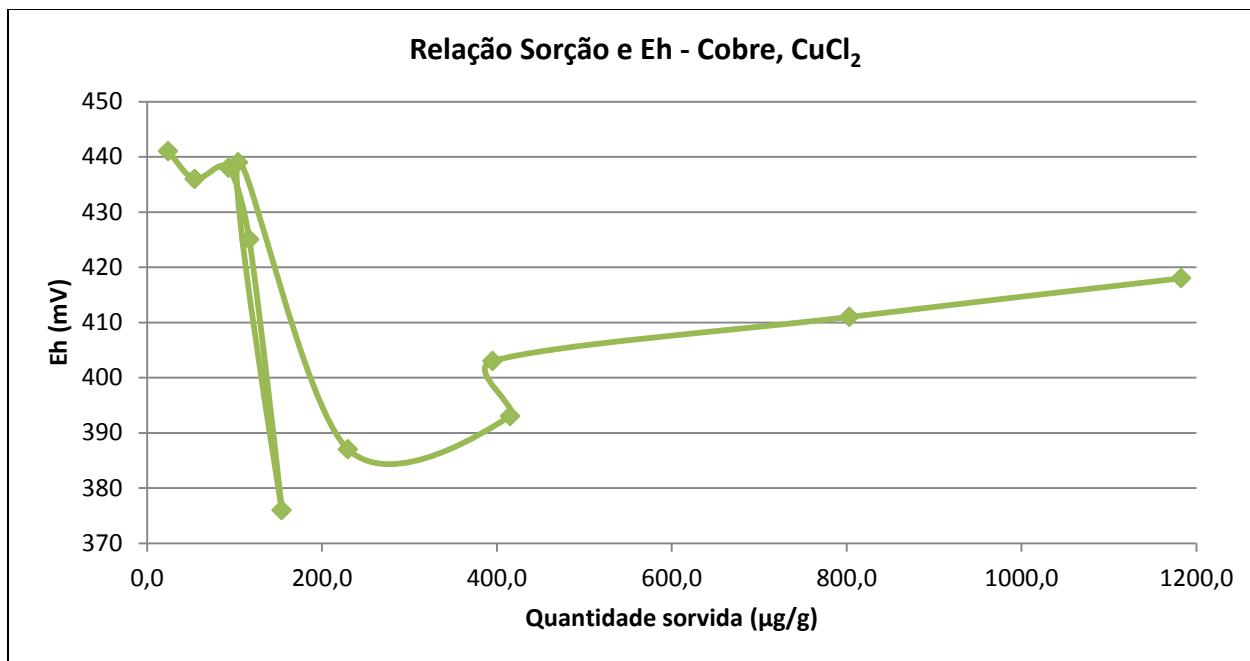


Figura 38: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e Eh

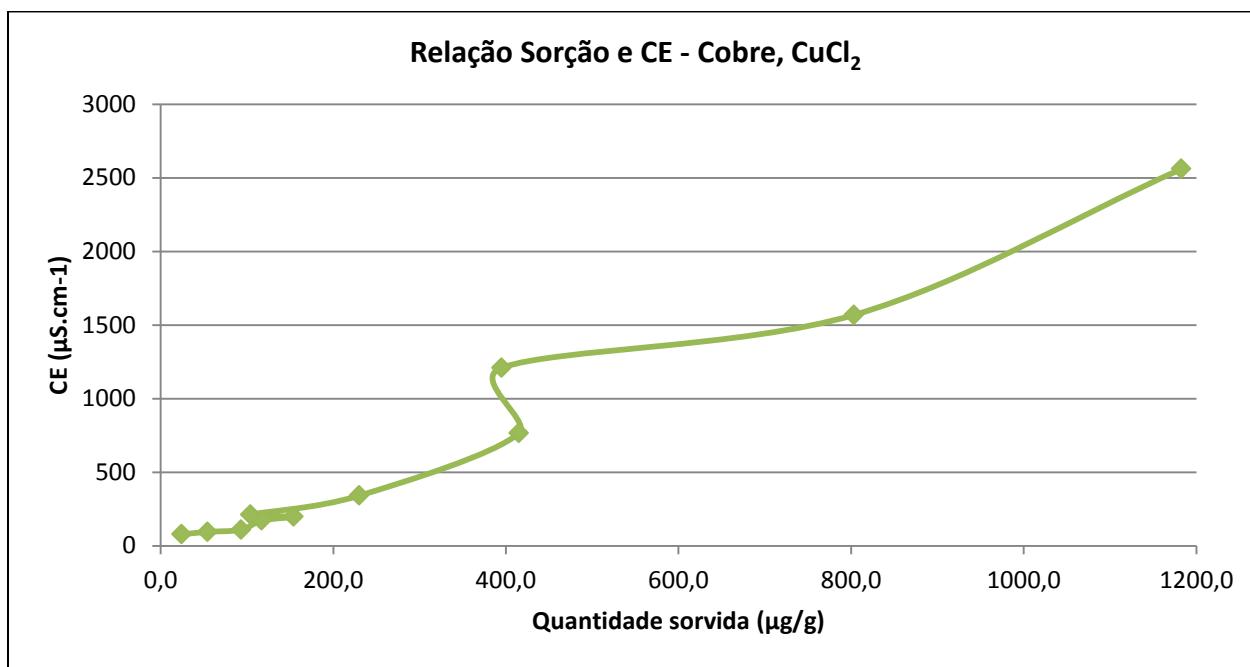


Figura 39: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e Condutividade Elétrica

