

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

HUGO ANDRÉ SOARES DE ARAÚJO

**Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado
transportado da região do Vale do Ribeira (SP)**

São Carlos
2015

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

**Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado
transportado da região do Vale do Ribeira (SP)**

Aluno: Hugo André Soares de Araújo

Orientadora: Prof^a. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva

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

São Carlos, SP
2015

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.

Ae André Soares de Araújo, Hugo
 Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material
 inconsolidado transportado da região do Vale do Ribeira
 (SP) / Hugo André Soares de Araújo; orientadora Profa.
 Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues;
 coorientador Prof. Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da
 Silva. São Carlos, 2015.

 Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
 Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
 São Paulo, 2015.

 1. Ensaios de Equilíbrio em Lote. 2. Barreiras
 Selantes . 3. Adsorção. 4. Chumbo. 5. Zinco. 6. Cádmio
 . 7. Isotermas de Adsorção. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Hugo André Soares de Araújo**

Data da Defesa: 05/11/2015

Comissão Julgadora:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Osni José Pejon

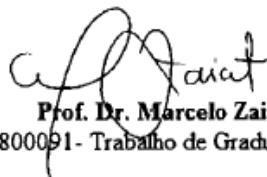
Denise Balestrero Menezes

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado


Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

*“Talvez não tenha conseguido
fazer o melhor, mas lutei para que o melhor
fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas
Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela minha existência e por me guiar em mais este caminho em minha vida.

Agradeço imensamente à minha orientadora Profª. Drª. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por seu apoio e sua orientação, e também por possibilitar o meu amadurecimento acadêmico e o envolvimento com a pesquisa a partir de um olhar crítico. Além disso, agradeço especialmente pela paciência e atenção durante a orientação.

Ao meu co-orientador Profª Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, pela ótima recepção, apoio e atenção durante minha estadia na Universidade de Aveiro para desenvolvimento de parte do presente estudo.

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos auxílios referentes à concessão da bolsa de iniciação científica (Processo 2014/02708-3) e da bolsa de estágio de pesquisa no exterior (Processo 2014/2014/24086-4).

Agradecimentos especiais aos meus pais, João Izair de Araújo e Marta Soares de Araújo, por todo o apoio e carinho, compreensão, incentivo e amizade em todos os momentos de minha vida, e em particular, em mais essa meta cumprida, pois sem eles não teria sido possível concretizá-la.

Ao meu irmão Ivan Soares de Araújo, pelo seu exemplo, seus conselhos, sua amizade e seu incentivo ao longo de minha vida, e em especial, na graduação.

À toda família Soares Araújo, pelo acolhimento e apoio durante minha vida e especialmente, na graduação.

Aos meus amigos: Leonardo, Murilo, Rafael e Rodolfo pelos momentos compartilhados ao longo de minha vida e pela amizade.

A Rodolfo Melo Santos pela sua amizade, por incentivar minhas decisões e acreditar em mim.

Agradecimentos aos amigos da graduação, em especial, a sala da 011 da Engenharia Ambiental, e à Diego e João, pela amizade, incentivo e apoio.

À Ana Claudia Dias, Carla Patinha, Denise Terroso e a Nuno Santos pelo acolhimento na Universidade de Aveiro em Portugal, pelo apoio, incentivo e atenção no desenvolvimento de parte da pesquisa.

Ao Sr. Antônio, técnico do laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC/USP, pela supervisão e ensinamentos na parte experimental da pesquisa.

Ao Júlio do Laboratório de Hidráulica e Saneamento do Departamento de Hidráulica da EESC-USP pelo auxílio das análises de absorção atômica.

RESUMO

ARAÚJO, H. A. S. **Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado transportado da região do Vale do Ribeira (SP).** 81 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

O Vale do Ribeira apresenta problemas de contaminação ambiental produzidos pela deposição inadequada de resíduos de mineração, nos quais se constata a presença de metais potencialmente tóxicos. Os impactos causados pela atividade mineradora deram origem a diversos estudos com o objetivo de entender o transporte de contaminantes no solo e a respectiva retenção dos mesmos. Assim, alternativas para atenuação dos contaminantes, notadamente as barreiras selantes, como os solos naturais, solos naturais compactados e os geossintéticos (GLC - *Geosynthetic Clay Liner*) são discutidas em muitas pesquisas realizadas na área de geotecnica ambiental. Neste contexto, a presente pesquisa visa a caracterização de um material inconsolidado transportado, coletado na região do Vale do Ribeira (Brasil), município de Eldorado Paulista (SP), a partir de ensaios de pH, condutividade elétrica (CE), capacidade de troca catiónica (CTC), teor de matéria orgânica (MO) e difratometria de Raios-X (DRX), a fim de avaliar a sua adequação como barreira selante. Além disso, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) com o mesmo material inconsolidado, visando avaliar os potenciais de adsorção para o cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Tendo em consideração os resultados obtidos nos ensaios de caracterizações, pode-se dizer que o material inconsolidado transportado apresenta caráter ácido ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 4,0$) e predominância de cargas negativas ($\Delta\text{pH} = -0,71$). Ainda nos ensaios dos parâmetros físico-químicos, a condutividade elétrica ($25,8 \mu\text{S}/\text{cm}$) obtida, demonstra a baixa concentração de íons em solução. Além disso, a baixa CTC obtida ($9,22 \text{ meq}/100\text{g}$) indica a presença da caulinita, o que foi confirmado pelo ensaio de DRX que também identificou a presença de quartzo, goetita e muscovita. O teor de matéria orgânica encontrado (4,20%), indicou a baixa concentração de compostos orgânicos. Os ensaios de equilíbrio em lote mostraram a boa capacidade de retenção dos metais pelo material inconsolidado transportado para baixas concentrações, notadamente do chumbo (Pb), no qual verificou-se os maiores valores de porcentagem de soluto adsorvido (A%). Com o aumento das concentrações dos metais, o material inconsolidado transportado apresentou menor afinidade pelos mesmos, indicando saturação dos sítios de ligação em presença de altas concentrações desses elementos. Os modelos matemáticos mais adequados para ajuste aos dados do ensaio de equilíbrio em lote foram os de Freundlich para o Pb e o Linear para os metais Cd e Zn. O material analisado, de acordo com seu potencial de adsorção, e, pelas caracterizações geológicas-geotécnicas realizadas na presente pesquisa e em estudos anteriores, apresenta-se de certo modo adequado para utilização como barreira selante, porém, como alguns de seus parâmetros não atenderam as especificações e a adsorção foi diferente entre os metais, não é possível definir a adequabilidade desse material para uso como barreira selante de maneira isolada.

Palavras-Chave: barreiras selantes, caracterizações geológicas, ensaio de equilíbrio em lote, adsorção, chumbo, zinco, cádmio.

ABSTRACT

ARAÚJO, H. A. S. **Adsorption study of Pb, Zn and Cd by unconsolidated transported material from the Ribeira Valley region.** 81 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The Ribeira Valley presents environmental pollution problems caused by the inadequate disposal of mining waste, which reveals the presence of potentially toxic metals. The impacts caused by mining activity have led to several studies with the goal of understanding the transport of contaminants in the soil and their retention. Thus, alternatives to contaminant attenuation, especially the sealant barriers, such as natural soil, compacted natural soils and geosynthetics (GLC - Geosynthetic Clay Liner) are discussed in many researches in the environmental geotechnics area. In this context, the present research aims the characterization of unconsolidated transported material, collected in the Ribeira Valley region (Brazil), municipality of Eldorado Paulista (SP), from pH tests, electrical conductivity (EC), exchange capacity cation (CEC), organic matter (OM) and X-ray diffraction (XRD) in order to evaluate its suitability as a sealant barrier. Furthermore, batch equilibrium tests were performed with the same unconsolidated material, seeking to evaluate the adsorption potential of cadmium (Cd), lead (Pb) and zinc (Zn). Taking into account the results obtained in the characterization tests, it can be said that the unconsolidated transported material has an acid character ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 4,0$) and a predominance of negative charges ($\Delta\text{pH} = -0,71$). Still in the testing of physical and chemical parameters, electrical conductivity (25,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$) obtained, demonstrates the low concentration of ions in solution. Besides that, the low CEC obtained (9,22 meq/100g) indicates the presence of kaolinite, which was confirmed by XRD assay also identified the presence of quartz, muscovite and goethite. The organic matter content (4,20%) obtained, indicated the low concentration of organic compounds. The batch equilibrium tests showed good retention of these metals by unconsolidated transported material to low concentrations, especially of lead (Pb), in which there was the highest values of percentage of solute adsorbed (A%). With increasing concentrations of metals, unconsolidated transported material showed a lower affinity for the same, indicating saturation of binding sites in the presence of high concentrations of these elements. The most appropriate mathematical models for adjustment to the batch test data were Freundlich for Pb and Linear for Cd and Zn. According to the adsorption potential of the material analyzed and the geological and geotechnical characterization performed in this research and in previous studies, it is presented in some appropriate manner for use as a sealant barrier. However, as some of its parameters did not meet specifications and adsorption was different among the metals. Then, it is not possible to define the suitability of this material for use isolated as a sealant barrier.

Keywords: liner, geological characterizations, batch equilibrium test, adsorption, lead, zinc, cadmium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mapa de localização e vias de acesso da área de estudo (modificado do Departamento de Estrada de Rodagem – DER (2012); Rodriguez, 2013).....	25
Figura 2 -Mapa pedológico do Vale Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Dalmas, 2008).....	28
Figura 3 - Procedimentos gerais do ensaio de equilíbrio em lote (modificado de Yong, 2001).	34
Figura 4 – Modelos de isotermas (Laespinga, 2008).	35
Figura 5- Localização do ponto de amostragem do material inconsolidado (Rodriguez, 2013; Silva, 2013).....	39
Figura 6 - Da esquerda para a direita: A) Bandejas com amostras de solo; B) Estufa com as bandejas; e C) Secagem das amostras em estufa.....	39
Figura 7 - Destorramento da amostra de material inconsolidado.....	40
Figura 8 - Destorramento do material inconsolidado.....	40
Figura 9 - Da esquerda para a direita: A) Sal cloreto de potássio; B) Sal cloreto de cálcio; C) pHmetro Hanna modelo HI9025; D) Agitador orbital modelo Reax 2®; E) Medição do pH das amostras.....	41
Figura 10 - Da esquerda para a direita: A) Mistura de água destilada e material inconsolidado; B) Condutivímetro Hanna HI 9033; C) Medição da condutividade elétrica das amostras.....	42
Figura 11 - Da esquerda para a direita: A) Controle de pH da solução trietanolamina; B) Centrifugação das amostras após saturação com cloreto de bário; C) Titulação do extrato com EDTA; D) Coloração azul clara final após titulação.	43
Figura 12 - Medição da amostra de material inconsolidado para ensaio de matéria orgânica.	44
Figura 13 - Sal de Nitrato de Cádmio da VETEC®.	46
Figura 14 - Preparação das solução-mãe utilizada no ensaio de equilíbrio em lote. A) Medição da massa do sal; B). Dissolução do sal em água destilada; C) Diluição da solução em 1L (extraído de Silva, 2013).....	46
Figura 15 - Soluções intermédias preparadas a partir da solução-mãe.....	47
Figura 16 - Medição da massa de material inconsolidado.	47
Figura 17 - Preparo da amostra solo-solução.	48
Figura 18 - Mesa agitadora empregada para agitação dos extratos solo/solução.	48
Figura 19 - Da esquerda para a direita: A) pHmetro Digimed DH 21 (medidas de pH); B) pHmetro Micronal B376 (medidas de Eh) e C) Condutivímetro Analyser 650.	49
Figura 20 - Centrífuga tubos QUIMIS para separação das fases (extraído de Silva, 2013).	49
Figura 21 - Filtração do extrato solo/solução com metal cádmio.....	50
Figura 22 - Sais de chumbo e zinco utilizados na preparação das soluções contaminantes. A) Nitrato de Chumbo II VWR® ; B) Nitrato de Zinco Alfa Aesar®.....	50
Figura 23 - Preparação das soluções-mães utilizadas nos ensaios de equilíbrio em lote. A) Medições das massas dos sais (A1 – Chumbo, A2 – Zinco); B) Dissolução do sal em água destilada; C) Diluição das soluções.	51
Figura 24 - Da esquerda para a direita: A) Amostra de material inconsolidado e frascos; B) Medição da massa de material inconsolidado utilizando balança analítica; C) Frascos com amostras de material inconsolidado.....	51
Figura 25 - Da esquerda para a direita: A) Preparo da amostra Solo-Solução; B) Amostra Solo-Solução.....	52

Figura 26 - Agitador Orbital de rotação empregado para agitação dos extratos solo-solução.....	52
Figura 27 - Da esquerda para a direita: A) pHmetro HANNA HI9025 (medidas de pH); B) Condutivímetro HANNA HI9033.....	52
Figura 28 - Da esquerda para direita: A) Centrífuga Megafuge 1.0 empregada para separação das fases dos extratos solo-solução; B) Tubos de centrífuga com amostras solo-solução no interior da centrífuga.....	53
Figura 29 - Da esquerda para a direita, A) Filtros 595 com 125 mm de diâmetro; B) Filtração das amostras solo-solução.....	53
Figura 30 - Armazenamento das amostras filtradas em tubos de centrífuga para análise posterior.....	53
Figura 31 - Diluição das amostras para medição da concentração de Pb/Zn por Absorção Atômica.....	54
Figura 32 - Da esquerda para a direita, A) Espectrofotômetro de absorção atômica Avanta Σ utilizado para análise das concentrações dos metais; B) Análise das concentrações de Pb/Zn nas amostras diluídas, por absorção atômica.	54
Figura 33 - Difratograma do material inconsolidado transportado.....	59
Figura 34 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.	61
Figura 35 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Pb - material inconsolidado transportado.....	61
Figura 36 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Zn - material inconsolidado transportado.	62
Figura 37 - Gráfico da variação de Eh para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.....	62
Figura 38 – Diagrama de Estabilização do metal cádmio. Extraído de Tekeno (2005).	63
Figura 39 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.	63
Figura 40 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Pb – material inconsolidado transportado.....	64
Figura 41 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Zn – material inconsolidado.	64
Figura 42 - Concentração adsorvida pelo material inconsolidado transportado para o Cd, Pb e Zn.....	66
Figura 43 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Cd.....	66
Figura 44 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Pb.	67
Figura 45 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Zn.	67
Figura 46 - Isotermas linear de adsorção para Cd, Pb, Zn.	69
Figura 47 - Linearizações das isotermas lineares para as soluções de Cd, Pb e Zn.	69
Figura 48 - Isotermas de adsorção modelo de Freundlich para Cd, Pb e Zn.....	70
Figura 49 - Linearizações das isotermas de Freundlich para as soluções de Cd, Pb e Zn.	71
Figura 50 - Isotermas de adsorção modelo de Langmuir I para Cd, Pb e Zn.	71
Figura 51 - Linearizações das Isotermas de Langmuir I para as soluções de Cd, Pb e Zn.	72
Figura 52 - Isotermas de adsorção modelo de Langmuir II para Cd, Pb e Zn.	73
Figura 53 - Linearizações das Isotermas de Langmuir II para as soluções dos três metais.	73

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos obtidos no material inconsolidado transportado.....	56
Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica do material inconsolidado transportado.....	57
Tabela 3 - Resultados do ensaio de teor de matéria orgânica por loss-on-ignition.....	58
Tabela 4 - Resultados dos parâmetros físico-químicos antes e depois da agitação para os três metais no ensaio de equilíbrio em lote com material inconsolidado transportado.....	60
Tabela 5 - Resultados gerais obtidos no ensaio de equilíbrio em lote utilizando a solução dos três metais e o material inconsolidado transportado.....	65
Tabela 6 - Resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas referente aos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote (adsorção de Cd, Pb e Zn).	74
Quadro 1 - Síntese dos resultados obtidos para o material inconsolidado transportado (Rodríguez, 2013; Silva, 2013). .	55
Quadro 2 - Faixa usual de CTC para alguns argilominerais (extraído de Santos, 1989).....	58

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo da Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido.....	34
Equação 2 - Representação matemática do modelo de Isoterma Linear.....	35
Equação 3 - Representação matemática do modelo de Isoterma de Freundlich.	35
Equação 4 - Regressão da equação do modelo de Freundlich.	36
Equação 5 - Representação matemática do modelo de Langmuir.	36
Equação 6 - Linearização de Langmuir I	36
Equação 7 - Linearização de Langmuir II.....	36
Equação 8 – Cálculo da capacidade de troca catiônica em meq/100g	42

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A%	Porcentagem de soluto adsorvido
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials - Sociedade Americana para Ensaios e Materiais
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
b	Capacidade máxima de adsorção
BET	<i>Batch Equilibrium Test</i> - Ensaio de Equilíbrio em Lote
Ca	Cálcio
CBA	Companhia Brasileira de Alumínio
CCL	Compacted Clay Liner
Cd	Cádmio
Ceq	Concentração do metal na solução no equilíbrio
CE	Condutividade elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
C _o	Concentração inicial da solução
Co	Cobalto
C _t	Concentração inicial teórica da solução
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difratometria de Raios X
Eh	Potencial de oxi-redução
EPA	Environmental Protection Agency
F _d	Fator de diluição
FRX	Fluorescência de Raios-X
FUNDESPA	Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas
IP	Índice de plasticidade
ISO	International Organization for Standardization
K _D	Coeficiente de distribuição do modelo Linear

K_F	Coeficiente de adsorção de Freundlich
LL	Limite de Liquidez
LOI	<i>Loss-on-ignition</i> – Perda por combustão
LP	Limite de Plasticidade
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura com energy dispersive spectroscopy
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i> – Instituto de Tecnologia de Massachusetts
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
N	Coeficiente exponencial de Freundlich
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
R^2	Coeficiente de determinação
S	Quantidade de metal adsorvido
SBCS	Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
SE	Superfície específica
Sm	Quantidade máxima sorvida no modelo de Langmuir
Sr	Estrôncio
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
Zn	Zinco

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	24
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
4.1. Barreiras Selantes.....	29
4.2. Solos Argilosos	30
4.3. Transporte de Contaminantes	31
4.3.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote	32
4.3.2 Isotermas de Adsorção	34
4.4. Metais Potencialmente Tóxicos.....	37
5. MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1. Caracterização do Material Inconsolidado Transportado.....	40
5.1.1. Ensaio de determinação do valor de pH.....	40
5.1.2. Ensaio de determinação do valor de condutividade elétrica (CE)	41
5.1.3. Ensaio de capacidade de troca de catiônica (CTC)	42
5.1.4. Ensaio para determinação do teor de matéria orgânica (MO).....	44
5.1.5. Ensaio de difratometria de raio-X (DRX)	44
5.2. Ensaios de equilíbrio em lote	45
5.2.1 Ensaio de equilíbrio em lote com Cd – EESC/USP (Brasil).....	45
5.2.2 Ensaio de equilíbrio em lote com Pb e Zn – Universidade de Aveiro (Portugal).....	50
6. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCONSOLIDADO TRANSPORTADO	54
6.1. Revisão dos Trabalhos Anteriores.....	54

6.2. Resultados obtidos no presente estudo.....	56
6.2.1 – Caracterizações do material inconsolidado transportado.....	56
6.2.1.1 - Parâmetros físico-químicos.....	56
6.2.1.2 - Capacidade de troca catiônica (CTC).....	57
6.2.1.3 - Teor de matéria orgânica (MO)	58
6.2.1.4 - Difratometria de Raio X	59
6.6.2. – Ensaio de equilíbrio em lote.....	60
7. CONCLUSÕES.....	77
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

Por meio do advento das modificações no modo produtivo decorrentes do avanço tecnológico, intensificado a partir da Revolução Industrial no século XIX, houve o aumento e a concentração populacional nas cidades, e também uma mudança cultural, estimulando um maior consumo por parte da sociedade. Segundo Almeida e Rigolin (2003), após a Revolução Industrial e Tecnológica, o homem não é mais submisso ao meio natural; ao contrário, exerce sobre ele domínio e exploração.

Concomitantemente a expansão urbana, ocorreu um aumento da demanda por recursos naturais e também intensificação da poluição ambiental, advinda principalmente pela geração e disposição inadequada de resíduos.

O acúmulo de resíduos oriundos das ações antrópicas tem sido um dos principais problemas ambientais discutidos no século XXI. Aqueles considerados não reutilizáveis eram chamados, até passado recente, de lixo, porém recentemente passou a ser denominado de resíduo sólido e foi definido como “todos os resíduos nos estados sólido ou semissólido, que resultam das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição” pela NBR-10.004 – ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

A deposição inadequada dos resíduos de mineração, notadamente de minerais metálicos, pode resultar em diversos impactos ambientais relevantes, como a contaminação produzida por lixiviados, enchentes e assoreamento. O deslocamento dos lixiviados ocorre pelas camadas de solos em ambiente saturado ou não. A migração deste lixiviado através do meio poroso ocorre por mecanismos de transportes associados aos processos físicos, químicos e biológicos (Soares et al., 2008).

Uma área contaminada, segundo a CETESB (2001) pode ser definida resumidamente como sendo “a área ou terreno onde há comprovadamente contaminação, confirmada por análises, que pode determinar danos e/ou riscos aos bens a proteger localizados na própria área ou em seus arredores”. Portanto, a disposição de resíduos sólidos deve ser gerenciada visando minimizar os riscos, tanto para a população como para o meio ambiente.

Os resíduos gerados na atividade de mineração são fontes de contaminação devido à presença de metais potencialmente tóxicos. Geralmente, eles ocasionam problemas ambientais por conta de suas propriedades de persistência no ambiente e acumulação em organismos, causando graves danos na fauna e flora decorrentes de processos como da biomagnificação. No Vale do Ribeira, houve significativa atividade mineira, notadamente de chumbo (Pb), atividade essa impulsionada pelo grande potencial da região já que apresenta uma grande diversidade geológica. Apesar de encerrada uma grande parte da atividade de mineração nessa região na década de 90, os efeitos ambientais negativos ainda hoje se fazem presente. Neste caso, a disposição inadequada dos resíduos de mineração foi o fator principal na geração da contaminação de diferentes compartimentos na região do Vale do Ribeira.

Neste contexto, os resíduos devem ser depositados de maneira adequada, visando não causar impactos deletérios ao meio ambiente. A deposição em aterros é o destino mais frequente dos resíduos sólidos e semissólidos em todo o mundo. Os aterros empregados na disposição de resíduos sólidos urbanos são denominados de aterros sanitários e são projetados com a seguinte premissa: confinar ou conter os resíduos, diferindo apenas o grau de segurança necessário e em função das características

dos resíduos. Nesta linha, áreas já contaminadas devem ser recuperadas, procurando-se retirar ou encapsular os poluentes do solo e das águas subterrâneas (Boscov, 2008).

De acordo com Boscov (2008), dentre os problemas geotécnicos relativos à disposição de resíduos, os processos físico-químicos mais estudados são os de adsorção e desadsorção. Portanto, o conhecimento sobre esse mecanismo reveste-se de extrema importância para o melhoramento do projeto de disposição de resíduos, do diagnóstico de contaminação e do projeto de remediação.

O processo de adsorção é altamente complexo pelo fato da heterogeneidade do solo e de suas interações com os organismos vivos, com a atmosfera e com os sistemas aquáticos. Portanto, o conhecimento detalhado da composição da matriz do solo, é um dos principais fatores para compreensão dos mecanismos do processo de adsorção (Melo e Alleoni, 2009).

De acordo com Jesus (2004), a maneira como se dá a migração e retenção de poluentes no solo é influenciado pelas características do próprio solo, do fluido que percola por ele, e do ambiente. O tipo de solo, a mineralogia, a capacidade de troca catiônica (CTC), os cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração do contaminante, a presença de outras substâncias na solução percolante, condições hidrogeológicas, temperatura, pH do meio e potencial de oxi-redução são os principais fatores envolvidos. Nesse contexto, ensaios para avaliação dessas características se tornam indispensáveis para verificação do potencial dos materiais inconsolidados, para utilização como barreira selante.

Ensaios de adsorção têm sido realizados em escala de laboratório por diversos pesquisadores para várias aplicações. Com o aumento das preocupações ambientais, assim como a busca pela resolução de questões relacionadas à contaminação por determinadas substâncias, diversos estudos têm por objetivo encontrar e entender a capacidade de adsorção de metais nos solos. Os principais ensaios para este fim são: ensaio de equilíbrio em lote (“batch test”), de coluna ou dispersão e de difusão (Gabas, 2005).

Visando solucionar o problema de contaminação ambiental produzido na região do Vale do Ribeira por resíduos de mineração, foram realizadas caracterizações geológicas e geotécnicas nos solos da região, tendo como finalidade determinar se os mesmos são adequados para serem empregados como barreiras selantes para a disposição destes resíduos de mineração. Estudos realizados com o material inconsolidado transportado utilizado na presente pesquisa e coletado no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), indicaram que o mesmo foi o mais adequado para ser empregado como barreira selante, principalmente pelas seguintes propriedades: granulometria, teor de matéria orgânica, CTC e limite de plasticidade (LP) (Rodriguez, 2013; Silva 2013).

Assim, como complemento dos estudos anteriormente citados foram realizados ensaios de caracterização de um material inconsolidado transportado e ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) empregando para tanto soluções contaminantes de Cd, Pb e Zn.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi de avaliar a capacidade de adsorção de metais potencialmente tóxicos pelo material inconsolidado transportado, coletado no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), a partir de ensaios de equilíbrio em lote (batch test), empregando para tanto soluções de Pb, Zn e Cd em diferentes concentrações.

Objectivos Específicos:

- a) Caracterizar o material inconsolidado transportado;
- b) Avaliar a capacidade de adsorção do material inconsolidado por metal, identificando as diferenças de afinidade pelo material inconsolidado;
- c) Verificar o uso do material inconsolidado transportado como barreira selante na disposição de resíduos de mineração.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está situada na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, que correspondente a parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos nº 11 (UGRHI 11), localizada na região sudeste do Estado de São Paulo e no nordeste do Estado do Paraná entre as latitudes 24°00'S e 24°45'S e longitudes 47°30'W e 49°30'W, abrangendo, aproximadamente 25.000 km² de extensão (Figueiredo, 2000).

O acesso ao Vale do Ribeira se dá através da rodovia federal BR-116 (Regis Bittencourt) partindo de São Paulo em direção a Curitiba e pelas rodovias estaduais SP-165, SP-222 e SP-250 (Guimarães, 2007). O município de Eldorado Paulista (SP) onde foram coletadas as amostras de materiais inconsolidados para o desenvolvimento da presente pesquisa, localiza-se na latitude 24°31'12" e longitude 48°06'29". O município de Eldorado Paulista pode ser acessado por meio da rodovia SP-193 partindo de Registro (Figura 1). O acesso de Eldorado Paulista até a área de coleta dos materiais inconsolidados, é realizado por estradas de terra entre os municípios de Eldorado Paulista e Sete Barras (Figura 1 – círculo azul).

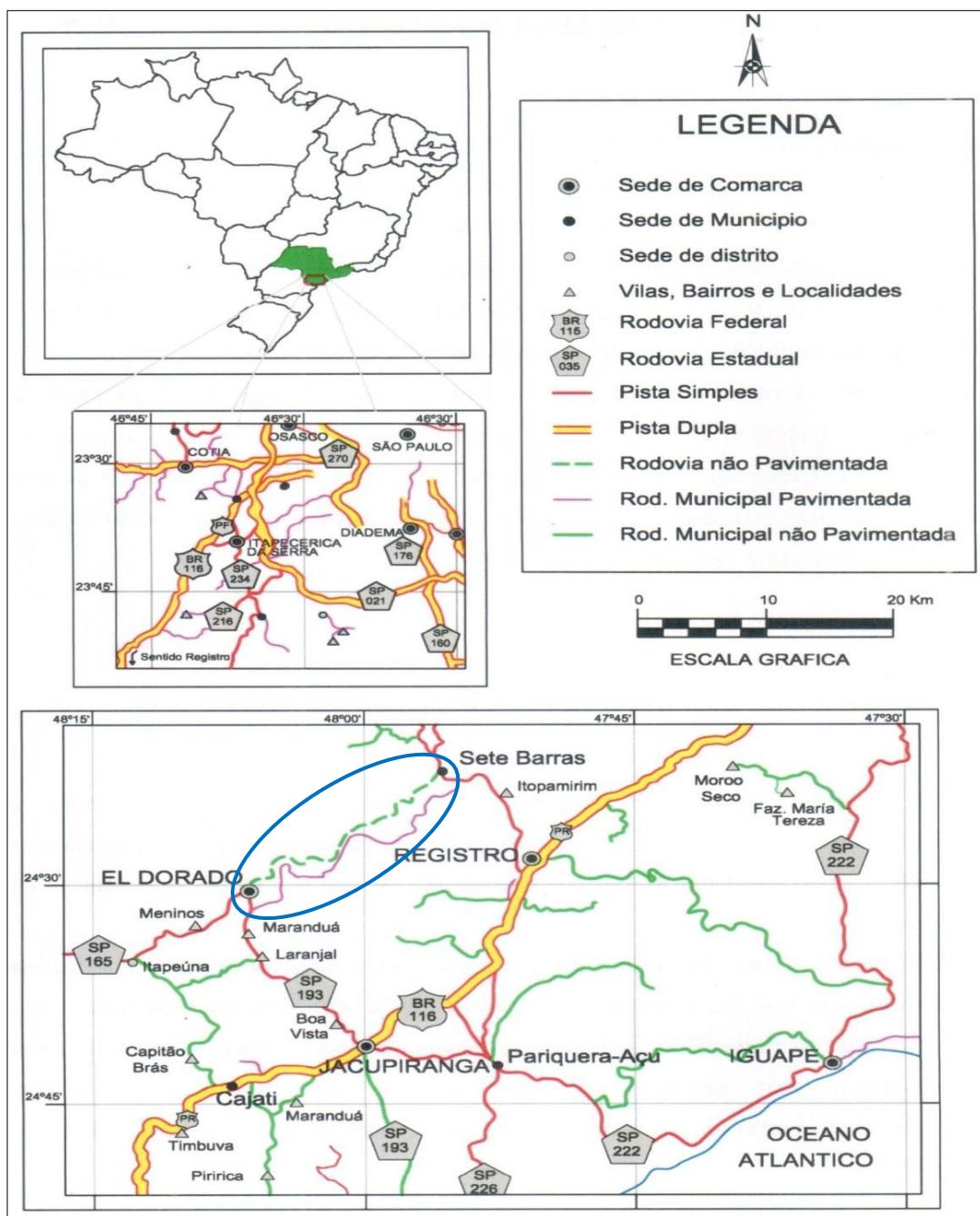


Figura 1- Mapa de localização e vias de acesso da área de estudo (modificado do Departamento de Estrada de Rodagem – DER (2012); Rodriguez, 2013).

Segundo Hasui et al. (1980) apud Figueiredo (2000) o Vale do Ribeira abrange o cinturão móvel conhecido como Faixa de Dobramentos Apiaí, composto pelas rochas metasedimentares e metavulcânicas mesoproterozóicas dos grupos Setuba e Açungui. As rochas se sobrepõem ao embasamento gnássico e migmatítico mais antigo e são intrudidas pelos granitóides sin a pós-tectônicos com idades Neoproterozóico. As províncias a norte e nordeste são limitadas pelas coberturas sedimentares da Bacia do Paraná, e os sedimentos fluviais e costeiros do período Cenozóico distribuem-se na região e no litoral.

A região do Vale do Ribeira é caracterizada, segundo Daitx (1996), pelo grande número de falhas longitudinais subverticais, representando as zonas de cisalhamento que afetam o embasamento e as sequências metasedimentares. Essa dinâmica indica um corredor por volta de 100 km de largura e 1000 km de comprimento, conhecido como Faixa de Dobramento Apiaí – São Roque, definido com estruturação geral NE-SW. Existe uma alternância entre essa estrutura, com conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, além de complexos graníticos (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes), complexos gnáissico-granítico (Apiaí-Mirim) e/ou gnáissico-migmático-granulítico (Cristalino ou Costeiro).

De acordo com CETEC (1999) apud Guimarães (2007), três grandes domínios geológicos compõe a região do Vale do Ribeira: i) Rochas metamórficas pré-cambrianas que apresentam estruturas orientadas e as cataclásticas, como as rochas xistosas, migmatíticas, gnáissicas e aquelas geradas pelo cisalhamento em zonas de falhamentos; ii) Rochas magmáticas e iii) coberturas sedimentares cenozoicas que são sedimentos inconsolidados.

Resumidamente, o Vale do Ribeira está situado no domínio de duas grandes unidades geotectônicas, denominadas de Faixa de Dobramentos Apiaí (que contém praticamente a totalidade do minério de chumbo) e maciço Joinville. Em decorrência da diversidade de formações rochosas e eventos tectônicos, a província do Vale do Ribeira possui grande potencial mineral, gerando grande variedade de substâncias minerais com aproveitamento econômico (Guimarães, 2007). O Vale do Ribeira é caracterizado por ser uma província metalogenética. Por isso, se encontra uma intensa variedade de minerais metálicos, como Ag, Au, Cu, Pb e Zn. Também podem ser encontrados minerais não metálicos muito utilizados na indústria, sendo os principais: calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldspato, barita, vermiculita, fluorita, mica, mármore, areia, argila e saibro (CBA, 2005 apud Rúbio, 2008).

Na região do Vale do Ribeira os solos são argilosos, alinos e aluviais diversos. Em relevos intermediários é predominante a presença de solos bruno-não-calcicos, litossolos e solos salinos, porém no litoral, ocorrem latossolos vermelho-amarelo e solos podzólicos. Nas baixadas do litoral de São Paulo há predominância do solo podzólico vermelho-amarelo e solo hidromórfico (Karmann, 1994).

Pelo fato da região do Vale do Ribeira ser caracterizada pelo relevo com intensa movimentação, pelos altos índices pluviométricos o ano todo e a predominância de rochas que se alteram mais facilmente, quase toda a área é recoberta por solos profundos com característica argilosa (Theodorovicz e Theodorovicz, 2007).

No Médio e Baixo Vale do Ribeira, a composição dos solos é prioritariamente proveniente da Formação Pariquera-Açu. Esse tipo de formação assenta sob-rochas do complexo magmático de maneira discordante, sendo que a porção basal do depósito é formada por conglomerados arcoseanos com seixos de quartzito, e podem ser observados também, seixos de quartzo subordinados. Os depósitos aluvionares do rio Ribeira do Iguape são cobertos pelas argilas da Formação Pariquera-Açu, que são constituídas principalmente por: quartzo, caulinita e minerais dos grupos das micas e feldspatos (Pressinotti e Pressinotti, 1980).

A Figura 2 (Mapa Pedológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul) exibe os principais solos presentes na região do Vale do Ribeira, sendo eles: latossolos, cambissolos, podzólicos, solos gleizados, solos litólicos e solos orgânicos. Os latossolos presentes na UGRHI-11 são dos tipos: Latossolo Amarelo Álico; Latossolo Vermelho-Amarelo Álico; Latossolo Variação Una Distrófico ou Álico, e, de acordo com o atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS), esta classe corresponde ao Latossolo Amarelo (Dalmas, 2008).

Em Eldorado Paulista, área de estudo do presente trabalho, observa-se pelo Mapa Pedológico (Figura 2), que o Cambissolo Álico é predominante no município, seguido pelo Latossolo Vermelho Amarelo Álico e com menores áreas, o Cambissolo Distrófico e o Podzólico Vermelho Amarelo Álico.

Os Cambissolos, de acordo com Dalmas (2008), são solos de estágio intermediário de intemperismo que não sofreram alterações físicas e químicas muito avançadas, e tem por característica apresentar pequena variação do teor de argila ao longo do perfil.

Os Latossolos são mais profundos e mais desenvolvidos que os Cambissolos, mas apresentam menor atividade de argila e menor teor de silte em relação aos mesmos. Os Cambissolos são encontrados nas regiões serranas, com relevo montanhoso e escarpado. Em particular, o Cambissolo Álico tem como característica a textura argilosa, relevo intensamente ondulado e no Vale do Ribeira está associado a Latolossos e Podzólicos (FUNDESPA, 2007).

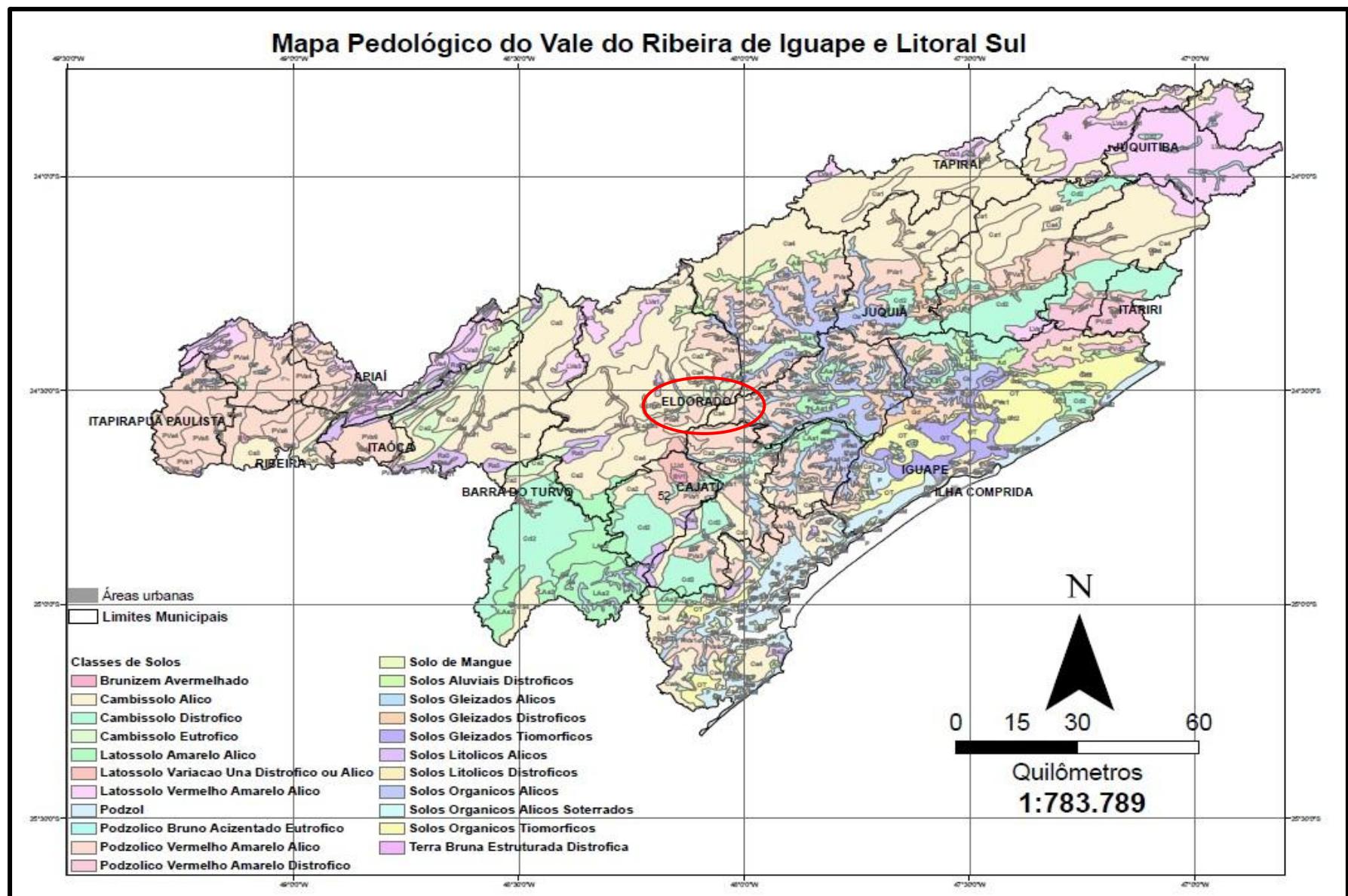


Figura 2 -Mapa pedológico do Vale Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Dalmas, 2008).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Barreiras Selantes

Barreiras selantes (liners) são sistemas caracterizados por uma camada de baixa permeabilidade que tem como função a impermeabilização, coleta e retenção de resíduos em diversos tipos de obra de engenharia, construída de material natural, artificial ou pela combinação de ambos (Leite, 1997; Leite, 2001). Leite (2001) relata que as barreiras selantes podem ser constituídas por diversos materiais, como solos argilosos compactados, geossintéticos (geocompostos bentoníticos, geotêxteis, geomembranas etc.), misturas areia-bentonita e misturas argila-bentonita. Segundo Sharma e Lewis (1994) o material utilizado para concepção das barreiras selantes depende dos seguintes fatores: finalidade e vida útil do projeto, disponibilidade de materiais naturais e sintéticos, compatibilidade química entre a camada impermeável e o resíduo, critérios ambientais e restrições físicas.