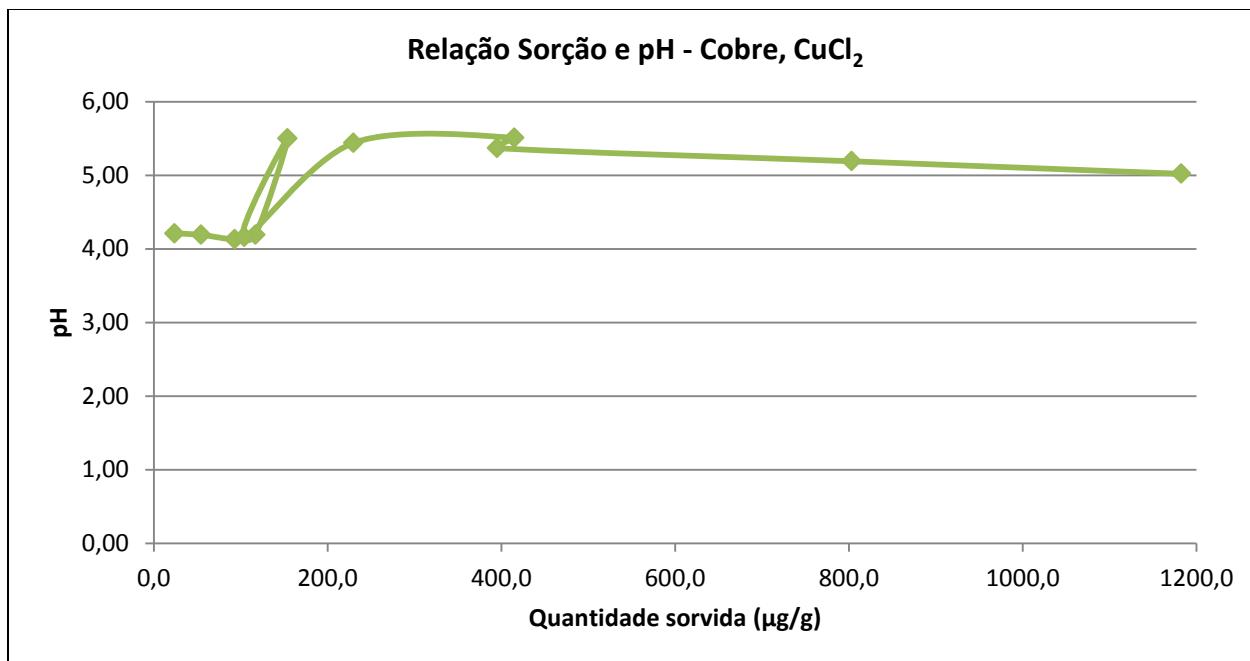


Figura 40: Relação entre quantidade sorvida de Cobre (Cloreto de Cobre) e pH

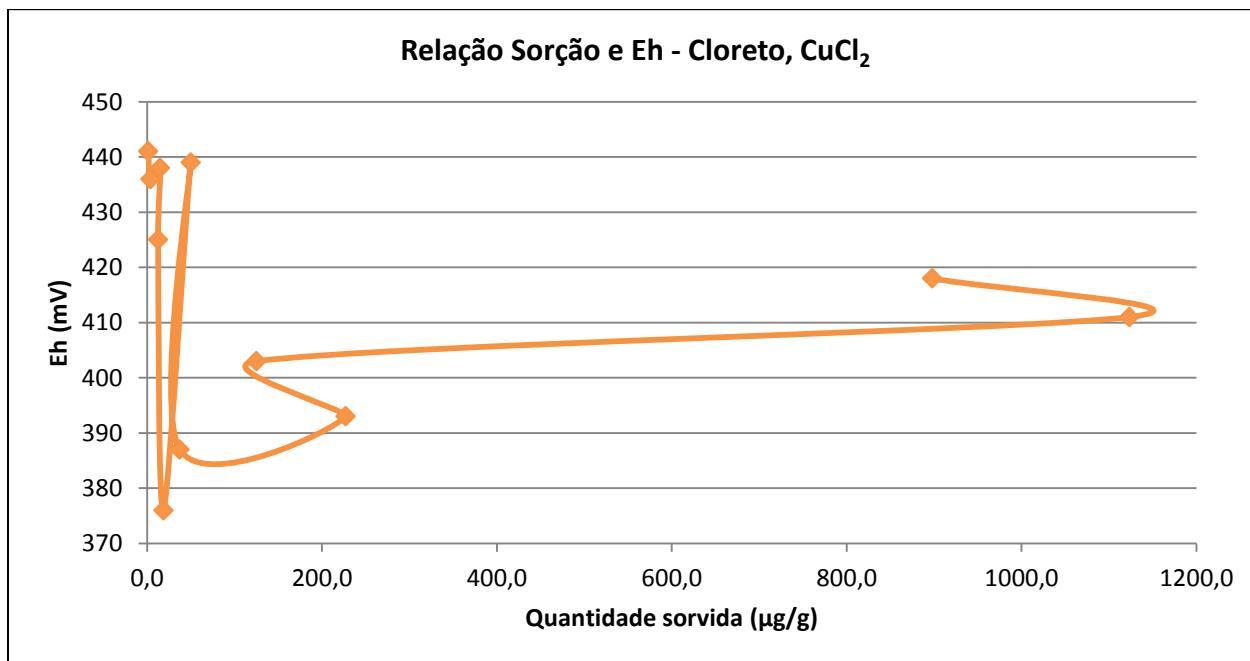


Figura 41: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e Eh