De acordo com Leite (1997), qualquer material que apresente reduzida condutividade hidráulica tem potencial para ser utilizado como barreira selante. Neste contexto, outros fatores que devem ser levados em consideração, são: os construtivos e os operacionais, que determinam os materiais em função de suas características específicas. O material presente na composição da barreira selante define seu tipo. De acordo com Daniel (1995), são três os principais tipos de barreiras: (1) Barreiras Argilosas Naturais: composta por solos provenientes de formações rochosas de baixa condutividade hidráulica e alto teor de argila. O contaminante deve ser disposto sobre esse solo ou em escavações realizadas neste tipo de material. A condutividade deve ser na ordem de 10^{-9} m/s e o material geológico deve ser isento de fraturas, juntas e fissuras. (2) Barreiras Argilosas Compactadas: elaboradas com material geológico compactado - solos argilosos, sedimentos inconsolidados ou argilas que receberam beneficiamento industrial. (3) Geossintéticos e/ou Geomembranas (GLC – Geosynthetic Clay Liner): caracterizadas pela baixa condutividade hidráulica e compostas basicamente por uma camada desidratada de bentonita em pó (no geral, montmorilonita Na^+) aderida de forma química ou mecânica a um geotêxtil.

Neste contexto, os solos argilosos são indicados fortemente para serem empregados como barreiras selantes, visto que são capazes de atenuar o transporte de contaminantes devido às suas propriedades químicas, como alta CTC e Superfície Específica (SE) e também em decorrência da sua elevada capacidade de tamponamento. O uso de solos argilosos na composição de barreiras selantes tem se mostrado muito viável como material de escolha, pois além do baixo custo, possivelmente retarda a taxa de percolação e assim permite atenuação dos contaminantes através dos processos de sorção (Yong et al., 2001).

Para Leite (2001), vários critérios devem ser contabilizados para a seleção do tipo de material que será empregado como barreira selante, tais como: características granulométricas, índices físicos, parâmetros de compactação, condutividade hidráulica, potencial de dissecação, entre outros. A viabilidade do uso dos materiais deve ser a análise dos sistemas de selagem como um todo. Ainda segundo esse autor, é fundamental as simulações em laboratório e testes no campo para fornecer parâmetros na escolha e controle.

Conforme Rowe et al. (1995) apud Farnezi (2006), alguns critérios devem ser atendidos para os materiais argilosos serem empregados como barreiras selantes. Tais critérios são: (1) a condutividade hidráulica máxima de 10^{-7} cm/s; (2) a quantidade mínima de 15 a 20% de partículas menores que 2

μm e um índice de plasticidade maior que 7%; (3) deve ser compatível com o material depositado, não sofrendo aumentos de condutividade hidráulica; (4) a espessura mínima recomendada de uma camada de argila compactada para a disposição de rejeitos domésticos está entre 90 a 100 cm; (5) no caso da deposição de resíduos tóxico-industriais, a espessura dever ser entre 3 e 4 m.

De acordo com a CETESB (1993), um solo argiloso para ser adequado na utilização como barreira selante deve atender os seguintes requisitos: i) ser classificado como CL, CH, SC ou OH, segundo Sistema Unificado de Classificação de Solos (ASTM D2487-11); ii) apresentar uma porcentagem maior do que 30% de partículas passando pela peneira de abertura 0,075 mm (NBR 7181/84); iii) apresentar limite de liquidez maior ou igual a 30% (NBR 6459/84); iv) apresentar índice de plasticidade maior ou igual a 15%; e v) apresentar pH maior ou igual a 7.

Segundo Knop (2007), o sistema de barreira impermeável tem como principal requisito a retenção e contenção do fluxo de poluentes por processos físicos, como as barreiras selantes (*liner* e *cover system*). Além disso, esses sistemas também podem atuar como barreiras reativas e apresentar processos biofísico-químicos e geoquímicos que atuam como mecanismos capazes de retardar os contaminantes que os permeiam (PRIM et al., 2003).

Sharma e Reddy (2004) avaliaram a utilização de cimento e bentonita combinados com o solo para contenção de resíduos industriais. Segundo o autor, o teor de 1 a 5% de bentonita nas barreiras impermeáveis são suficientes para atingir condutividades hidráulicas de 10^{-9} a 10^{-10} m/s. Além disso, barreiras solo-bentonita-cimento foram avaliadas como formas de construção de barreiras selantes e o teor normalmente utilizado, de acordo com o autor, é de 4 a 7% de bentonita, 8 a 25% de cimento e 65 a 88% de água. Notou-se ainda pelo estudo de Sharma e Reddy (2004) que a adição de cimento nestas barreiras pode promover o aumento de permeabilidade, porém, por outro lado acrescenta um poder reativo à barreira no caso da imobilização de contamintes, funcionando também como material de remediação.

4.2. Solos Argilosos

De acordo com Guggenheim et al. (2006) as argilas são materiais naturais compostos por minerais de grãos finos, componentes de uma grande parte de solo, que adquire certa plasticidade com uma determinada quantidade de água e que são rígidas quando secas ou queimadas. Souza Santos (1989) refere-se à plasticidade de modo geral como, a propriedade do material úmido se deformar (sem romper), quando aplicada uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada. As argilas são compostas, basicamente, por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

O ensaio granulométrico permite agrupar os solos na classificação textural de acordo com o tamanho de suas partículas. As escalas granulométricas usadas para a classificação de textura do solo são elaboradas pelo ABNT, USBS e pelo MIT. A escala da ABNT (NBR 6502) atribui aos solos argilosos as partículas com diâmetro inferior a 0,005 mm. Os solos são divididos nas seguintes frações: (i) argila: partícula com diâmetro inferior a 0,005 mm; (ii) silte: partícula de diâmetro entre 0,005 e 0,05 mm; (iii) areia fina: diâmetro entre 0,05 e 0,42 mm; (iv) areia média: diâmetro entre 0,42 e 2,0 mm; (v) areia grossa: diâmetro entre 2,0 e 4,8 mm e (vi) pedregulho: entre 4,8 e 7,6 mm.

Para Biondiv et al. (2000), as principais propriedades das argilas são as composições químicas e mineralógicas, a capacidade de troca de cátions, a área superficial específica, os sais solúveis e a quantidade de matéria orgânica. Conforme Guerra et al. (2008), as argilas são responsáveis por diversos

processos naturais e atuam como catalisadores, como por exemplo, em transformações químicas nos solos.

Souza Santos (1989) descreve a existência de uma diversa gama de argilominerais, como as montmorilonitas, caulinitas, serpentinas, garnietitas, irofilitas, talco, dentre outras, sendo a forma estrutural que as compõem o motivo da principal diferença entre elas. Sendo assim, cada uma possui uma característica específica. De acordo com Mitchell (1993), as caulinitas são argilominerais 1:1 que não apresentam cátions entre as camadas. A inexistência de cátions e espaço para as moléculas de água entrarem entre as camadas permitem a não expansão destas argilas. As ilitas são argilominerais 2:1 que tem o potássio como cátion entre as camadas. Assim o cátion satisfaz a deficiência de cargas, reduzindo o potencial de expansão destas argilas. Porém, os íons de sódio e cálcio presentes nos argilominerais 2:1 se movimentam na superfície da argila na presença de água, ocasionando a inserção de água entre as camadas e conferindo alto poder de expansão ao argilomineral. O potencial de expansão está relacionado à proporção de cátions trocáveis nessas argilas. As argilas que conferem maior poder de expansão são as esmectitas ou montmorilonita que são os argilominerais 2:1.

As argilas, segundo Murray (2007), contêm outros materiais e minerais além dos argilominerais, como a matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais. Portanto, essa composição é importante, pois pode afetar significativamente as propriedades do material argiloso, como por exemplo, a presença de fina partícula de quartzo no caulim que altera a abrasividade do material.

É fundamental considerar os argilominerais como constituintes das argilas e dos solos e suas características peculiares, visto que compõem a maior parte inorgânica presente no solo. Para Yong (2001), os argilominerais possuem uma característica fundamental para a compreensão dos mecanismos de transporte, que consiste na sua grande área de superfície específica, sendo a razão entre a superfície total de um conjunto de partículas e sua massa. Esta propriedade facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o estado líquido, gerando alterações nas características de capacidade de troca catiônica e de hidratação (Guerra et al., 2009; Santos, 1992).

Devido às propriedades das argilas, descritas anteriormente, os solos argilosos são utilizados com frequência na construção de aterros sanitários. Conforme Laespiga (2008) é possível utilizar estes solos nas condições naturais do local, no cumprimento dos requisitos da legislação ou compactados (solos argilosos compactados - CCL), com a finalidade de atingir as especificações de espessura e de condutividade hidráulica da legislação ambiental.

4.3. Transporte de Contaminantes

O transporte de contaminantes na água do subsolo é analisado como o movimento de massa em meios porosos, em que a massa é considerada como sendo o soluto (contaminante) que é transportado com o solvente (água) nos interstícios do solo. Os principais mecanismos envolvidos nesse transporte são: a dispersão mecânica, a advecção, as reações químicas entre o soluto e os sólidos e reações do soluto (Boscov, 2008).

Segundo Sparks (1995), as reações químicas entre os elementos contaminantes e as partículas do solo envolvem os fenômenos de sorção, dessorção, precipitação, complexação, oxi-redução e dissolução, e são importantes para determinar o destino e mobilidade dos contaminantes.

De acordo com Ford et al. (2001) e Chang et al. (2002), embora diversas reações ocorram simultaneamente, grande parte dos estudos a respeito de metais potencialmente tóxicos no solo indicam processos específicos de ligação, como os mecanismos de adsorção que são determinantes na disponibilidade e solubilidade dos metais no solo.

A adsorção é o processo pelo qual o soluto adere na superfície dos sólidos decorrentes das forças de atração existentes no local. Estas forças são ocasionadas pelo desequilíbrio causado nas superfícies, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais, conhecida como, substituição isomórfica. As quebras de ligações nas estruturas da molécula, principalmente nas extremidades, também podem causar o desequilíbrio (Freeze e Cherry, 1979). Dentre os problemas geotécnicos relativos à disposição de resíduos, os processos físico-químicos mais estudados são os de adsorção e desadsorção. Portanto, o conhecimento sobre esse mecanismo torna-se importante para o melhoramento do projeto de disposição de resíduos, do diagnóstico de contaminação e do projeto de remediação (Boscov, 2008).

De acordo com Yong et al. (1992), a adsorção é discriminada de duas maneiras: adsorção física e adsorção química. O primeiro ocorre com a atração dos solutos para a superfície das partículas sólidas, devido a um desequilíbrio de cargas, decorrente das forças eletrostáticas. Esse mecanismo é o principal para a retenção de cátions alcalinos e alcalinos terrosos no solo, segundo os autores. A adsorção química tem como característica a elevada afinidade, onde o soluto reage com partículas sólidas por meio de ligações químicas fortes e de curto alcance, como iônicas, covalente, coordenadas-covalentes. Dessa maneira, os cátions se ligam em sítios livres das estruturas minerais, onde as ligações são formadas.

Boscov (2008) afirma que capacidade de atenuação dos contaminantes por adsorção tem sido estudada intensamente nas últimas décadas. Neste contexto, os argilominerais são os principais colóides presentes no solo, e que estão associados à capacidade de atenuação por adsorção. Os argilominerais possuem carga elétrica elevada em detrimento da sua área superficial. Esse desequilíbrio de cargas no retículo cristalino é compensado pelo aglomerado de íons de carga oposta, na superfície. Esses íons geram uma camada adsorvida e podem ser substituídos por outros íons, porém, o equilíbrio de cargas elétricas no retículo deve ser contínuo.

4.3.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote

Ensaios de adsorção têm sido realizados em escala de laboratório por diversos pesquisadores para várias aplicações. Com o aumento das preocupações ambientais, assim como a busca pela resolução de questões relacionadas à contaminação por determinadas substâncias, diversos estudos têm por objetivo determinar e entender a capacidade de adsorção de metais nos solos. Os principais ensaios para este fim são: ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*), de coluna ou dispersão e de difusão (Gabas, 2005).

O ensaio de equilíbrio em lote (“batch test” - BET), segundo Fagundes e Zuquette (2009), é entre os ensaios de sorção o mais frequente, por permitir maior controle das condições físico-químicas (pH, Eh e condutividade elétrica), rapidez e facilidade operacional. Para Zuquette et al. (2008), os ensaios laboratoriais para obtenção da sorção do solo por meio das isotermas é realizado em duas etapas: (i) reação de um determinado material geológico com a solução aquosa contendo o contaminante com composição conhecida, para certa pressão, temperatura e período de tempo (*batch test*); (ii) análise química da solução final após atingido o equilíbrio com a determinação de sua composição.

A capacidade de adsorção dos solos, de acordo com Yong (2001), geralmente é determinada em laboratório pelo ensaio de equilíbrio em lote (batch test), que consiste basicamente na agitação do solo em soluções contendo contaminante, com diferentes concentrações e em temperatura constante específica. Quando a solução com solo atinge o equilíbrio químico, ou seja, não há mais retenção pelo material sorvente, as fases são separadas, sendo que a fase líquida segue para análise química para obtenção da concentração final da solução em equilíbrio. Já de acordo com Gabas (2005), o ensaio de equilíbrio em lote ocorre pelo contato do solo com solução de composição conhecida, em temperatura e pressão constantes, e por um certo período de tempo. Após isso, o conjunto misturado é filtrado ou centrifugado e a solução filtrada segue para análise com a finalidade de se obter a concentração de soluto desejado. A diferença entre a concentração inicial do soluto e a final, após período de contato, será a quantidade adsorvida de soluto. Ainda segundo essa autora, a avaliação dos resultados do ensaio de equilíbrio em lote pode ser muito útil no que se refere às tendências de comportamento dos materiais e dos metais, assim como no planejamento de ensaios experimentais.

O ensaio de equilíbrio em lote, segundo Fagundes e Zuquette (2009), considera uma condição potencial de sorção, sendo que todas as partículas do solo entram em contato com a solução contendo o soluto desejado, resultando dessa maneira, em valores máximos de adsorção. Segundo Zuquette et al. (2008), o ensaio de equilíbrio em lote pode ser realizado de duas maneiras: variando-se a concentração de soluto em solução e mantendo constante a massa de solo, ou com diversas razões solo/solução, mas mantendo uma mesma concentração de contaminante. Ainda conforme esses autores, outro parâmetro importante é o tempo de contato do solo com a solução que é um fator preponderante para que ocorra a máxima adsorção. Porém não deve ser muito extenso, pois podem ocorrer outros processos além da adsorção.

Diversas são as propriedades que podem afetar os resultados do ensaio de equilíbrio em lote, segundo Roy et al. (1992). Dentre eles, segundo esses autores, podem ser citados os principais: tempo de contato, razão solo/solução, pH, temperatura, teor de umidade do adsorvente, hidrólise, volatilidade e fotodegradação.

Segundo Roy et al. (1992) e Zuquette et al. (2008), foram elencados os aspectos mais importantes a serem considerados na realização do ensaio de equilíbrio em lote, sendo eles:

- a) As condições físico-químicas dos materiais inconsolidados e suas variações, durante o ensaio;
- b) Análise das variações das soluções aquosas em relação às concentrações, pH, Eh e proporções das misturas;
- c) Métodos para obtenção dos componentes químicos e critérios de diluição;
- d) Avaliações prévias das condições físico-químicas das soluções aquosas e dos materiais geológicos no sentido de prevenir problemas nas reações;
- e) Controle das variações de temperatura, pois suas alterações podem ocasionar erros na cinética das reações;
- f) No caso de materiais laterizados, é fundamental preparar um conjunto de amostras, em paralelo, a fim de verificar a estabilidade dos agregados, durante o ensaio;
- g) A fim de controlar melhor o ensaio, é recomendável o preparo para cada condição, no mínimo de 4 amostras, sendo 2 para avaliações intermediárias e 2 para medidas finais.

A Figura 3 exibe os procedimentos adotados nos ensaios de equilíbrio em lote de acordo com a metodologia modificada de Yong (2001).

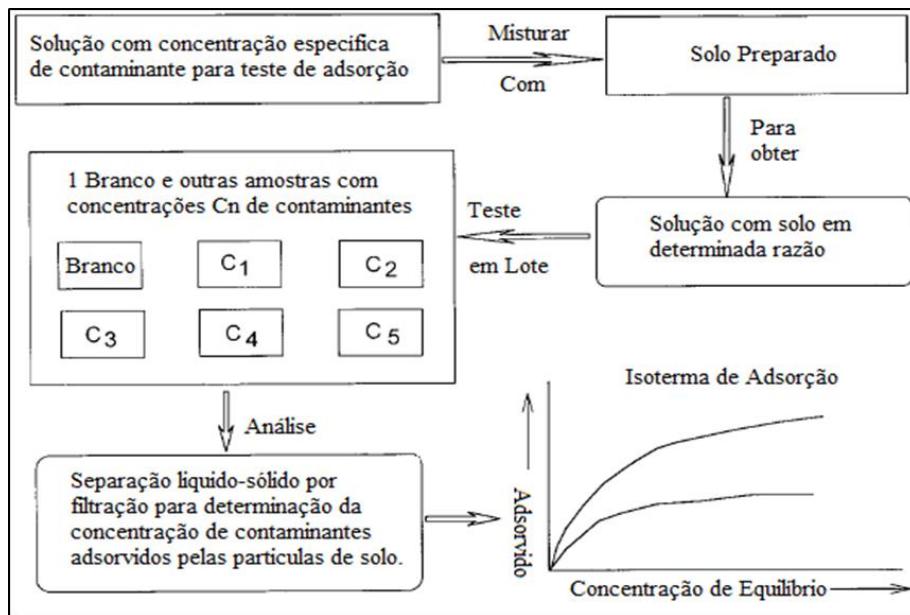


Figura 3 - Procedimentos gerais do ensaio de equilíbrio em lote (modificado de Yong, 2001).

4.3.2 Isotermas de Adsorção

Segundo Boscov (2008), no fenômeno da adsorção no sistema sólido-líquido ocorre a remoção de solutos da solução para a superfície do sólido. Assim que a concentração do soluto remanescente na solução entra em equilíbrio dinâmico com a concentração deste na superfície sólida, é gerada uma distribuição determinada de soluto entre a fase líquida e sólida. Matematicamente, a expressão que define a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (S) em função da concentração de soluto remanescente na solução em equilíbrio (C_e), a uma determinada temperatura, é denominada isotermia de adsorção. Assim, ela indica a variação da adsorção com a concentração de adsorvato na solução a temperatura constante.

Para Zuquette et al. (2008), as isotermas de adsorção exprimem a relação entre a concentração adsorvida do soluto e a concentração em equilíbrio do mesmo, e devem ser utilizadas como modelo para ferramenta de previsão. Uma isotermia de sorção descreve a relação existente entre 2 fases separadas em equilíbrio, a uma dada temperatura constante (Fagundes e Zuquette, 2009). Segundo Laespiga (2008), são diversos os modelos para representação das isotermas, sendo os principais: a Isoterma Linear, a de Freundlich e a de Langmuir, sendo as duas últimas as mais utilizadas. As Isotermas Linear e de Freundlich indicam uma capacidade infinita de sorção pelo solo, porém essa situação não ocorre em solos que tem capacidade de adsorção limitada, devido ao valor de CTC das argilas. Portanto, Langmuir é a isotermia mais realista para adsorção de solos, pois fornece um valor máximo de sorção.

De acordo com Boscov (2008), com o aumento da concentração de soluto, há um crescimento da quantidade de material adsorvido por massa unitária do adsorvente, porém isso não ocorre em proporção direta. A mesma autora também ressalta que com o aumento da quantidade de soluto adsorvido, a capacidade de adsorção das partículas de argila tem tendência a decrescer até atingir um limite máximo de soluto adsorvido. Esses comportamentos, assim como outros que podem ocorrer dependendo do tipo de adsorvato e adsorvente, resultam uma grande diversidade de tipos de isotermas.

Segundo Fagundes e Zuquette (2009) a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido, é expressa pela Equação 1:

$$S = \frac{C_0 - C_e \cdot V \cdot 1000}{M} \quad (1)$$

sendo: S – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido [$\mu\text{g/g}$]; 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].

Com o diagrama cartesiano e os valores de S e C_e , é possível gerar um gráfico de isoterma de adsorção, que caracteriza o comportamento sorcivo do material geológico, diante de um elemento químico em solução (Fagundes e Zuquette, 2009). A partir da obtenção da isoterma, seleciona-se uma representação matemática, sendo que as mais utilizadas em estudos de solos, são as lineares, a de Freundlich e a de Langmuir (Boscov, 2008).