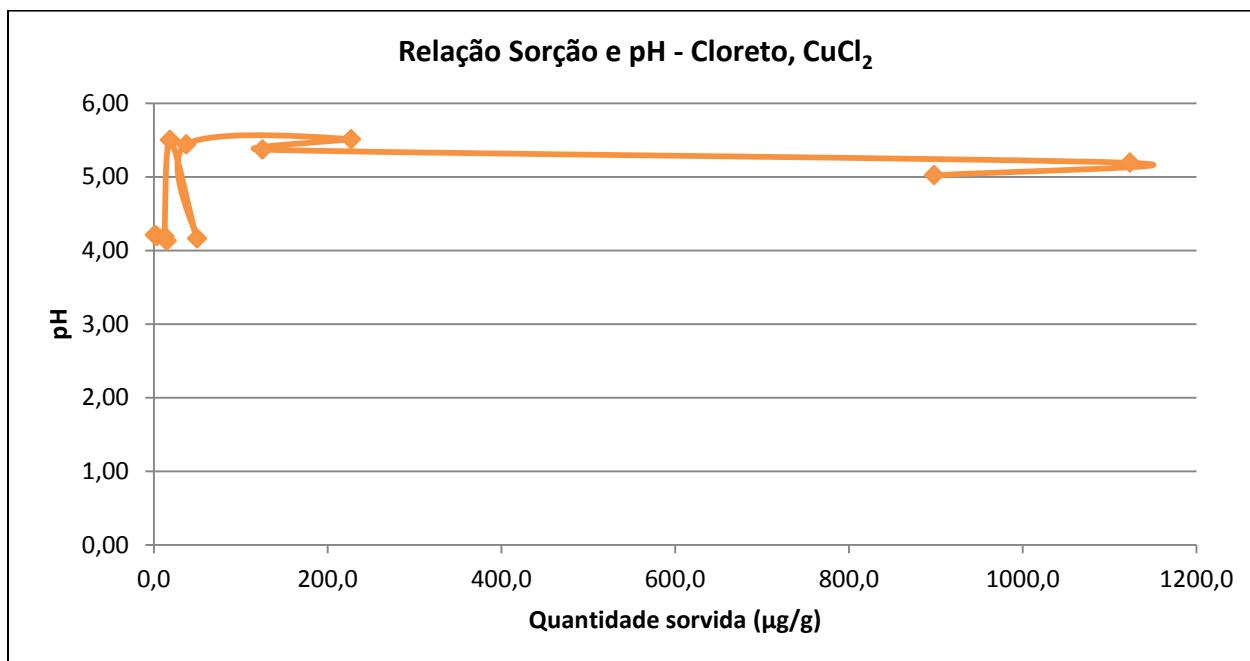


Figura 42: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e pH

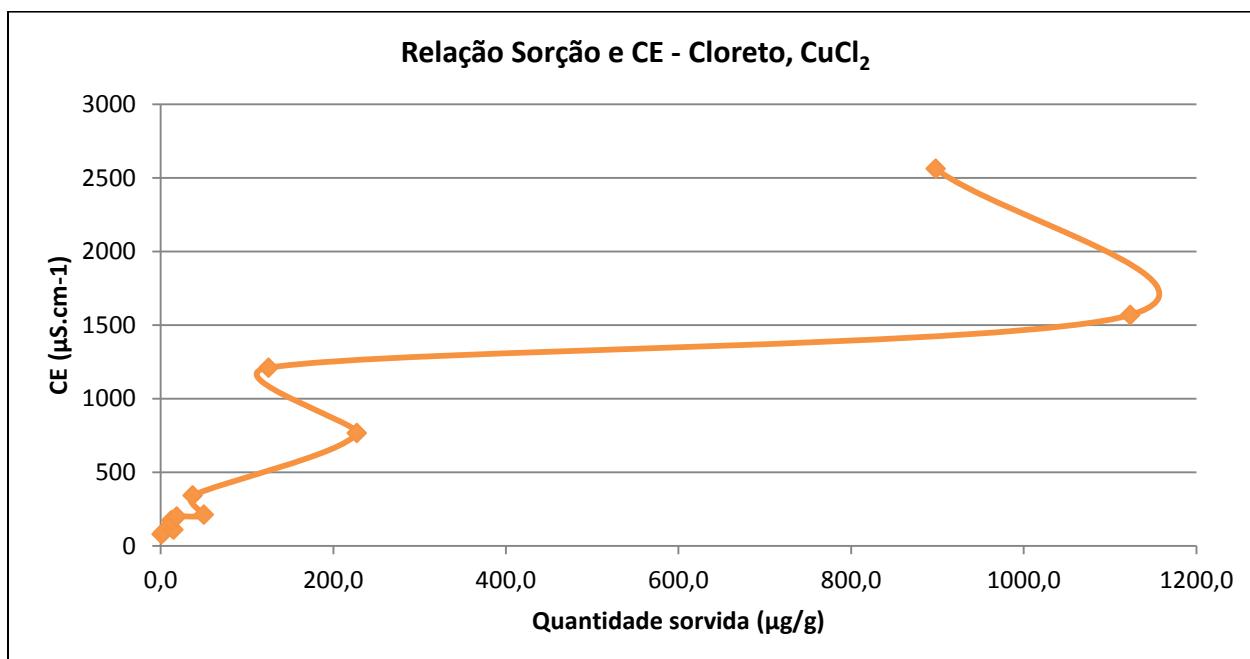


Figura 43: Relação entre quantidade sorvida de Cloreto (Cloreto de Cobre) e Condutividade Elétrica

A partir dos gráficos que relacionam as quantidades sorvidas e as respectivas variáveis físico-químicas referentes a cada concentração preparada, podem-se fazer algumas observações.

Em relação ao Cu^{++} do Nitrato de Cobre, não houve comportamento definido para o gráfico de sorção e pH. Para as primeiras quantidades sorvidas, o pH tendeu a aumentar, mas voltou a diminuir quando a sorção atingiu cerca de 118 $\mu\text{g/g}$, e logo em seguida a quantidade sorvida baixou para em torno de 110 $\mu\text{g/g}$, diminuindo também o pH. O pH, no entanto, aumentou para as maiores quantidades sorvidas, permanecendo na faixa de 5,35. Para o gráfico de sorção e Eh, também não foi possível estabelecer relação entre elas, já que os valores aumentaram e diminuíram sem apresentar alguma tendência. Tal situação de impossibilidade de estabelecimento de tendência para as variações de pH e Eh em relação às quantidades sorvidas de íons pode ter sido ocasionada por interferência das condições ambientais ou instabilidade da solução preparada (resultado da diluição e acidificação).

Todavia, a condutividade elétrica aumentou conforme o aumento teórico da sorção do Cu^{++} do Nitrato de Cobre (diga-se “teórico”, pois nem sempre a quantidade sorvida aumentou conforme o aumento da concentração da solução preparada), pois havia maior quantidade de íons nas soluções preparadas de maior concentração, o que explica a maior condutividade elétrica do meio.

Para o NO_3^- do Nitrato de Cobre, analogamente ao Cu^{++} , também não houve comportamento definido para o gráfico de sorção e pH. Para o gráfico de sorção e Eh, também não foi possível estabelecer relação entre elas, já que os valores aumentaram e diminuíram sem apresentar alguma tendência. Tal situação de impossibilidade de estabelecimento de tendência para as variações de pH e Eh em relação às quantidades sorvidas de íons também pode ter sido ocasionada por interferência das condições ambientais ou instabilidade da solução preparada (resultado da diluição e acidificação).

Analogamente ao Cu^{++} , para o gráfico de condutividade elétrica do NO_3^- , houve aumento conforme o aumento teórico da sorção do NO_3^- do Nitrato de Cobre (diga-se “teórico”, pois aqui também nem sempre a quantidade sorvida aumentou conforme o aumento da concentração da solução preparada), pois a quantidade de íons em solução era maior, conforme aumentava a concentração iônica preparada, o que provoca aumento na condutividade elétrica.

A respeito do Cu^{++} do Cloreto de Cobre, não houve comportamento definido para o gráfico de sorção e pH. Para as primeiras quantidades sorvidas, o pH tendeu a diminuir, mas voltou a aumentar quando a sorção atingiu cerca de 116 $\mu\text{g/g}$ e em seguida 154 $\mu\text{g/g}$, e logo

em seguida a quantidade sorvida baixou para em torno de 104 μ g/g, diminuindo também o pH. O pH foi diminuindo para as três maiores quantidades sorvidas, permanecendo na média de 5,24. Para o gráfico de sorção e Eh, também não foi possível estabelecer relação entre elas, já que os valores aumentaram e diminuíram sem apresentar alguma tendência. A impossibilidade de estabelecimento de tendência para as variações de pH e Eh em relação às quantidades sorvidas de íons também pode ter sido ocasionada por interferência das condições ambientais ou instabilidade da solução preparada (resultado da diluição e acidificação).

Todavia, a condutividade elétrica aumentou conforme o aumento teórico da sorção do Cu⁺⁺ do Cloreto de Cobre (diga-se “teórico”, pois aqui também nem sempre a quantidade sorvida aumentou conforme o aumento da concentração da solução preparada), pois conforme aumenta a concentração da solução preparada, maior a quantidade de íons em solução, o que ocasiona maior condutividade elétrica do meio.