A Figura 4 exibe os três modelos de Isotermas de adsorção mais empregados para avaliação da adsorção em ensaios de equilíbrio em lote (Linear, Freundlich e Langmuir).

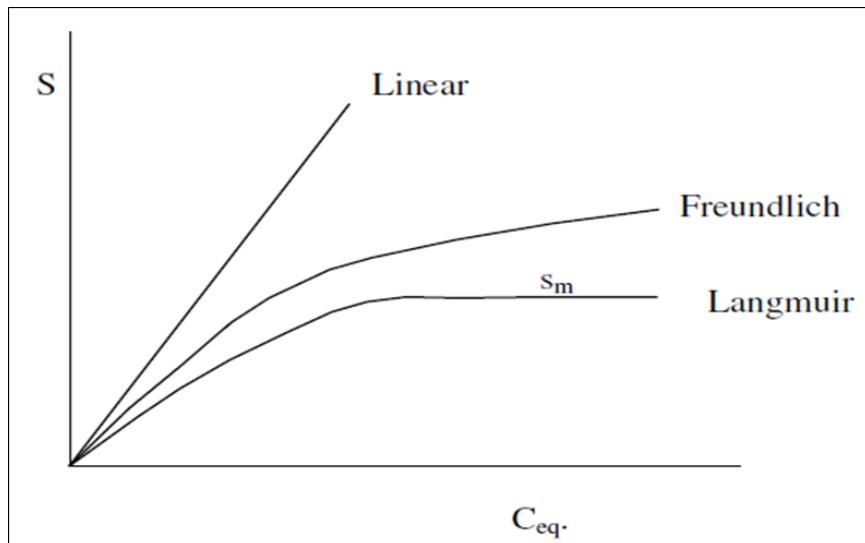


Figura 4 – Modelos de isotermas (Laespinga, 2008).

De acordo com Fagundes (2010), o modelo de Isoterma Linear é utilizado para baixas concentrações e tem como previsão a adsorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes. A representação matemática é expressa pela Equação 2:

$$S = K_d \cdot C_e \quad (2)$$

onde: S é a quantidade de soluto sorvido, K_d é o coeficiente de distribuição ou adsorção definido pelo coeficiente angular da reta [L/g] e C_e é concentração da solução no equilíbrio.

Para Melo e Alleoni (2009), o valor de Kd tem fundamental importância do ponto de vista ambiental, visto que reflete a afinidade de alguns elementos pelos constituintes da fase sólida do solo, como os metais potencialmente tóxicos. Além disso, o K_d depende da natureza do contaminante e de alguns atributos do solo, tais como o pH, teor e tipo de argilominerais e teor de matéria orgânica.

Segundo Boscov (2008), outro modelo comumente utilizado para adsorção em solos é o de Freundlich ou de van Bemmelen que é uma evolução da representação matemática Linear. Nesse modelo, há uma melhor maneira de representar os processos de sorção do solo de modo que os resultados são apresentados curvilinearamente nos gráficos S x C_e (Fagundes, 2010). O modelo de isoterma de Freundlich é representada matematicamente pela Equação 3:

$$S = K_f \cdot C_e^N \quad (3)$$

em que: K_f – coeficiente de partição de Freundlich (cm³/g); N – coeficiente exponencial de Freundlich

De acordo com Zuquette et al (2008), o coeficiente exponencial define o tipo de sorção. Quando N>1 a sorção é favorável; quando N<1, desfavorável; e quando N=1 a sorção se iguala ao modelo linear.

Os parâmetros N e K_f podem ser obtidos por meio de diagramas S (Ce) em escalas logarítmicas, sendo N o coeficiente angular da reta determinada e Log K_f é o seu intercepto no eixo das ordenadas. Também pode-se obter os parâmetros com o ajuste da equação aos pontos da isoterma por meio de regressão, representada pela Equação 4 abaixo (Leite, 2001).

$$\log S = \log K_f + N \cdot \log C_e \quad (4)$$

Boscov (2008) aponta que a forma logarítmica da Equação 3, tem por resultado uma reta com declividade N e intercepto igual a logK_f para C_e = 1 (logC_e = 0). O intercepto indica a capacidade de adsorção do material geológico e a declividade, define a intensidade da adsorção.

Por fim, o modelo de Langmuir, foi deduzido por meio da termodinâmica da adsorção (Boscov, 2008). O modelo pode ser expresso pela Equação 5:

$$S = \frac{S_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (5)$$

onde: S_m – quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [μg/g]; b – constante de adsorção relacionada à energia de ligação [cm³/μg].

Segundo Fagundes e Zuquette (2009), os parâmetros S_m e b são obtidos pelas linearizações Langmuir I e Langmuir II (respectivamente, Equações 6 e 7).

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{S_m \cdot b} + \frac{C_e}{S_m} \quad (6)$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{b \cdot S_m \cdot C_e} + \frac{1}{S_m} \quad (7)$$

Fagundes (2010) afirma que na linearização Langmuir I, (1/S_m) e (1/ S_m·b) se referem, respectivamente, ao coeficiente angular da reta e ao intercepto da reta no eixo das ordenadas do diagrama (C_e/S) x (C_e). No

caso de Langmuir II, $(1/b \cdot S_m)$ e $(1/S_m)$ correspondem ao coeficiente angular da reta e intercepto da reta no eixo das ordenadas do diagrama $(1/S) \times (1/C_e)$.

4.4. Metais Potencialmente Tóxicos

Os contaminantes inorgânicos que ocorrem no solo e são caracterizados como tóxicos, são também conhecidos na literatura como “metais pesados ou metais potencialmente tóxicos ou elementos traços”. Diversas definições são encontradas para este termo, algumas utilizam a densidade atômica, e outras o número atômico. Neste estudo será empregado o termo metal potencialmente tóxico.

De acordo com Nascentes (2003), os elementos que pertencem ao grupo dos metais potencialmente tóxicos, podem ser divididos, basicamente: (a) micronutrientes ou elementos traços essenciais (requeridos pela maioria dos organismos vivos, em pequena concentração), como o Cu, Mn, Fe e Zn (essenciais às plantas e aos animais), Co, Cr e Se (essenciais aos animais), Mo e Ni (essencial às plantas); (b) elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais (elementos não-essenciais ou elementos tóxicos), como As, Cd, Hg, Pb, entre outros.

Para Rand e Petrocelli (1985), a toxicidade de uma substância é uma propriedade relativa, sendo considerada como sendo o potencial de causar danos aos organismos vivos. A concentração da substância química e a duração de exposição do organismo ao contaminante são características fundamentais para determinar essa propriedade.

Os metais potencialmente tóxicos são distribuídos ao longo de perfis de solo e na camada superficial. Deste modo, os processos de formação de solos causam uma separação desses elementos (Mn, Zn, Cu, Co, Cr, Pb e Cd) entre vários componentes de diferentes padrões de distribuição (Camargo et al., 2001). Além desta separação, pode ocorrer a incorporação destes metais neste comportamento, a partir de atividades antrópicas, acarretando na elevação da concentração destes metais e em sua redistribuição no perfil de solo.

Os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn) são os principais elementos abordados na presente pesquisa. O Cd pertence ao grupo IIB da Tabela Periódica e relativamente é um elemento raro, sendo o 67º na ordem de abundância entre todos. O cádmio não é essencial para as funções biológicas e é altamente tóxico para as plantas e animais em concentrações altas (Alloway, 1995). O cádmio (Cd), segundo Figueiredo (2000), tem comportamento semelhante ao do zinco (Zn); ambos ocorrem no ambiente, principalmente, como cátions divalentes. Os compostos de Cd apresentam baixa solubilidade no geral e, em especial, em soluções alcalinas. Esse elemento é utilizado como pigmento em plásticos coloridos, em galvanoplastias, anticorrosivos de aços, estabilizador de plástico PVC, baterias recarregáveis de calculadoras, entre outros. Segundo Gabas (2005), diversos estudos apontam tendências do comportamento de adsorção do Cd em materiais geológicos.

Conforme Martyn (1988), o chumbo (Pb) faz parte do grupo IV A na tabela periódica. Esse metal é utilizado nas indústrias de tinta, tubulações e como aditivo em derivados do petróleo. Sua forma inorgânica no ambiente é Pb (II). De acordo com Figueiredo (2000), a galena (PbS), o mineral de Pb mais frequente, está associada aos sulfetos de ferro e cobre e é estável em um amplo intervalo de temperatura, num intervalo abaixo do seu ponto de fusão (1.127°C), constituindo a única fase sulfetada no sistema Pb-S.

O Zn e o Pb estão associados, frequentemente. O Zn se encontra em apenas um estado de oxidação estável, o Zn (II). Os sulfetos de Zn e de Fe e Zn compõem o sistema Zn-S e Fe-Zn-S. Dentre eles, as fases mais importantes é a esfalerita (ZnS), cúbica e o seu polimorfo hexagonal é a wurtzita (Figueiredo, 2000).

O Pb é na maioria dos estudos um metal que apresenta altos valores de adsorção, enquanto que o Cd é um dos que exibe menores valores de adsorção. Fontes (2003) compara a adsorção de Cu, Pb, Ni, Cd e Zn e conclui que o metal Cd é o de menor capacidade de adsorção, porém ele constata a afinidade desse metal pela matéria orgânica. De maneira geral, a tendência de adsorção encontrada na literatura sugere a seguinte ordem de seletividade de metais: Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Mn > Sr > Ca (Gabas, 2005). Portanto, essa ordem não é uma regra, pois diversos fatores influenciam no processo de adsorção de diferentes metais, como a especiação química a qual ele se apresenta, o tipo de material geológico, quantidade de matéria orgânica, dentre outros. Segundo Lima e Guilherme (2001), o chumbo e o níquel possuem baixa mobilidade no solo enquanto o cádmio e o cobre apresentam mobilidade de baixa a moderada; o zinco, por sua vez apresenta mobilidade de baixa a alta.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme procedimentos descritos por Silva (2013), o material inconsolidado transportado utilizado nesta pesquisa foi coletado em outubro de 2011 no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), situado nas coordenadas 24° 31' 12" S e 48° 06' 29" W (Figura 5).

No laboratório esse material foi submetido à secagem à sombra por quatro dias, quarteado e homogeneizado.

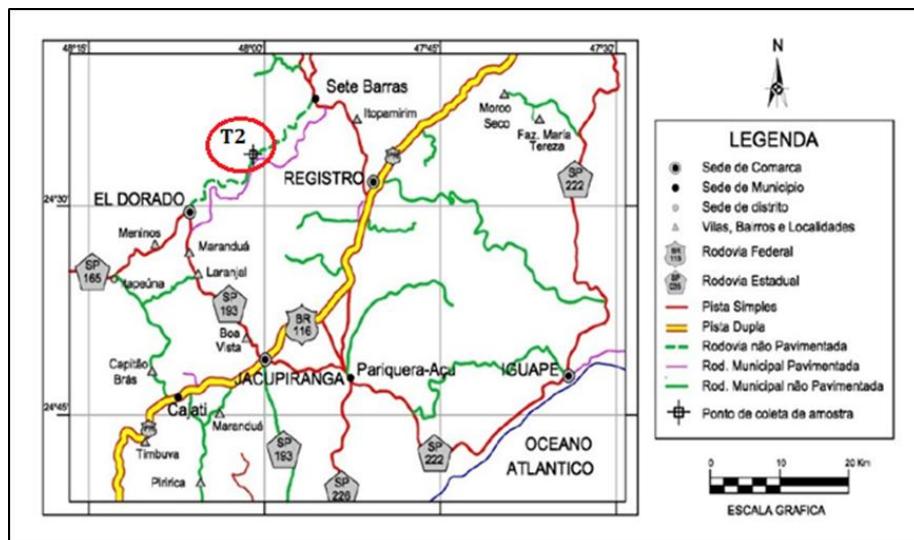


Figura 5- Localização do ponto de amostragem do material inconsolidado (Rodriguez, 2013; Silva, 2013).

Estudos realizados com esse material inconsolidado transportado serviram como base de comparação/caracterização para a presente pesquisa (Rodriguez, 2013; Silva 2013).

Antes da realização dos ensaios de equilíbrio em lote para os metais Pb e Zn e das caracterizações, na Universidade de Aveiro (Portugal), realizou-se a secagem do material inconsolidado a fim de eliminar a umidade da amostra. A amostra de material inconsolidado foi colocada em uma bandeja e inserida na estufa (Figura 6), a uma temperatura de secagem de secagem a 40° C durante um período de 24 horas.

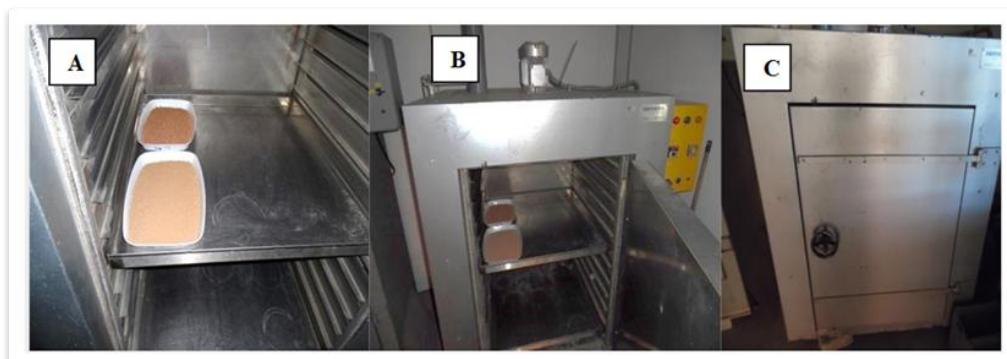


Figura 6 - Da esquerda para a direita: A) Bandejas com amostras de solo; B) Estufa com as bandejas; e C) Secagem das amostras em estufa.

Após secagem, a amostra de material inconsolidado foi destorroada com o auxílio de um martelo (Figura 7). O procedimento foi concluído após verificação visual da não existência de grandes agregados do material.



Figura 7 - Destorroamento da amostra de material inconsolidado.

No caso do ensaio de equilíbrio em lote com o Cd, realizado na Universidade de São Paulo (Brasil), a amostra de material inconsolidado transportado foi destorroada com o auxílio de um cadiño e um pistilo (Figura 8). O procedimento foi concluído após verificação visual da não existência de grandes agregados do material.



Figura 8 - Destorroamento do material inconsolidado.

5.1. Caracterização do Material Inconsolidado Transportado

Anteriormente aos ensaios de equilíbrio em lote, foram realizadas caracterizações do material inconsolidado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Portugal). Esses ensaios tiveram por objetivo verificar se as propriedades do material inconsolidado favorecem a retenção ou não dos metais. Foram determinados os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica (CE), capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica (MO) e difratometria de Raios-X (DRX).

5.1.1. Ensaio de determinação do valor de pH

O pH é uma das medidas mais simples realizadas com o material inconsolidado, porém, sem dúvida, é fundamental para caracterização do mesmo, principalmente para o estudo de retenção de contaminantes e para controle do ensaio de equilíbrio em lote, pois esse parâmetro químico reflete um conjunto complexo

de reações no sistema solo-solução e é muito útil quando associado a outras propriedades do material inconsolidado (Camargo et al., 2009).

O ensaio de pH realizado foi baseado na British Standard 7755-3.2:1995 equivalente a ISO 10390:1994. Foram utilizados três reagentes diferentes para análise do pH: Água, Cloreto de Potássio e Cloreto de Cálcio (Figura 9). Cada reagente fornece uma interpretação diferente do resultado obtido no pHmetro da marca HANNA modelo HI9025 (Figura 9).



Figura 9 - Da esquerda para a direita: A) Sal cloreto de potássio; B) Sal cloreto de cálcio; C) pHmetro Hanna modelo HI9025; D) Agitador orbital modelo Reax 2®; E) Medição do pH das amostras.

Inicialmente, foram preparadas as soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de potássio (KCl), com as molaridades 0,01 mol/L e 1,0 mol/L, respectivamente. Em seguida, pesou-se 5g de solo para cada amostra seguindo a razão solo/solução 1:5. O ensaio foi realizado em duplicata. Após mistura da solução com o solo, os recipientes foram deixados em agitação por 5 minutos no agitador orbital da marca Heidolph modelo Reax 2 (Figura 9). Foram realizadas medições do pH após 2 horas e depois de 24 horas de contato com os reagentes. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

5.1.2. Ensaio de determinação do valor de condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica é um parâmetro químico importante para análise em estudos de retenção de contaminantes e no controle dos parâmetros físico-químicos do ensaio de equilíbrio em lote, pois indica a quantidade de íons solúveis no material inconsolidado.

A determinação da condutividade elétrica do material inconsolidado foi realizada a partir da mistura de 10g de amostra de solo (granulometria < 2 mm) com 50 mL de solução de água destilada, baseado na norma da Soil Survey Standard Test Method (2014). Após agitação de 1 hora a 15 rpm no Agitador orbital Heidolph modelo Reax 2®, mediu-se com cautela a condutividade elétrica por meio do condutivímetro Hanna HI 9033 (Figura 10), para não causar distúrbio no solo depositado no fundo do recipiente. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.



Figura 10 - Da esquerda para a direita: A) Mistura de água destilada e material inconsolidado; B) Condutivímetro Hanna HI 9033; C) Medição da condutividade elétrica das amostras.

5.1.3. Ensaio de capacidade de troca de catiônica (CTC)

Esse parâmetro químico é um dos principais, notadamente para retenção de metais por material inconsolidado, por evidenciar a habilidade do material de reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal.

A capacidade de troca catiônica (CTC) do material inconsolidado transportado foi obtida com base no método British Standard 7755-3.12:1996, sendo esse equivalente a ISO 13536:1995. Esse ensaio foi realizado com 2,0 g de material, a partir da saturação da amostra com solução de cloreto de bário, seguida da adição de um excesso de sulfato de magnésio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

A capacidade de troca catiônica foi determinada numa solução de cloreto de bário tamponada a pH = 8,1, tal tamponamento foi realizado com o emprego de trietanolamina. O princípio do método consistiu na saturação de uma porção do material inconsolidado (2,0g) com a solução de cloreto de bário tamponada, seguida pela adição de um excesso de sulfato de magnésio que precipita o bário existente, e deste modo o magnésio ocupa os locais dos íons de troca.

Para esse ensaio pesou-se 2,0g de material inconsolidado (fração granulométrica < 2 mm) em um tubo de centrífuga, e adicionou-se 25 mL da solução de extração. A solução de extração foi preparada dissolvendo 100g de cloreto de bário hidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em cerca de 800 mL de água destilada. Adicionou-se 22,5 mL de trietanolamina $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, ajustou-se o pH a $8,1 +/- 0,1$ com HCl (1:1 v/v). Após essas etapas, o recipiente foi aferido a 1000 mL com água destilada. Os íons de bário trocam com os cátions presentes no material inconsolidado. A amostra foi agitada durante cerca de 3 minutos,

permancendo em repouso durante 5 minutos, para novamente ser agitada durante 3 minutos. Após estes procedimentos a amostra foi centrifugada (3000 rpm x 5min). O precipitado foi lavado com 25 mL de água destilada seguida de centrifugação, e após decantação do sobrenadante o precipitado foi pesado para determinar a fração de água presente no material inconsolidado. Adicionou-se em seguida 25 mL de MgSO₄ 0.1N, agitou-se durante 5 minutos e após centrifugação (3000 rpm X 5 min) o sobrenadante foi filtrado. Titulou-se o extrato com EDTA 0.05N (Figura 11). Para isso, transferiu-se 10 mL de extrato para um erlenmeyer e adicionou-se cerca de 10 mL de uma solução tampão NH₃aq/NH₄Cl (pH=10) e 20 mL de água destilada. O indicador utilizado foi o Eriochrome Black T, adicionado em quantidade suficiente para obter uma cor de vinho. A titulação com EDTA é feita até se obter uma cor azul clara (Figura 11). Os cálculos foram realizados usando a equação 8.

$$CTC = \frac{1}{m_{sample}} \times \left(250 - 10 \times \frac{N}{M} \times (5 + B - A) \right) \quad (8)$$

onde: CTC = Capacidade de Troca Catiônica (meq/100g); m_{sample} = massa de material inconsolidado utilizada (g); N = Volume de EDTA usado na titulação (mL); M = Volume de EDTA usado no branco (mL); B - A = quantidade de água na amostra de solo (mL).