Para o Cl⁻ do Cloreto de Cobre, também não foi possível estabelecer relação entre quantidades sorvidas e pH e Eh. Apenas para a CE, houve também aumento conforme o aumento teórico da sorção do Cl⁻ do Cloreto de Cobre (diga-se “teórico”, pois aqui também nem sempre a quantidade sorvida aumentou conforme o aumento da concentração da solução preparada), pelos mesmos motivos explicitados para os demais íons.

7 CONCLUSÕES

Foi possível observar os diferentes níveis de sorção dos íons das substâncias avaliadas, sendo que o Nitrato e o Cloreto de Cobre apresentaram comportamento semelhante quanto às variações das propriedades físicas pH, Eh e Condutividade Elétrica, conforme mostraram as tabelas e gráficos.

Também foi possível verificar que as isotermas que apresentaram maior concordância com os dados experimentais de sorção foram as dos modelos de Freundlich e Langmuir I. O modelo de Langmuir II apresentou aderência apenas às baixas quantidades de íons sorvidas, mostrando pouca aderência aos valores de sorção mais altos.

Pôde-se verificar que os modelos que melhor se adaptaram ao conjunto de dados de sorção não necessariamente foram aqueles cujos coeficientes de correlação (R^2) foram maiores, mas sim foram aqueles cujos resultados de sorção se aproximaram mais do valor da sorção medida (S_{medida}), obtida em laboratório. Para o Nitrato de Cobre, o modelo cuja sorção aproximou-se mais do valor da sorção medida foi o de Freundlich e Langmuir I, assim como para o Cloreto de Cobre.

É importante ressaltar que os modelos apresentam limitações e que, quando os valores da sorção obtida em laboratório e da sorção-modelo são comparados, muitas vezes, há significante diferença, como por exemplo, os modelos de Langmuir II para as sorções aniônicas de ambas as substâncias para as três maiores concentrações apresentam valores negativos, o que representa distorção em relação à realidade. Tal fato pode ter sido originado na fase das análises físico-químicas, na preparação das soluções ou no ato das leituras dos equipamentos, gerando valores não reais, o que posteriormente pode ter comprometido a eficiência dos modelos de sorção.

Em relação à sorção do cobre obtida em laboratório para as diferentes substâncias estudadas, pode-se observar que permaneceu dentro da faixa de 0 a 500 $\mu\text{g/g}$, tanto para o Nitrato quanto para o Cloreto de Cobre (II), com exceção das amostras de maiores concentrações de Cloreto de Cobre (II) e da maior concentração de Nitrato de Cobre (II). O Nitrato de Cobre (II) apresentou valores mais baixos de sorção em relação ao Cloreto de Cobre (II).

Sobre os valores de sorção aniônica, verificou-se que a sorção do cloreto e do nitrato situaram-se na faixa de 0 a cerca de 250 $\mu\text{g/g}$, tendo sido o ânion cloreto o que apresentou nível de sorção mais alto, na ordem de 1200 $\mu\text{g/g}$, conforme resultados experimentais.

É importante frisar que esse tipo de ensaio deve ser realizado com atenção e ter seus resultados cuidadosamente analisados, pois, como apresentado no presente trabalho, alguns modelos podem ter seus resultados mascarados por valores mais altos de sorção, dando a falsa impressão de concordância com os resultados experimentais quando na verdade deve-se avaliar seus resultados criteriosamente e com ponderação.

Algumas dificuldades podem ser citadas sobre a metodologia utilizada nesta pesquisa, como as diluições das substâncias, a partir de solução-base preparada, foi uma das maiores dificuldades encontradas. Além da diluição, na fase de análises físico-químicas, dependendo do limite de detecção do equipamento, tinha-se que diluir as amostras, ou seja, o acúmulo de erros de diluição também ocorreu, o que representou outra dificuldade da metodologia.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. *John Wiley & Sons, Inc.* Nova York, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA. *Geologia de Engenharia*. São Paulo, 1998.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. *W. H. Freeman & Co.* Nova York, 1999.

BORGHETTI, N.R.B.; BORGHETTI, J.R.; ROSA FILHO, E.F. *Aquífero Guarani. A verdadeira integração dos países do Mercosul*. Fundação Roberto Marinho. Curitiba, 2004.

BRAGA, B.; HESPAÑOL, I.; CONEJO, J.G. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*. Prentice Hall, 2^a edição. São Paulo, 2005.