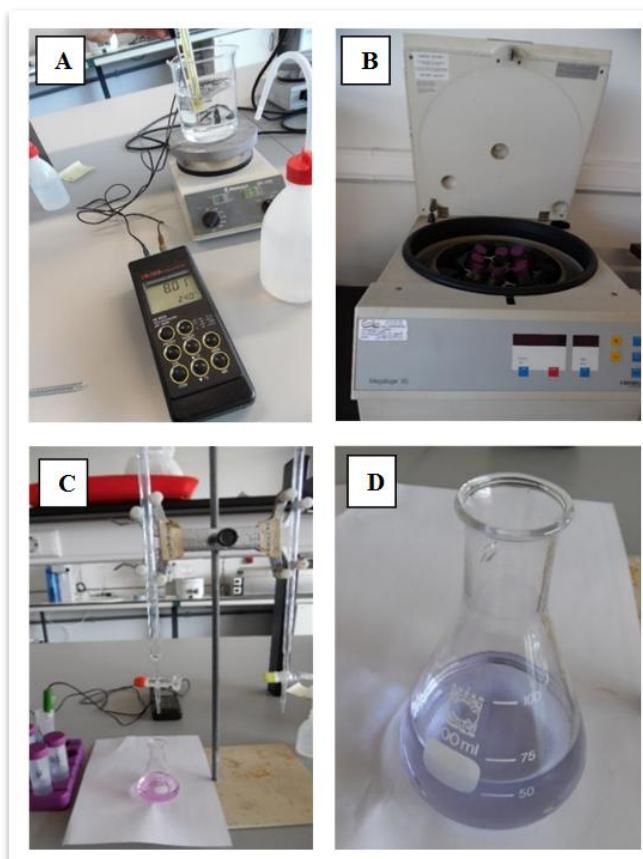


Figura 11 - Da esquerda para a direita: A) Controle de pH da solução trietanolamina; B) Centrifugação das amostras após saturação com cloreto de bário; C) Titulação do extrato com EDTA; D) Coloração azul clara final após titulação.

5.1.4. Ensaio para determinação do teor de matéria orgânica (MO)

O teor de matéria orgânica total em percentagem foi estimado por perda de peso após combustão (loss-on-ignition), a 430°C de acordo com método proposto por Schumacher (2002). Cerca de 10g de material inconsolidado com granulometria menor que 2 mm, foram secas em estufa a 105 °C durante 4 horas para remoção da água residual. As amostras foram posteriormente calcinadas a 430 °C até peso constante (cerca de 16 horas), e deixadas em um dessecador (para arrefecer as amostras). Mediú-se a massa das amostras (Figura 12), antes e depois de calcinadas, e a perda de massa foi calculada e expressa como percentagem de perda de peso (%) e também na unidade internacional (g/kg). Por meio do cálculo da diferença entre as massas obteve-se o teor de matéria orgânica. Deve-se lembrar que esse procedimento é mais indicado para determinação do teor de matéria orgânica de solos com característica arenosa e quartzosa, não sendo muito adequado para materiais inconsolidados argilosos.



Figura 12 - Medição da amostra de material inconsolidado para ensaio de matéria orgânica.

5.1.5. Ensaio de difratometria de raio-X (DRX)

Propriedades químicas e físicas do solo são controladas, geralmente, pelos seus minerais e de maneira especial por aqueles constituintes da fração argila (Camargo et al., 2009). Portanto, a identificação, caracterização e o entendimento da mineralogia do solo auxilia na avaliação da sua gênese e verificação dos principais minerais relacionados a retenção dos poluentes.

O DRX diferencia os parâmetros de estrutura cristalina dos argilominerais analisados, sendo possível identificar o espaçamento basal, ou seja, a distância entre as bases das unidades cristalinas. As estruturas cristalinas são caracterizadas por um sistemático e periódico arranjo entre os átomos em uma ordem de terceira dimensão. Por meio disso, a DRX possibilita a análise de cada sistema de “organização” dos argilominerais, permitindo classificar os mesmos. Neste caso, é possível identificar os grupos 1:1 (caulinitas) e 2:1 (esmectitas), nas diferentes amostras.

O ensaio de DRX com o material inconsolidado transportado foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X do LCA (Laboratório da Central de Análises - Aveiro). O tipo de análise foi de agregados não orientados (ANO) que verifica a fração granulométrica < 0,063 mm. Foi retirada uma pequena porção da amostra de material inconsolidado transportado (cerca de 1g) previamente desagregada suavemente num

almofariz de ágata (de forma a não alterar a granulometria). Colocou-se a amostra no porta-amostras “standard” de alumínio, de base móvel, do difratômetro de raios X comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais. Para a obtenção dos difratogramas da fração < 0,063 mm utilizou-se um difratômetro Philips X’ Pert constituído por um gerador MPPC, e goniômetro PW 3050/60.

5.2. Ensaios de equilíbrio em lote

Os ensaios de equilíbrio em lote foram realizados utilizando o solo transportado com concentrações de soluções distintas de cádmio (Cd), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

Para este ensaio foi utilizada metodologia proposta por Roy et al. (1992) e por Zuquette et al (2008). Baseando-se em experiências de estudos anteriores com esse material, como o de Rodriguez (2013); Silva (2013), utilizou-se razão solo/solução de 1:5 e tempo de agitação de 24 horas. As concentrações das soluções dos metais empregados foram: 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L. Os ensaios foram realizados com pH inferior a 6 e temperatura de aproximadamente 25 °C, conforme procedimentos descritos em Zuquette et al. (2008).

Antes e após a mistura solo-solução foram realizadas medidas de pH e condutividade elétrica (CE). As mesmas medições foram realizadas após decorrido o tempo de contato (após agitação e filtração). No ensaio de equilíbrio em lote com o metal Cd também foi realizada medida do potencial de oxi-redução (Eh).

Por fim, as concentrações de equilíbrio foram obtidas por espectrofotômetro de absorção atômica de sequência rápida, nas soluções que foram filtradas. Estas análises químicas foram realizadas no Laboratório do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC – USP (Brasil), para o metal cádmio (Cd) e no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Portugal), para os metais chumbo (Pb) e zinco (Zn). Além disso, foram medidas pelos mesmos equipamentos, as concentrações iniciais das soluções e também das soluções-mãe.

Para a preparação das soluções contaminantes, foram utilizados os seguintes sais: nitrato de chumbo, nitrato de cádmio e nitrato de zinco. Inicialmente, foram preparadas soluções-mãe de 1000 mg/L, e por meio dessas soluções foram realizadas diluições para obter as concentrações dos metais de interesse (50, 100, 150, 200 e 250 mg/L). Para facilitar o modo de apresentação dos materiais e métodos dos ensaios de equilíbrio em lote com o material inconsolidado transportado, dividiu-se o mesmo em atividades realizadas na Universidade de Aveiro – (Aveiro/Portugal) e na Universidade São Paulo (São Carlos/Brasil).

5.2.1 Ensaio de equilíbrio em lote com Cd – EESC/USP (Brasil)

Nesta etapa do projeto, os ensaios de equilíbrio em lote foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Getotecnia da Universidade de São Paulo (EESC/USP), utilizando uma amostra do material inconsolidado transportado e soluções em concentrações distintas de Cd. De acordo com a razão 1:5, como a massa de solo utilizada foi de 20g, os volumes das soluções de Cd utilizadas foram de 100 mL.

Inicialmente, para preparar a solução-mãe de 1000 mg/L de Cd a partir do sal de nitrato de cádmio (Figura 13) da marca VETEC, diluiu-se aproximadamente 2,8g do sal num balão volumétrico de 1L e por meio dessa solução foram realizadas diluições em balões de 250 mL para obter as concentrações intermediárias do metal cádmio de interesse (50, 100, 150, 200 e 250 mg/L).



Figura 13 - Sal de Nitrato de Cádmio da VETEC®.

A Figura 14 exibe as etapas de preparação das soluções mães e a Figura 15 as soluções intermediárias preparadas a partir da solução-mãe, empregadas nos ensaios de equilíbrio em lote.

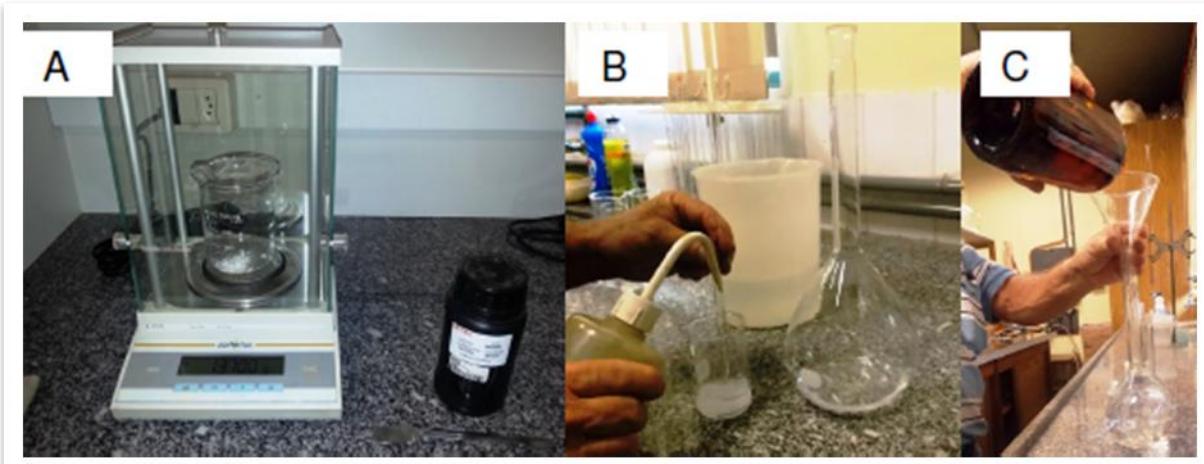


Figura 14 - Preparação das solução-mãe utilizada no ensaio de equilíbrio em lote. A) Medição da massa do sal; B). Dissolução do sal em água destilada; C) Diluição da solução em 1L (extraído de Silva, 2013).



Figura 15 - Soluções intermédias preparadas a partir da solução-mãe.

Após preparação das soluções, mediu-se a massa de material inconsolidado (aproximadamente 20g), respeitando a razão solo/solução de 1:5, no erlenmeyer com utilização da balança analítica (Figura 16).



Figura 16 - Medição da massa de material inconsolidado.

Para mistura da solução com sal (de determinado metal dissolvido) com a amostra de material inconsolidado utilizou-se uma proveta (Figura 17).



Figura 17 - Preparo da amostra solo-solução.

Para agitação da amostra solo/solução, foi utilizada a Mesa Agitadora Orbital Mod. NT 155 (Figura 18), da Novatecnica Equipamentos para Laboratórios, com frequência entre 12 e 18 Hz.



Figura 18 - Mesa agitadora empregada para agitação dos extratos solo/solução.

As leituras de pH foram realizadas com pHmetro Digimed DH 21 com eletrodo de vidro Digimed (Figura 19). O potencial de oxi-redução (Eh) das amostras foram medidos no pHmetro Micronal B376 (Figura 19) com eletrodo de anel de platina (Ag/ClAg). Já a condutividade elétrica (CE) foi medida pelo condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Anayser 7A04 (Figura 19).

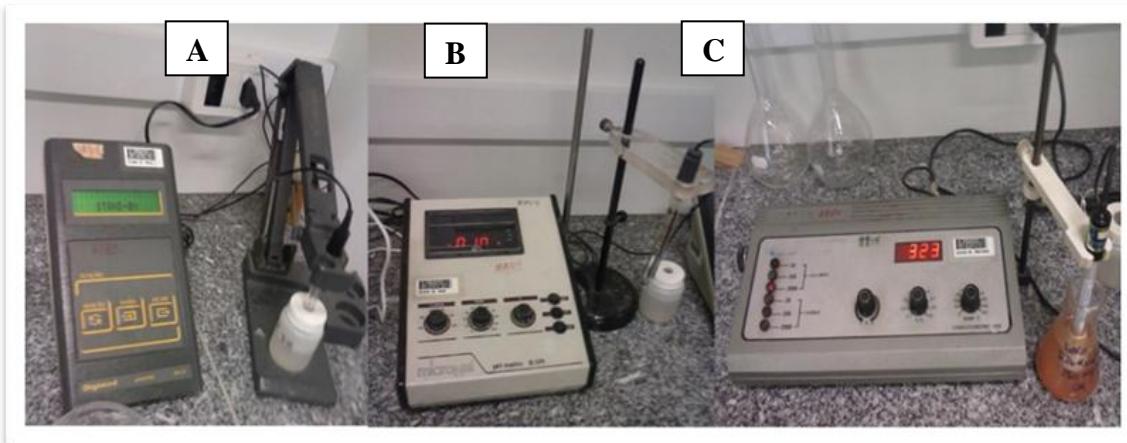


Figura 19 - Da esquerda para a direita: A) pHmetro Digimed DH 21 (medidas de pH); B) pHmetro Micronal B376 (medidas de Eh) e C) Condutivímetro Analyser 650.

Após agitação das amostras na mesa agitadora por 24 horas, o extrato solo/solução em equilíbrio foi transferido para tubo de centrífuga e seguiu para centrifugação até obter separação das fases (Figura 20).



Figura 20 - Centrífuga tubos QUIMIS para separação das fases (extraído de Silva, 2013).

Após centrifugação a 10 rpm durante aproximadamente 15 minutos, as amostras foram filtradas em 4 funis de vidro (Figura 21). O papel de filtro utilizado é modelo Boeco Germany grade 389 – 84 g.m⁻².



Figura 21 - Filtração do extrato solo/solução com metal cádmio.

Por fim, para análise das concentrações iniciais e finais das amostras foi utilizado Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240 FS, conforme método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

5.2.2 Ensaio de equilíbrio em lote com Pb e Zn – Universidade de Aveiro (Portugal)

Nesta etapa do projeto, os ensaios de equilíbrio em lote foram realizados no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, utilizando uma amostra de material inconsolidado transportado e soluções em concentrações distintas de Pb e Zn. A massa de material inconsolidado transportado utilizada foi de 10g, portanto, considerando a razão solo/solução de 1:5, as soluções dos metais tiveram volume de 50 mL.

Para a preparação das soluções contaminantes, foram utilizados os seguintes sais: nitrato de chumbo e nitrato de zinco (Figura 22), das marcas VWR e Alfa Aesar, respectivamente. Para a preparação das soluções-mãe (1000 mg/L) de Pb e Zn foram utilizados aproximadamente 1,6g e 4,6g, respectivamente.



Figura 22 - Sais de chumbo e zinco utilizados na preparação das soluções contaminantes. A) Nitrato de Chumbo II VWR® ; B) Nitrato de Zinco Alfa Aesar®.

Inicialmente, foram preparadas soluções-mãe de 1000 mg/L, e por intermédio dessas soluções foram realizadas diluições em balões de 500 mL para obter as concentrações de interesse (50, 100, 150, 200 e 250 mg/L). A Figura 23 exibe as diferentes etapas na preparação das soluções-mãe e intermediárias empregadas nos ensaios de equilíbrio em lote.

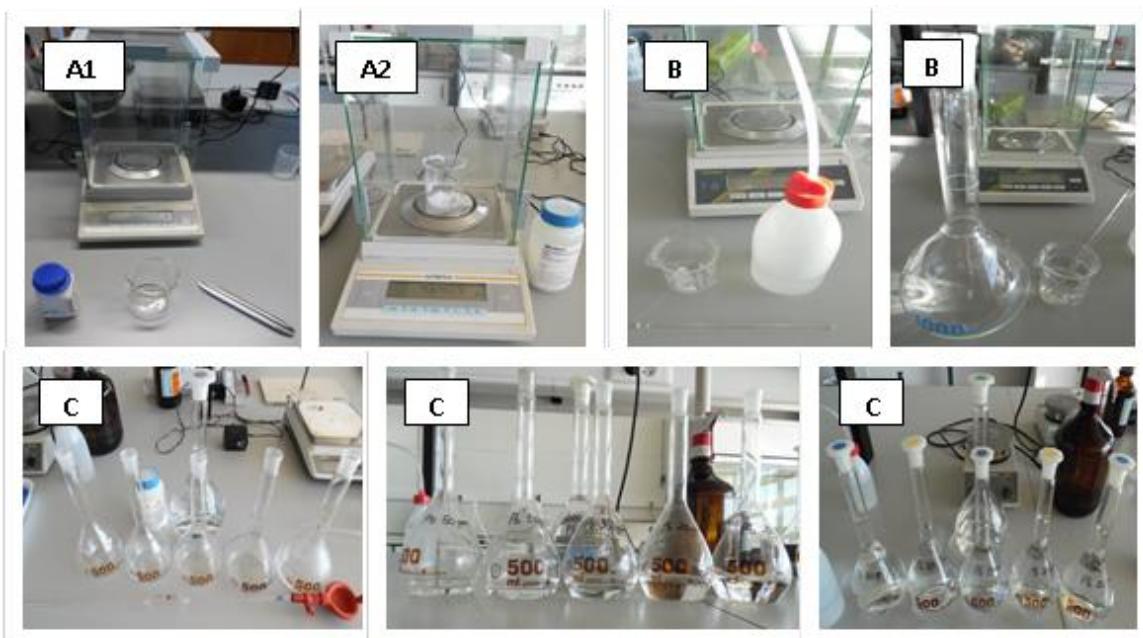


Figura 23 - Preparação das soluções-mães utilizadas nos ensaios de equilíbrio em lote. A) Medição das massas dos sais (A1 – Chumbo, A2 – Zinco); B) Dissolução do sal em água destilada; C) Diluição das soluções.

Após preparação das soluções, mediu-se a massa de material inconsolidado (aproximadamente 10g) no erlenmeyer com utilização da balança analítica (Figura 24).

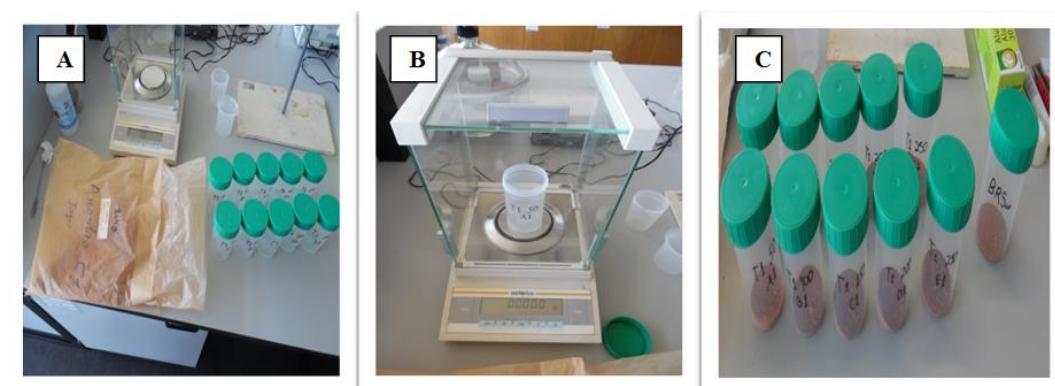


Figura 24 - Da esquerda para a direita: A) Amostra de material inconsolidado e frascos; B) Medição da massa de material inconsolidado utilizando balança analítica; C) Frascos com amostras de material inconsolidado.

Para mistura da solução com sal (de determinado metal dissolvido) com a amostra de material inconsolidado utilizou-se uma proveta (Figura 25).

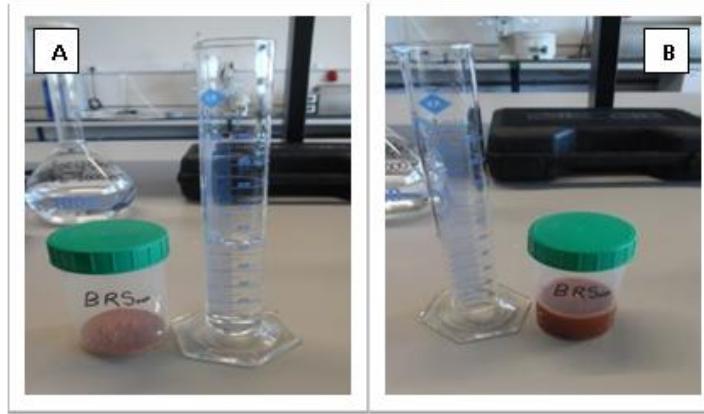


Figura 25 - Da esquerda para a direita: A) Preparo da amostra Solo-Solução; B) Amostra Solo-Solução.

Para agitação da amostra solo-solução, foi utilizado o agitador orbital de rotação modelo Reax 2, Heidolph® (Figura 26) com frequência de 30 rpm.



Figura 26 - Agitador Orbital de rotação empregado para agitação dos extratos solo-solução.

As leituras de pH foram realizadas com pHmetro HANNA Instruments® modelo HI9025, com eletrodo de vidro combinado HANNA modelo HI3031. Já a condutividade elétrica (CE) foi medida utilizando um condutivímetro HANNA Instruments® modelo HI9033 (Figura 27).

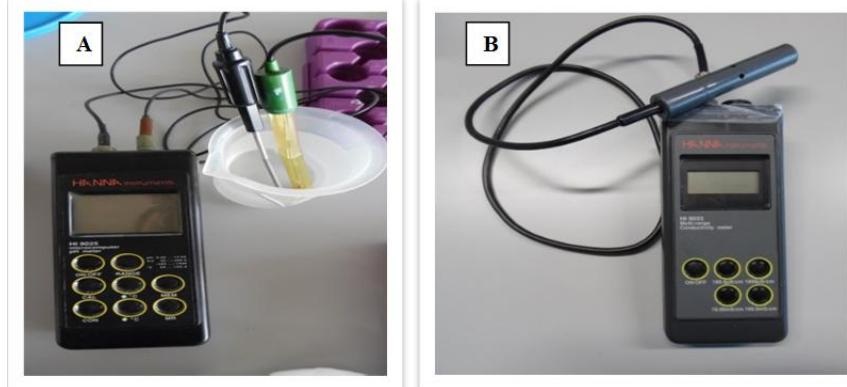


Figura 27 - Da esquerda para a direita: A) pHmetro HANNA HI9025 (medidas de pH); B) Condutivímetro HANNA HI9033.

Após agitação por 24 horas, a razão solo-solução foi centrifugada por 10 minutos a 3500 rpm, para separação das fases. O equipamento utilizado para essa etapa foi a Centrífuga modelo Megafuge 1.0, da Heraeus® (Figura 28).

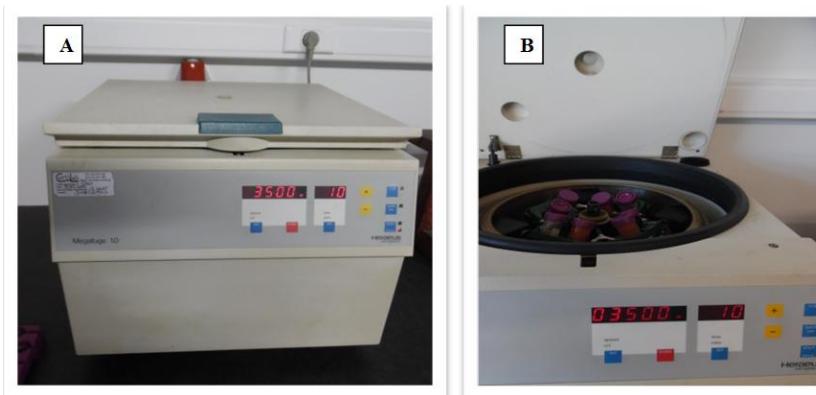


Figura 28 - Da esquerda para direita: A) Centrífuga Megafuge 1.0 empregada para separação das fases dos extratos solo-solução; B) Tubos de centrífuga com amostras solo-solução no interior da centrífuga.

Com a separação das fases, as amostras solo-solução foram filtradas em Papel Filtro Whatman™ 595 com diâmetro 125 mm (Figura 29).

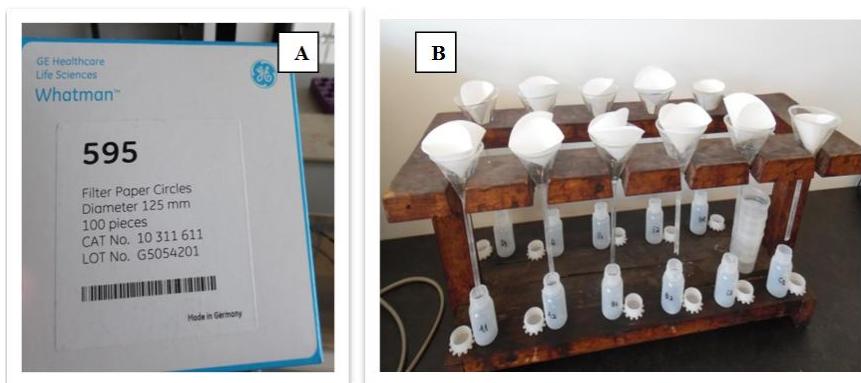


Figura 29 - Da esquerda para a direita, A) Filtros 595 com 125 mm de diâmetro; B) Filtração das amostras solo-solução.

As soluções filtradas foram colocadas em tubos de centrífuga, conforme Figura 30, para posterior análise das concentrações no Espectrofotômetro de Absorção Atômica.



Figura 30 - Armazenamento das amostras filtradas em tubos de centrífuga para análise posterior.

Antes da análise das concentrações dos metais, foram realizadas as diluições necessárias, com o auxílio de uma micropipeta, de acordo com o espectro de medição do Espectrofotômetro de Absorção Atômica. Para o Pb, o alcance do equipamento é de 0,5 a 5 mg/L e para o Zn só é possível ler entre 0,5 e 2,5 mg/L. Desse modo, diluíram-se as amostras de acordo com a concentração esperada. Na Figura 31 está exemplificada uma diluição realizada para verificação da concentração inicial das soluções intermediárias.



Figura 31 - Diluição das amostras para medição da concentração de Pb/Zn por Absorção Atômica.

Por fim, para análise das concentrações iniciais e finais das amostras foi utilizado Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida GBC® modelo Avanta Σ (Figura 32), conforme método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

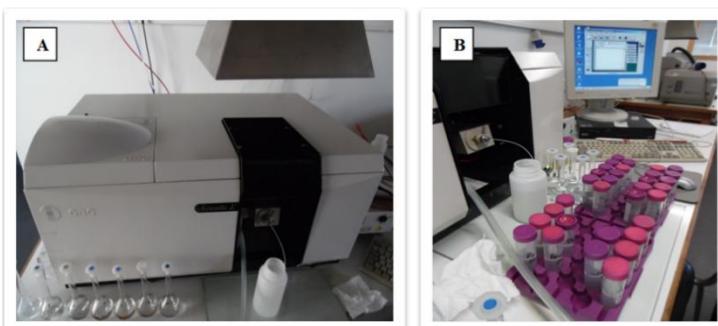


Figura 32 - Da esquerda para a direita, A) Espectrofotômetro de absorção atômica Avanta Σ utilizado para análise das concentrações dos metais; B) Análise das concentrações de Pb/Zn nas amostras diluídas, por absorção atômica.

6. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCONSOLIDADO TRANSPORTADO

6.1. Revisão dos Trabalhos Anteriores

O material inconsolidado transportado empregado na presente pesquisa foi anteriormente caracterizado por Silva (2013) e Rodriguez (2013).

Na pesquisa de Rodríguez (2013), o material inconsolidado transportado foi caracterizado por meio dos seguintes ensaios: massa específica dos sólidos, análise granulométrica conjunta, limites de consistência de Attemberg, difratometria de Raios-X, (DRX), fluorescência de Raios-X (FRX), adsorção de azul de metileno, análise térmica diferencial (ATD), análise térmica gravimétrica (ATG), potencial

hidrogeniônico (pH), ΔpH , potencial de oxi-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), microscopia eletrônica de varredura com energy dispersive spectroscopy (MEV/EDS), análise química total e determinação do teor de matéria orgânica. A autora realizou também ensaio de equilíbrio em lote para avaliação da capacidade de adsorção do Pb, nas concentrações de 50, 100 e 150 mg/L, para 20g de solo e tempo de contato de 48 horas, empregando soluções de cloreto de chumbo II (PbCl_2), razão solo/solução 1:5 sob temperatura de 26°C. No decorrer do ensaio foram realizadas medidas de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (C.E). Após ensaio, para interpretação dos resultados foram empregados diferentes modelos de isotermas (Linear, Freundlich e Langmuir I e II).

Silva (2013) em seu estudo caracterizou o material inconsolidado transportado por meio dos seguintes ensaios: matéria orgânica, ΔpH , compactação e permeabilidade. A autora também realizou ensaios de equilíbrio em lote, empregando razão solo/solução 1:5 (20g de solo e 100 mL de solução contaminante), tempo de contato de 24 horas e concentrações iniciais de 30, 60, 90, e 120 mg/L de Pb (solução de cloreto de chumbo - PbCl_2). Durante o ensaio de equilíbrio em lote foram realizadas medições dos parâmetros físico-químicos (pH, CE e Eh).

No Quadro 1 apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos por Rodriguez (2013) e Silva (2013) para o material inconsolidado tranportado.

Quadro 1 - Síntese dos resultados obtidos para o material inconsolidado transportado (Rodríguez, 2013; Silva, 2013).

Resultados obtidos em estudos anteriores	Rodriguez (2013)	Silva (2013)
<i>Caracterização geológica-geotécnica</i>	ΔpH	-1,00
	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	45,00
	M.O (%)	6,34
	CTC (meq/100g)	7,48
	Mineralogia	Illita, caulinita, muscovita, quartzo
	IP (%)	33,55
	LP (%)	48,45
	LL (%)	82,00
	K_d	23,77
	$K_f(\text{cm}^3/\text{g})$	81,80
<i>Ensaio de Equilíbrio em Lote (Pb)</i>	N	0,59
	S_m	Lang. I
		676,58
		Lang. II
	b	499,08
	A máx (%)	0,04
		89,11
		0,171
		96,56

- Não determinado

Segundo Rodriguez (2013), o material inconsolidado transportado apresenta 86% de fração fina (silte + argila), sendo que deste total, 54,80% corresponde à fração argila. Ainda conforme esta autora, este material é composto por caulinita, muscovita, ilita e quartzo (Quadro 1).

O teor de matéria orgânica determinado no material inconsolidado transporato foi de 9,45%, segundo Silva (2013). Este valor foi superior ao valor obtido por Rodriguez (6,34%) para a mesma amostra (Quadro 1).

O ensaio para determinação da capacidade de troca catiônica realizado por Rodriguez (2013) indicou baixa CTC (7,48 meq/100g). Este valor, geralmente caracteriza a presença de caulinita.

Silva (2013) obteve ΔpH de -0,55 enquanto que Rodriguez (2013) obteve valor de -1,00 para esse parâmetro no mesmo material inconsolidado, indicando, em ambos os estudos, predominância de cargas negativas no material inconsolidado transportado. Este fato pode estar relacionado à presença de argilominerais e da matéria orgânica neste material.

No ensaio de equilíbrio em lote realizado por Rodriguez (2013), a maior adsorção do Pb foi de 89,11% na concentração teórica de 50 mg/kg, enquanto que no estudo de Silva (2013), a maior adsorção foi de 96,56% na concentração teórica de 30 mg/kg (Quadro 1). Em relação às isotermas de adsorção, para Silva (2013) o modelo matemático que melhor representou a adsorção do Pb pelo material inconsolidado transportado foi a isoterma de Freundlich ($R^2 = 1,0$), seguido pelos modelos de Langmuir II ($R^2 = 0,97$) e Linear ($R^2 = 0,97$), e por fim, a pior representação foi dada pelo modelo de Langmuir I ($R^2 = 0,95$). Já no estudo realizado por Rodriguez (2013), o modelo matemático mais adequado aos dados também foi o de Freundlich. Alguns dos parâmetros obtidos por Rodriguez (2013) e por Silva (2013), dos modelos matemáticos das isotermas de adsorção, indicaram alto potencial de atenuação de contaminantes pelo material inconsolidado, como o K_f (81,80 cm³/g e 131,58 cm³/g, respectivamente) e o Sm (676,58 e 1062,08, respectivamente). De acordo com o IBAMA, valores entre 50 e 150 cm³/g para o parâmetro K_f são classificados como de grande capacidade de adsorção. Por outro lado, o valor de N (0,59 e 0,47, respectivamente) abaixo de 1 indica que o processo de adsorção é desfavorável (Zuquette et al., 2007).

6.2. Resultados obtidos no presente estudo

6.2.1 – Caracterizações do material inconsolidado transportado

6.2.1.1 - Parâmetros físico-químicos

A Tabela 1 apresenta os valores de pH em água, em solução de cloreto de cálcio (CaCl₂), em solução de cloreto de potássio (KCl) e o ΔpH . Além destes valores, a Tabela 1 também apresenta o valor de condutividade elétrica (CE) para o material inconsolidado transportado.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos obtidos no material inconsolidado transportado.

Parâmetros físico-químicos – Material inconsolidado transportado	
pH H ₂ O	4,7
pH CaCl ₂	4,0
pH KCl	4,0
ΔpH^*	-0,71
Condutividade Elétrica (μS/cm)	25,75

* $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$

Para o material inconsolidado transportado o valor de pH obtido em H₂O (4,7) superou os valores do mesmo parâmetro obtidos em soluções de CaCl₂ (4,0) e KCl (4,0), conforme observado na Tabela 1.

O valor de ΔpH (encontrado a partir da diferença entre o pH em solução de KCl e o pH em solução aquosa) foi negativo (-0,71), indicando a predominância de cargas negativas (relação maior com os cátions do que com os ânions), o que possivelmente está diretamente relacionado com a presença de argilominerais e de matéria orgânica.

Nos estudos realizados por Rodriguez (2013) e Silva (2013) com o mesmo material inconsolidado transportado, os valores de pH para soluções com água e KCl foram inferiores aos obtidos no presente estudo (possivelmente, devido a precisão dos equipamentos empregados), com exceção do pH em solução aquosa obtido por Rodriguez (2013) ($pH_{H_2O} = 4,7$). Rodrigues (2013) e Silva (2013), também obtiveram resultados negativos para o delta pH.

Por fim, a condutividade elétrica obtida pelo ensaio de CE (25,8 µS/cm) indicou a baixa concentração de íons solúveis presentes no extrato aquoso do material inconsolidado. Rodriguez (2013) obteve para o mesmo material, condutividade elétrica de 44 µS/cm, esse valor um pouco mais elevado, possivelmente está ligado a precisão da técnica empregada para tal determinação.

6.2.1.2 - Capacidade de troca catiônica (CTC)

O ensaio de capacidade de troca catiônica baseado na ISO 13536:1995 teve como valor obtido de CTC para o material transportado 9,22 meq/100g (Tabela 2). O baixo valor de CTC pode estar relacionado, segundo Rodriguez (2013), ao revestimento dos minerais presentes no material inconsolidado transportado por óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Isso ocorre com certa frequencia nos solos tropicais.

Tabela 2 - Capacidade de troca catiônica do material inconsolidado transportado.

Capacidade de Troca Catiônica – Material inconsolidado transportado	
CTC (meq/100g ou cmolc/kg)	9,22

De acordo com o Quadro 2, proposto por Santos (1989), o material inconsolidado transportado possui predominância de caulinita por conta da CTC obtida pelo ensaio estar na faixa de 3 a 15 meq/100g.

Quadro 2 - Faixa usual de CTC para alguns argilominerais (extraído de Santos, 1989).

ARGILOMINERAL	FAIXAS CTC (meq/100g)
Caulinita	3 a 15
Haloisita	5 a 10
Endelita ou Haloisita	10 a 40
Montmorilonita	80 a 150
Ilita	10 a 40
Vermiculita	100 a 150
Clorita	10 a 40
Sepiolita-paligorsquita	20 a 30

No estudo realizado por Rodriguez (2013), o valor de CTC (7,48 meq/100g) para o mesmo material inconsolidado foi próximo ao obtido no presente estudo e indicou também a presença predominante de caulinita, de acordo com Santos (1989).

Cabe lembrar, que a CTC medida é referente à amostra total do material inconsolidado, com porcentagem de 54,80% de fração argila. Assim, a CTC real da argila deve ser maior. Neste contexto, além da caulinita, a amostra pode também apresentar certa quantidade de ilita.

Rowe et al. (1995) apresentam como valor mínimo de CTC para utilização de um solo como barreira selante o valor de 10 meq/100g. O valor encontrado no ensaio está próximo desse limite, porém, deve-se lembrar que esse valor é para solos temperados, e portanto, é apenas um indicativo para comparação.

6.2.1.3 - Teor de matéria orgânica (MO)

O teor de matéria orgânica obtida pelo método loss-on-ignition (LOI) foi de 4,20% ou 42 g/kg (Tabela 3).

Tabela 3 - Resultados do ensaio de teor de matéria orgânica por loss-on-ignition.

Teor de matéria orgânica – Material inconsolidado transportado	
Teor de MO (%)	4,20
Teor de MO (g/kg)	42,00

Este parâmetro reveste-se de extrema importância no estudo da adsorção de metais por materiais inconsolidados, pois ele afeta positivamente essa capacidade, inferindo nas cargas negativas do mesmo.

Nos dois estudos (Rodriguez, 2013; Silva, 2013), o teor de matéria orgânica do material inconsolidado transportado foram maiores do que o teor de MO encontrado no presente estudo. Os valores desse parâmetro em ambos os estudos anteriores foram obtidos pelo mesmo método (ataque com peróxido de hidrogênio), sendo que o valor obtido para Rodriguez (2013) foi de 6,34% e para Silva (2013) foi de 9,45%, o que indica imprecisão do método pela diferença entre os valores determinados. O método utilizado na presente pesquisa (LOI) tende a ser mais preciso e o valor do teor de matéria orgânica foi mais baixo (4,20%).

Segundo Raji (1991), a presença de matéria orgânica no material inconsolidado demonstra a ação dos agentes biológicos, incorporando dois elementos importantes (carbono e nitrogênio) que não existiam no material de origem. Desse modo, solos com maior teor de matéria orgânica favorecem a retenção de contaminantes. O valor obtido para o solo transportado no ensaio (4,20 %) é baixo, sendo, portanto, um aspecto negativo para sua utilização como barreira selante, quando observado isoladamente.

6.2.1.4 - Difratometria de Raio X

Por meio do ensaio de DRX foram identificados no material inconsolidado transportado a presença dos seguintes minerais: caulinita, quartzo, goetita e muscovita. Deve-se notar que o ensaio foi realizado sem tratamento da amostra de material inconsolidado e com ausência de lâminas orientadas, para análise no difratômetro de Raios-X. A Figura 33 apresenta o difratograma do material inconsolidado transportado. Nota-se, portanto, que esse material é constituído por caulinita, confirmando-se assim os resultados obtidos para a CTC.

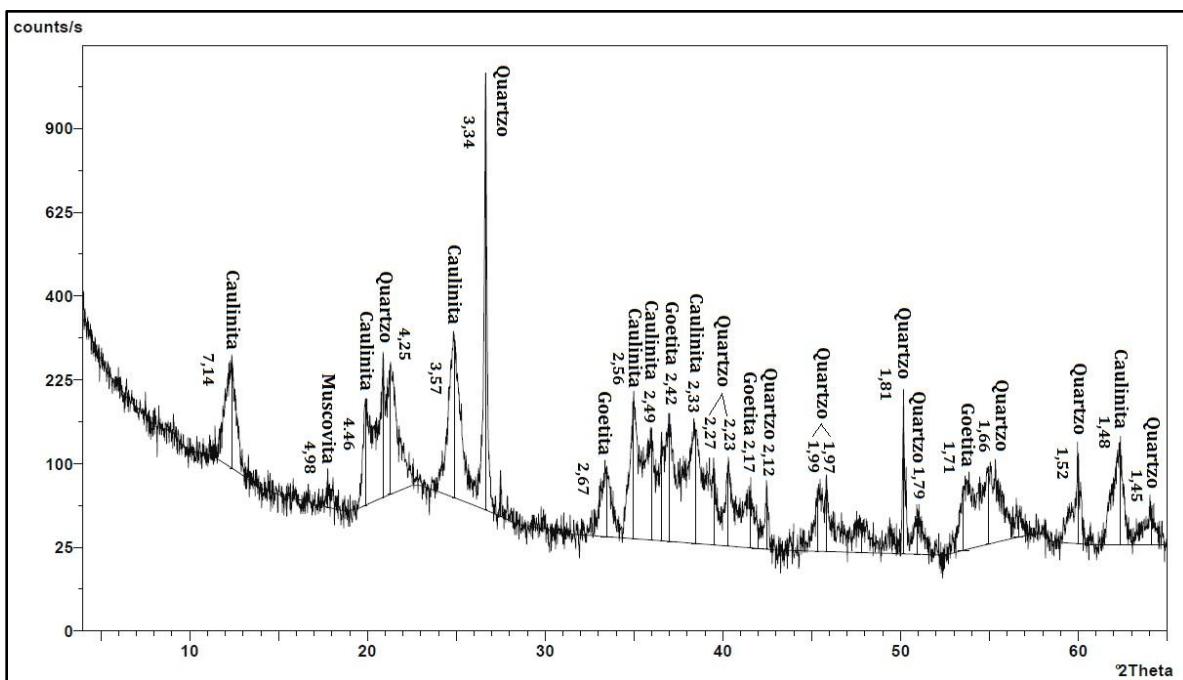


Figura 33 - Difratograma do material inconsolidado transportado.