CEDERSTROM, D.J. *Água Subterrânea, uma introdução*. Centro de Publicações Técnicas da Aliança. Rio de Janeiro, 1964.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2004-2006*. Série Relatórios / Secretaria de Estado do Meio Ambiente. São Paulo, 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. *Ficha de informação toxicológica- Cobre*. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>>. Acesso: 30/04/2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2008). Resolução Conama número 396. Disponível em <www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso: 07/07/2012.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Tensiômetros para Manejo da Irrigação em Hortalícias*. Disponível em: <<http://www.cnph.embrapa.br/public/folders/tensiometro.html>>. Acesso: 02/05/2012.

ESTADO DE SÃO PAULO. Lei N. 997, de 31 de Maio de 1976. *Dispõe sobre o Controle da Poluição do Meio Ambiente.*

FAGUNDES, J.R.T. *Estudo integrado das características geológico-geotécnicas com vista à avaliação de recarga de aquífero: região de São Carlos-SP.* 2010. 397 p. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FAGUNDES, J.R.T.; ZUQUETTE, L.V. *Parametrização da Sorção através de Ensaios de Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados da Formação Botucatu na Região de São Carlos.* Artigo de Qualificação de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008.

FAGUNDES, J.R.T.; ZUQUETTE, L.V. Sorption behavior of the sandy residual unconsolidated materials from the sandstones of the Botucatu Formation, the main aquifer of Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 62, p. 831-845, 2010.

FERNANDES, A.J.; PERROTTA, M.M.; SALVADOR, E.D.; AZEVEDO, S.G.; FILHO, A.G.; PAULON, N. *Potencial dos aquíferos fraturados do estado de São Paulo: condicionantes geológicos.* Revista Águas Subterrâneas, v. 21, p. 65-84, 2007.

GESICKI, A.L.D. *Evolução diagenética das formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no Estado de São Paulo.* 2007. 175 p. Dissertação (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GILES, C.H.; SMITH, D.Y.; HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the solute Adsorption Isotherm – I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47. 1974.

HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Science Society of America Journal*, v. 47, p. 47-51, 1983.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v. 99, p. 225-243. 2001.

HINZ, C.; GASTON, L.A.; SELIM, H.M. Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. *Water Resources Research*, v. 30, p. 3013-3021, 1994.

HOOG, D. S.; MCLAREN, R. G.; SWIFT, R. S. Desorption of Copper from Some New Zealand Soils. *Soil Science Society American Journal*, v.57, n.2, p.361-366, 1993.

IRITANI, M.A.; EZAKI, S. *As águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. Cadernos de Educação Ambiental. Instituto Geológico, Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*; escala 1:500.000, v1 (texto) e v2 (mapa). Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. 1981.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton, 1992.

LEITE, A.L. *Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. 2001. 274 p. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M.L.; PEREIRA, S.Y.; MARCHI, M.R.R. *Contaminação de Águas Subterrâneas por pesticidas: Avaliação preliminar*. Química Nova, v. 30, p. 688-694. 2007.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. *Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.20, p.379-386, 1996.

MCBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. Nova York, 1994.

MESQUITA, M.G.B.F.; MORAES; S.O. *A dependência entre a condutividade hidráulica saturada e atributos físicos do solo*. Ciência Rural, v. 34, p. 963-969. 2004.

RAIJ, B. van. *A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos*. Bragantia, v. 28. Campinas, 1969.

ROY, W.R.; KRAPAC, I.G.; CHOU, S.F.J.; GRIFFIN, R.E. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical Resource Document. EPA/530/SW-87/006-F. 1992.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. *Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos*. Química Nova, v. 24, p. 324-330, 2001.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. *Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano*. Química Nova, v. 15. 1992.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), Universidade Federal de Minas Gerais, v.1. Belo Horizonte, 2005.

ZUQUETTE, L.V.; SILVA, E.M.Jr.; GARCIA, A. *Aspectos de Sorção para os Materiais Inconsolidados da Região de São Carlos (SP), Brasil*. Revista da Escola de Minas, v. 61, p. 219-230. Ouro Preto, 2008.