Para Rodriguez (2013), em seu ensaio de DRX, o material inconsolidado transportado apresentou a seguinte composição: ilita, caulinita, muscovita e quartzo, sendo a única diferença notada, o mineral goetita identificado no presente estudo, ao invés do mineral ilita obtido pela autora.

Argilominerais com maior potencial de adsorção catiônica estimulam a diminuição da movimentação de contaminantes para a solução do solo. Desse modo, a caracterização mineralógica é fundamental para interpretação de mecanismos de biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos, considerando que a mineralogia influencia na magnitude de cargas elétricas do solo (Almeida, 2009).

6.6.2. – Ensaio de equilíbrio em lote

Os ensaios de equilíbrio em lote (batch test) foram realizados para o material transportado inconsolidado, empregando razão material inconsolidado/solução de 1:5, tempo de contato de 24 horas e concentrações iniciais de sais de nitrato de Cd, Pb e Zn de 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L.

Para maior controle dos processos físico-químicos que atuam no ensaio determinaram-se, antes da agitação e após agitação e filtração, os valores de pH e CE, e, no caso do ensaio de equilíbrio em lote com o metal Cd, também o Eh. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos para cada metal em solução. As Figuras 34 a 40 exibem a representação gráfica desses resultados para comparação dos mesmos.

Tabela 4 - Resultados dos parâmetros físico-químicos antes e depois da agitação para os três metais no ensaio de equilíbrio em lote com material inconsolidado transportado.

Análise dos parâmetros físico-químicos – Ensaio de equilíbrio em lote										
Metal em solução	Ct (mg/L)	pH			Eh (mV)			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
		Inicial	Após mistur	Final	Inicial	Após mistur	Final	Inicial	Após mistur	Final
Pb	50	4,0	4,0	4,9	ND	ND	ND	72,3	86,0	93,5
	100	4,2	3,9	4,5	ND	ND	ND	133,5	167,5	131,0
	150	4,3	3,7	4,2	ND	ND	ND	193,3	220,0	170,0
	200	4,4	3,6	4,0	ND	ND	ND	257,0	300,0	226,0
	250	4,5	3,5	3,8	ND	ND	ND	313,0	360,0	271,0
Zn	50	5,1	3,8	5,2	ND	ND	ND	210,0	226,0	206,0
	100	5,1	3,6	5,0	ND	ND	ND	363,0	388,0	353,0
	150	5,1	3,6	4,7	ND	ND	ND	522,0	550,0	490,0
	200	5,2	3,6	4,4	ND	ND	ND	683,0	723,0	642,0
	250	5,2	3,6	4,3	ND	ND	ND	862,0	870,0	830,0
Cd	50	4,7	3,6	4,4	+455	+400	+370	101	111	140
	100	4,7	3,8	4,1	+412	+397	+387	195	205	210
	150	4,6	3,8	3,9	+410	+400	+382	291	298	301
	200	4,5	3,8	4,2	+408	+400	+380	382	382	387
	250	4,4	3,8	3,9	+412	+400	+351	473	470	452

Ct – Concentração teórica; Eh – Potencial de Oxirredução (mV); CE – Condutividade Elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$); ND – não determinado.

De acordo com a Tabela 4 e com as Figuras 34, 35 e 36 pode-se constatar que os valores de pH variaram de 3,5 a 5,2, sugerindo mobilidade dos cátions, o que mantém o contaminante (metal) solúvel e, assim, dificulta sua precipitação, sendo essa situação favorável para esse tipo de ensaio. Nota-se que o pH inicial da solução de mesma concentração de metal reduziu, no geral, após contato com o material inconsolidado, indicando que a presença desse material altera esse parâmetro físico-químico (Tabela 4).

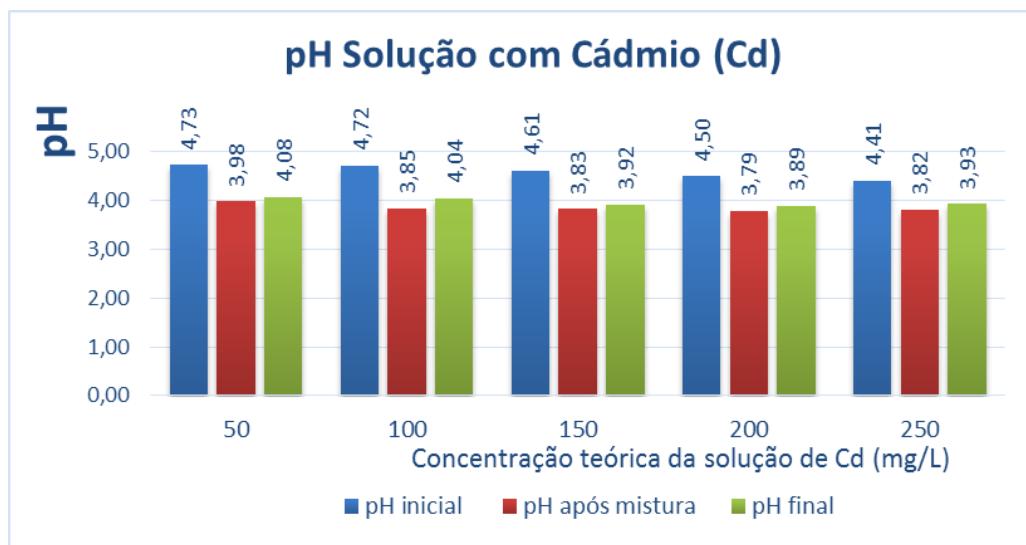


Figura 34 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.

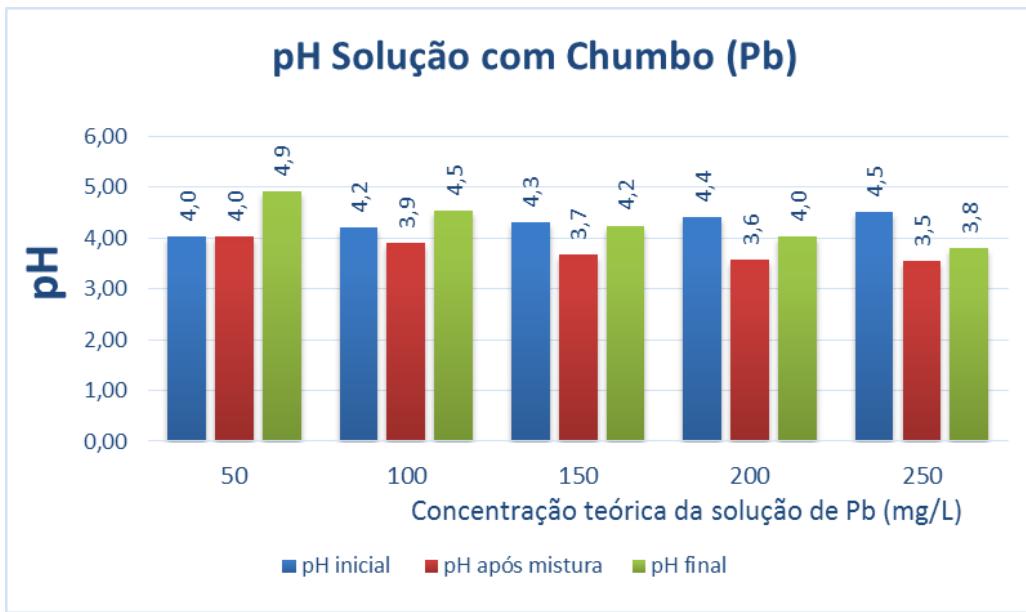


Figura 35 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Pb - material inconsolidado transportado.

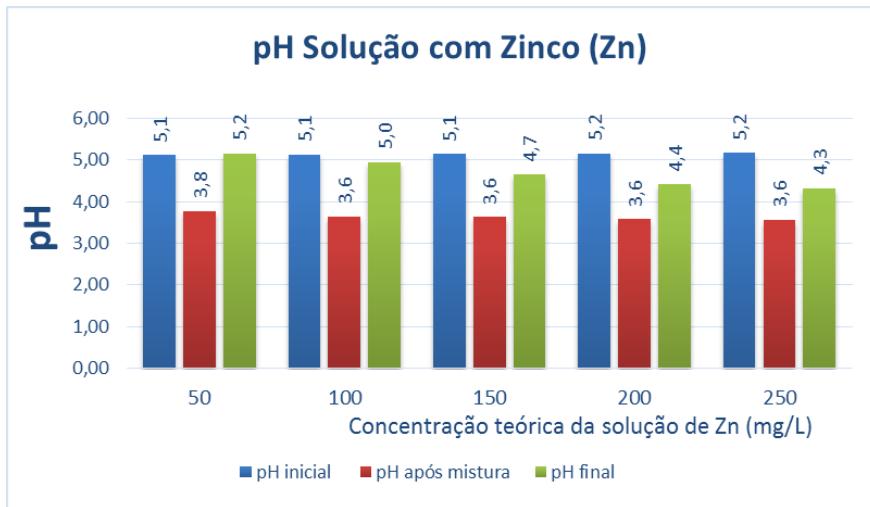


Figura 36 - Gráfico da variação de pH para solução contendo Zn - material inconsolidado transportado.

Em relação às concentrações dos contaminantes, no geral, observa-se um ligeiro aumento do pH nas soluções iniciais dos metais, com um aumento das concentrações dos mesmos (Tabela 4). Esse comportamento não é constatado para as soluções de Cd (Figura 34), visto que com aumento da concentração do metal, há diminuição do pH das soluções iniciais (Figura 34).

Após mistura com o material inconsolidado, de maneira geral, ocorre o inverso, ou seja, há uma tendência com leve diminuição do pH na medida que se aumenta as concentrações dos metais na solução, indicando que o aumento da concentração dos sais de nitrato dos metais, reduzem o pH das soluções (Tabela 4). Por fim, o pH das amostras após filtração possui dois tipos de comportamento. Esse parâmetro nas amostras de material inconsolidado/solução, de mesma concentração, antes e depois da agitação, aumentaram, enquanto que com o aumento das concentrações houve gradativa redução deste parâmetro, considerando apenas o pH após filtração. Isso ocorre por conta da diminuição da concentração dos metais na solução durante o ensaio (Figuras 34, 35 e 36).

A Figura 37 apresenta os valores de potencial de oxido-redução para as soluções contendo Cd. Já a figura 38 apresenta um diagrama de estabilização do metal cádmio considerando as condições de pH e Eh.

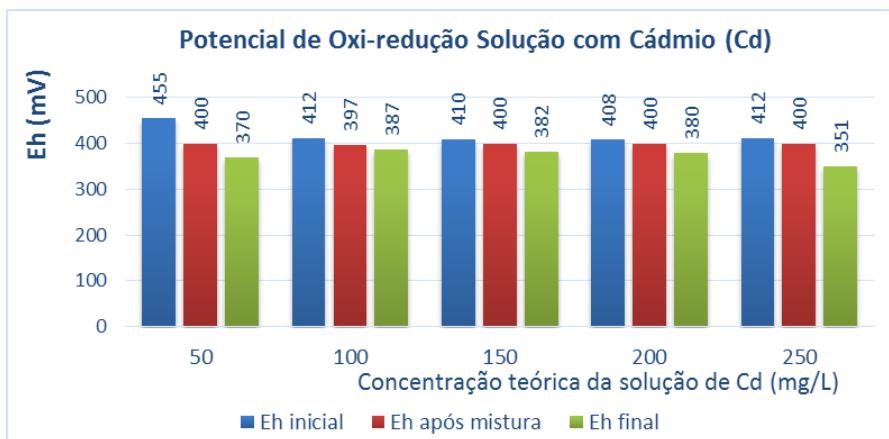


Figura 37 - Gráfico da variação de Eh para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.

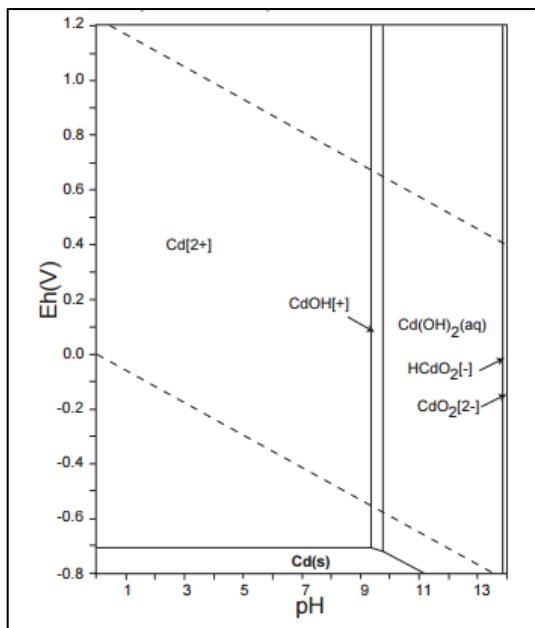


Figura 38 – Diagrama de Estabilização do metal cádmio. Extraído de Tekeno (2005).

Considerando as condições dos parâmetros de pH e Eh durante o ensaio *batch test*, percebe-se por meio da Figura 38 que o metal cádmio apresenta-se na forma iônica Cd²⁺ em praticamente todo o experimento.

Os valores de Eh variaram entre + 351 mV (amostra de concentração teórica de 250 mg/L de Cd) e + 455 mV (amostra inicial de concentração teórica de 50 mg/L da solução de Cd), apresentando alteração em relação às concentrações das soluções do Cd e o contato do material inconsolidado (Tabela 4). Verificou-se uma diminuição dos valores de Eh após filtração, indicando possivelmente a diminuição da concentração de Cd e/ou a influência do material inconsolidado nesse parâmetro durante o ensaio de equilíbrio em lote. Não houve variação do Eh de maneira linear com o aumento da concentração do Cd (Figura 37).

As Figuras 38, 39 e 40 exibem os valores de CE para as soluções contendo Cd, Pb e Zn.

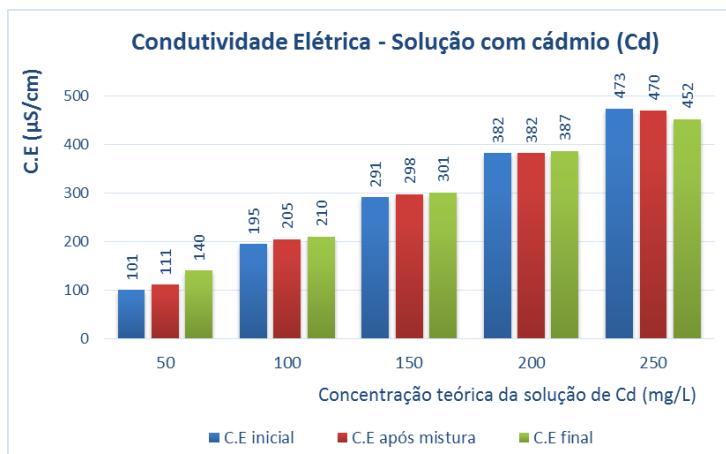


Figura 39 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Cd – material inconsolidado transportado.

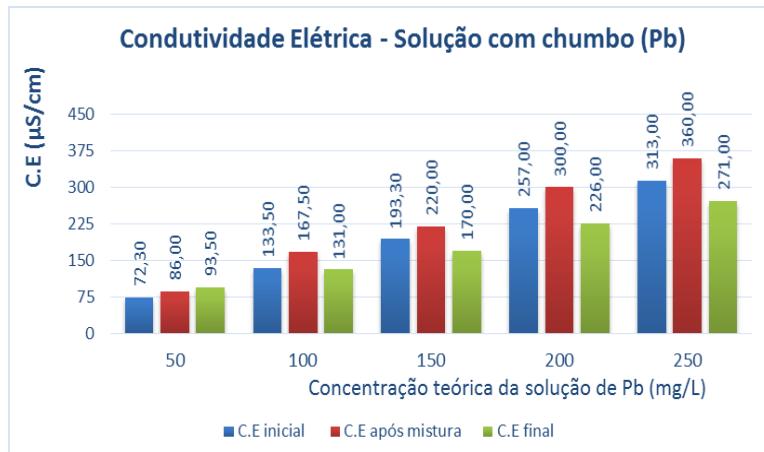


Figura 40 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Pb – material inconsolidado transportado.

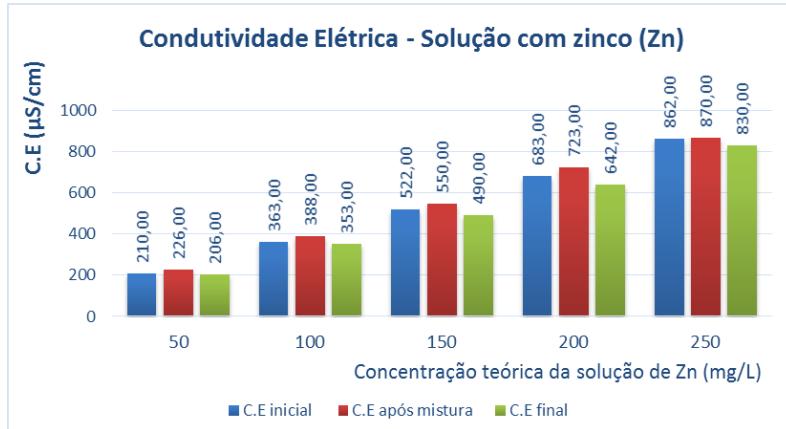


Figura 41 - Gráfico da variação de CE para solução contendo Zn – material inconsolidado.

Os valores de CE variaram de 72,30 a 870,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tal fato reflete a concentrações das soluções dos metais, o contato do material inconsolidado com a solução e o tipo de metal. Para o Pb foram registrados os menores valores de CE, sendo da ordem de 72,30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (o mais baixo) para a concentração inicial teórica de 50 mg/L, antes da mistura com o material inconsolidado transportado (Figura 39). No caso do Zn, as amostras apresentaram as maiores condutividades elétricas atingindo 870,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para amostra de 250 mg/L, após mistura com o material inconsolidado transportado, antes da agitação (Figura 40). Já o parâmetro CE durante o ensaio de equilíbrio em lote para o Cd apresentou valores intermédios em relação aos outros dois metais (Figura 38).

Em relação à concentração dos metais, verifica-se que com o aumento da mesma há um aumento dos valores de CE, indicando maior concentração de íons em solução (Tabela 4). De maneira geral, percebe-se que após a filtração, há diminuição desse parâmetro, indicando que ele está sendo influenciado pela presença do material inconsolidado transportado (Figuras 38, 39 e 40).

A partir dos dados obtidos no ensaio equilíbrio em lote, foi possível calcular as concentrações de equilíbrio dos sais (C_e) e a massa adsorvida por unidade de solo (S) para os três metais de interesse e para as cinco concentrações. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos. As Figuras 41 a 44 apresentam a representação gráfica que relaciona as concentrações adsorvidas, as concentrações teóricas e as concentrações em equilíbrio.

Tabela 5 - Resultados gerais obtidos no ensaio de equilíbrio em lote utilizando a solução dos três metais e o material inconsolidado transportado.

Resultados gerais do ensaio de equilíbrio em lote – Pb, Zn e Cd com material inconsolidado transportado							
METAL ANALISADO	MASSA DE SOLO (g)	C _t (mg/L)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	ΔC (mg/L)	S (μg/g)	A (%)
Cd	10,0998	50	46,9	15,7	31,20	154,46	66,52
	10,0119	100	92,4	50,4	42,00	209,75	45,45
	10,0718	150	137,0	100,0	37,00	183,68	27,01
	10,0135	200	193,6	143,0	50,60	252,66	26,14
	10,0406	250	292,5	214,5	78,00	388,42	26,67
Pb	10,0030	50	58,50	1,29	57,21	285,97	97,79
	10,0090	100	107,10	9,38	97,73	488,18	91,25
	10,0060	150	161,10	21,55	139,55	697,35	86,62
	10,0080	200	212,20	36,45	175,75	878,05	82,82
	10,0060	250	256,50	54,50	202,00	1009,4	78,75
Zn	10,0045	50	58,10	20,25	37,85	189,16	65,15
	10,0107	100	105,20	59,25	45,95	229,50	43,68
	10,0102	150	154,10	96,85	57,25	285,96	37,15
	10,0016	200	221,80	140,90	80,90	404,44	36,47
	10,0047	250	262,20	171,20	91,00	454,79	34,71

C_t – concentração teórica; C_o – concentração real inicial da solução; C_e – concentração da solução em equilíbrio; S – quantidade adsorvida; ΔC – concentração adsorvida; A% – porcentagem de soluto adsorvido.

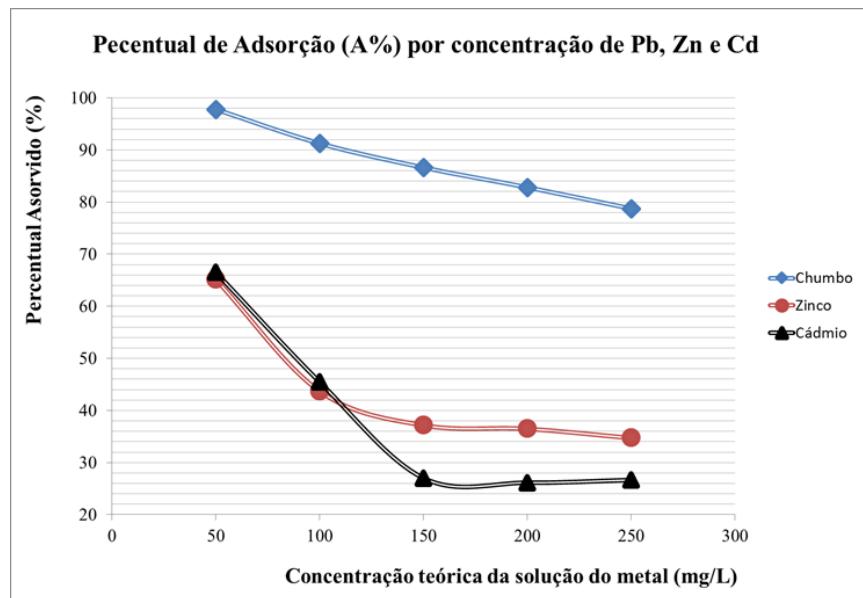


Figura 42 - Concentração adsorvida pelo material inconsolidado transportado para o Cd, Pb e Zn.

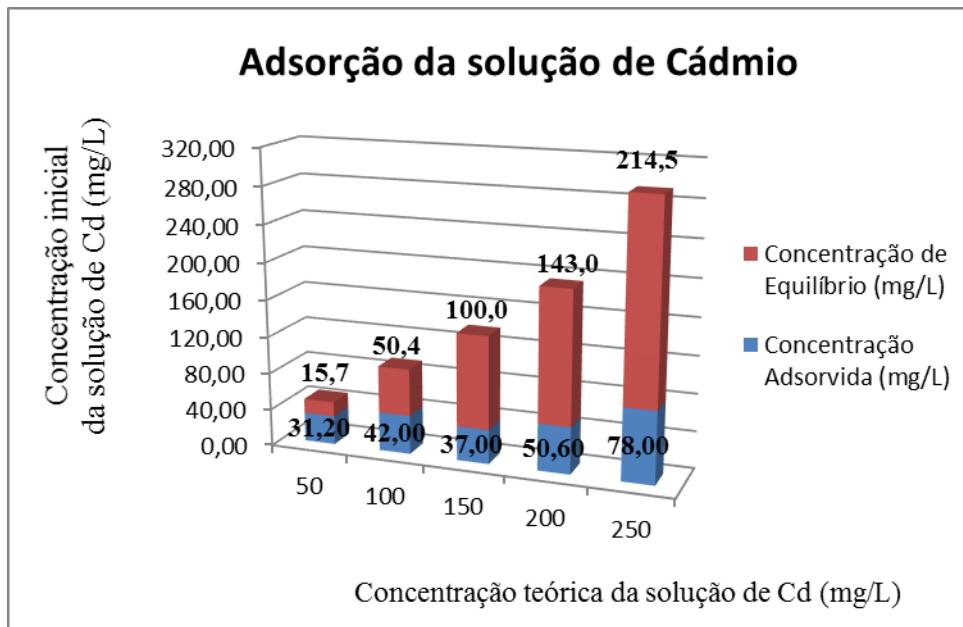


Figura 43 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Cd.

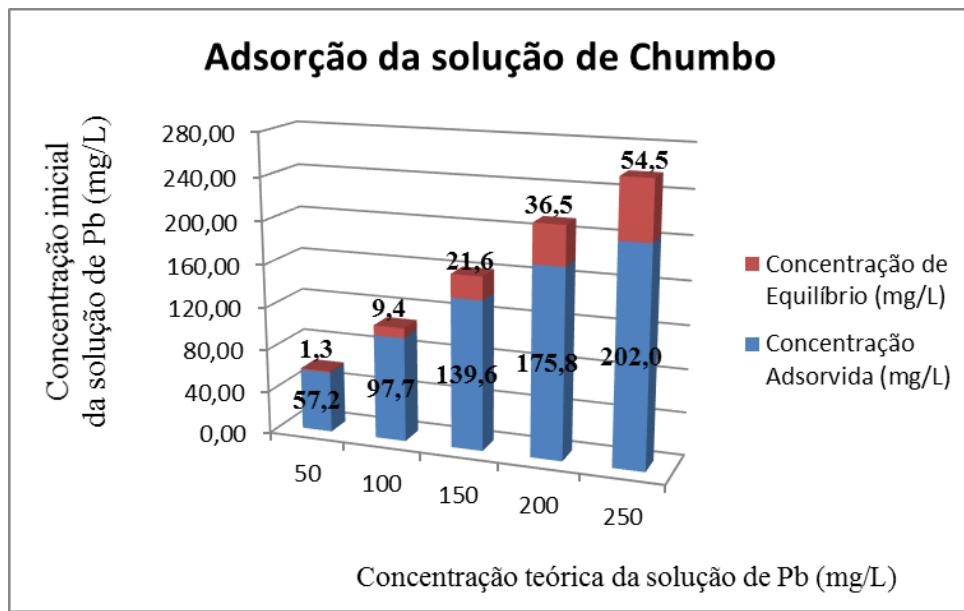


Figura 44 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Pb.

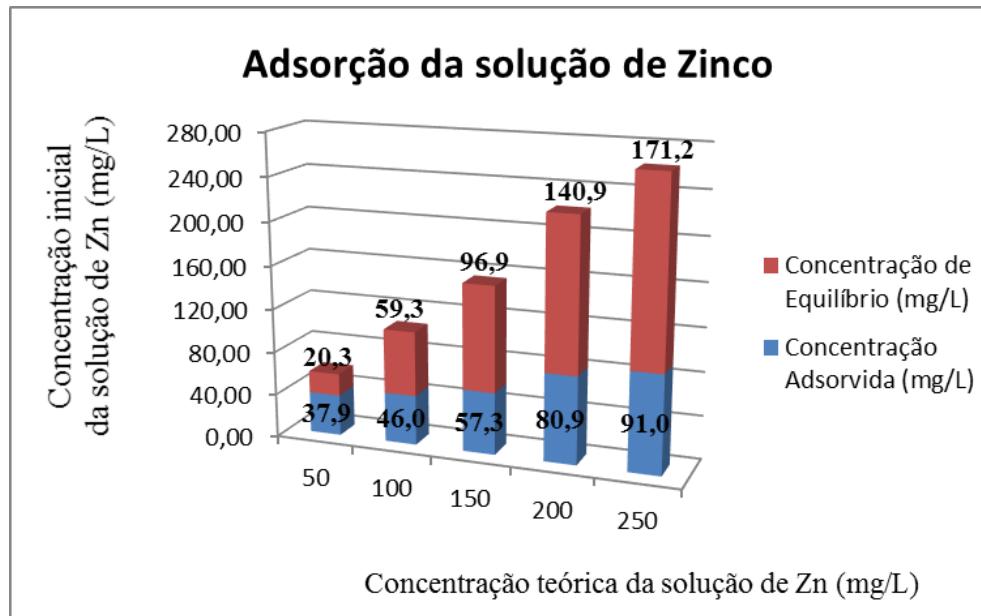


Figura 45 - Gráfico relacionando as concentrações adsorvidas e em equilíbrio de Zn.

No caso do Cd não há linearidade do S com o aumento das concentrações do metal, sendo observado valores baixos como 183,68 µg/g na concentração teórica de 150 mg/L, enquanto que na concentração teórica de 50 mg/L o valor do mesmo parâmetro foi de 152,94 µg/g (Tabela 5). Além disso, nota-se que para este metal o valor de S não ultrapassou 400 µg/g, indicando rápida saturação (de acordo com Gabas (2005) o Cd é um metal com baixos índices de adsorção pelos materiais inconsolidados, como foi observado neste ensaio).

Em relação à solução contendo Pb, à medida que ocorre o aumento da concentração inicial, o valor de S também aumenta, sendo o valor mínimo e máximo de 285,97 µg/g para concentração teórica de 50 mg/L e 1009,4 µg/g para concentração teórica de 250 mg/L.

No caso do Zn o valor de S também aumenta com a intensificação da concentração, porém, com menor intensidade, sendo o valor de S de 189,16 µg/g na concentração teórica de 50 mg/L, e de 454,8 µg/g na concentração teórica de 250 mg/L. Portanto, os valores de S referentes à adsorção de Pb são superiores aos valores de S para a adsorção de Zn, ampliando a diferença para as maiores concentrações, indicando assim, maior propensão do Zn em atingir equilíbrio cinético e, consequentemente, saturar o material inconsolidado. Esse fato é constatado para a adsorção do Zn, em que o S é 404,44 µg/g para a concentração teórica de 200 mg/L e 454,79 µg/g para a concentração teórica de 250 mg/L, indicando pequena variação do parâmetro comparado com as demais concentrações.

Para a relação entre a concentração adsorvida e a concentração inicial (A%), verificou-se para os três metais a diminuição da eficiência de adsorção à medida que se aumenta as concentrações. Silva (2013) e Rodriguez (2013) também observaram para os materiais inconsolidados transportados, que a adsorção de Pb é maior em concentrações menores. O metal com maior decaimento de adsorção foi o Cd, onde a maior percentagem de adsorção foi de 66,52% e a menor 26,14%, sendo constatada uma amplitude de aproximadamente 40 nos valores extremos de A%. No caso do Zn essa diminuição foi intermédia (próxima de 30), visto que o valor de A% atingiu 65,15% para a concentração teórica de 50 mg/L e de 34,71% na concentração teórica de 250 mg/L. O Pb foi o elemento que apresentou maior afinidade pelo material inconsolidado transportado e o decaimento de A% foi de aproximadamente 20, considerando que o valor máximo de A% foi de 97,79% na concentração teórica de 50 mg/L e o mínimo de 76,57% para concentração teórica de 250 mg/l. Notou-se ainda que a adsorção de Pb foi maior que a do Zn e Cd em todas as concentrações. Além disso, para o Cd houve maiores adsorções para as menores concentrações (50 mg/L e 100 mg/L) em relação ao Zn. Já para o Zn a maior retenção do metal em comparação com o Cd ocorreu nas maiores concentrações (150, 200 e 250 mg/L).

Obteve-se os valores de utilização da capacidade de troca catiônica do material inconsolidado na adsorção dos metais, a partir dos dados do ensaio de equilíbrio em lote. Considerando a CTC do material inconsolidado transportado de 9,22 meq/100g e os valores máximos adsorvidos para os metais Pb, Cd e Zn, os resultados em porcentagem foram, respectivamente: 10,6 %, 7,5% e 15,1%. Portanto, nota-se que a maior ocupação da CTC foi dada pelo metal zinco, seguida pelo chumbo, e, por fim com a menor ocupação o metal cádmio.

As Figuras 45 a 52 apresentam os gráficos elaborados a partir dos modelos matemáticos (Isoterma Linear, Freundlich e Langmuir I e II) para interpretação da adsorção do material inconsolidado transportado, considerando os três metais (Cd, Pb e Zn).

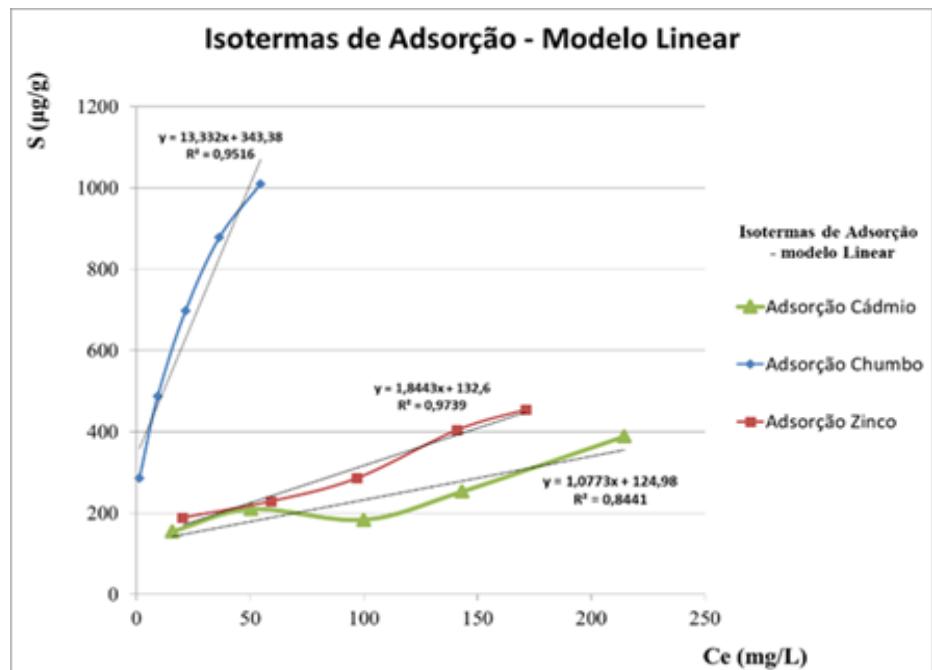


Figura 46 - Isotermas linear de adsorção para Cd, Pb, Zn.

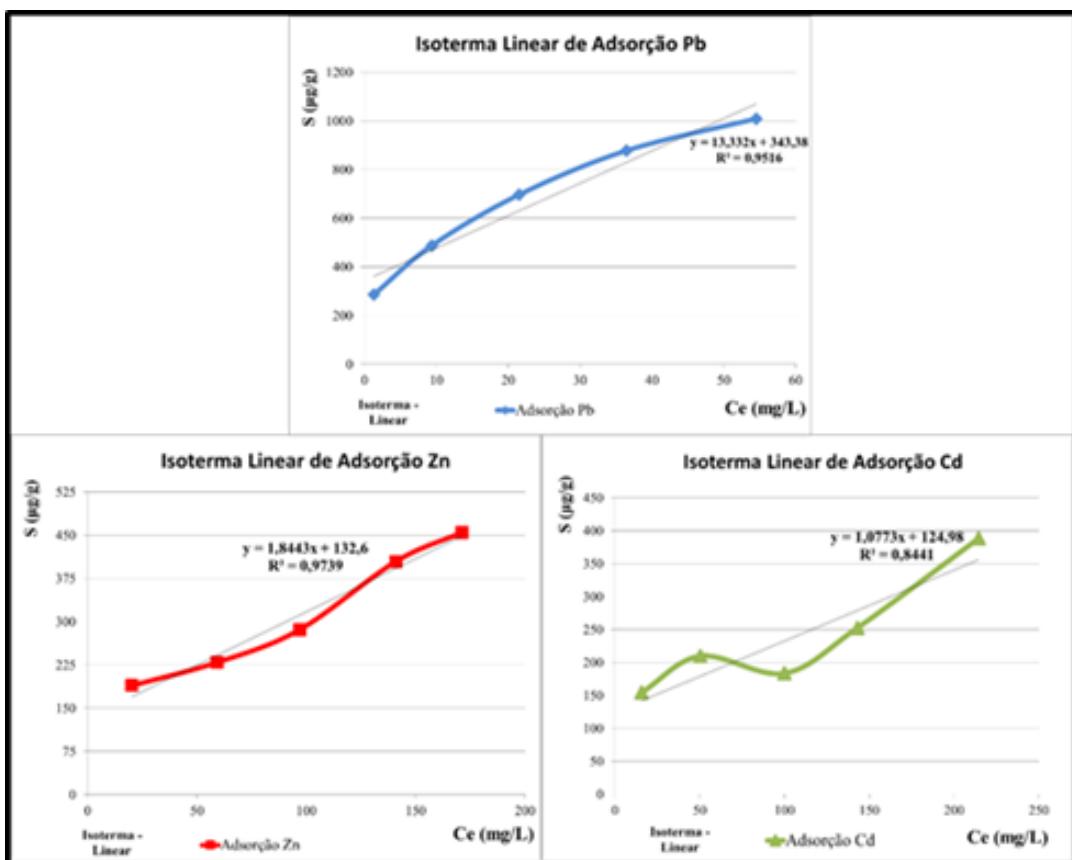


Figura 47 - Linearizações das isotermas lineares para as soluções de Cd, Pb e Zn.

A Isoterma Linear apresentou, de maneira geral, um bom ajuste para os resultados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote realizados com os metais Pb, Zn e Cd, sendo os valores de R^2 superiores a 0,8441 (erro associado à linearização da Isoterma Linear do Cd). A melhor Linearização foi a da Isoterma Linear referente a adsorção do Zn, cujo R^2 foi de 0,9739, indicando ajustes dos resultados mais próximo a uma reta. Para o Pb, a Isoterma Linear também apresentou um bom ajuste aos dados de adsorção ($R^2 = 0,950$), porém, não foi o modelo matemático mais adequado para prever o mecanismo de adsorção deste metal. No caso do Cd, percebeu-se que a Isoterma Linear não foi a mais adequada entre os metais para ajuste dos resultados, pois a mesma prevê adsorção infinita, conforme citado por Zuquette et al. (2008), o que não ocorreu nos ensaios de equilíbrio em lote aqui apresentados. Porém, mesmo assim, a Isoterma Linear foi a que melhor ajustou os dados do ensaio de equilíbrio em lote realizados com o metal Cd.

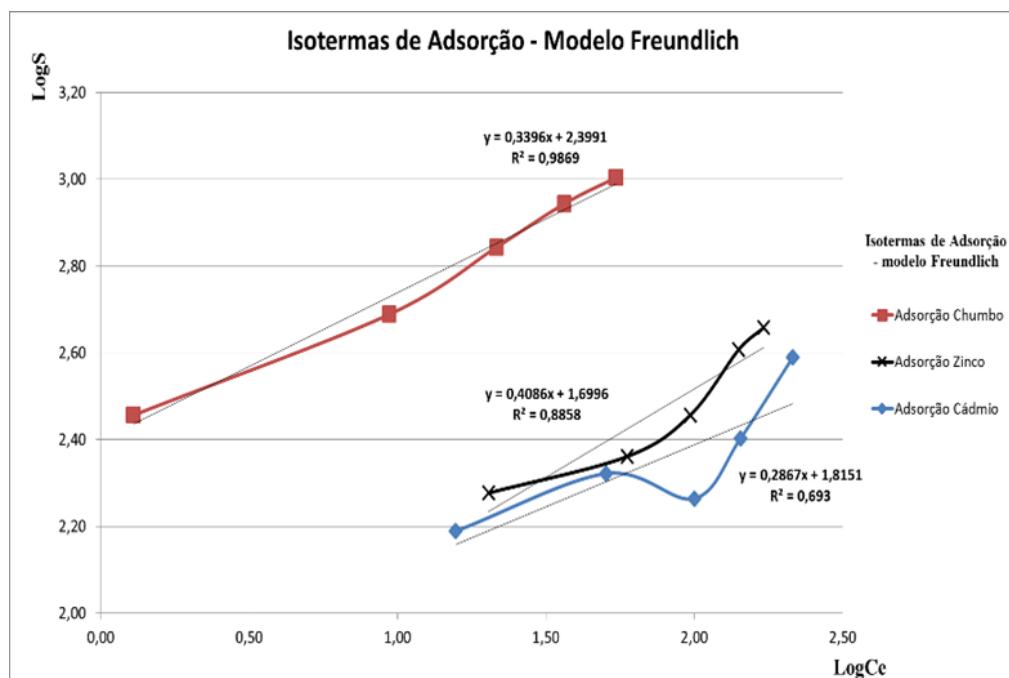


Figura 48 - Isotermas de adsorção modelo de Freundlich para Cd, Pb e Zn.

No caso das Isotermas de Freundlich, as aproximações foram melhores que para a Isoterma Linear para o metal Pb, e piores para os metais Zn e Cd (Figura 47). A melhor linearização foi para a representação da adsorção de Pb, onde o R^2 foi de 0,9869, indicando melhor ajuste para este metal. Para o Zn os resultados não foram muito satisfatórios ($R^2 = 0,886$), visto que a Isoterma Linear apresentou melhor ajuste dos dados. A pior linearização foi da Isoterma de Freundlich referente à adsorção de Cd, sendo o R^2 obtido de 0,693, indicando baixa aproximação aos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote.

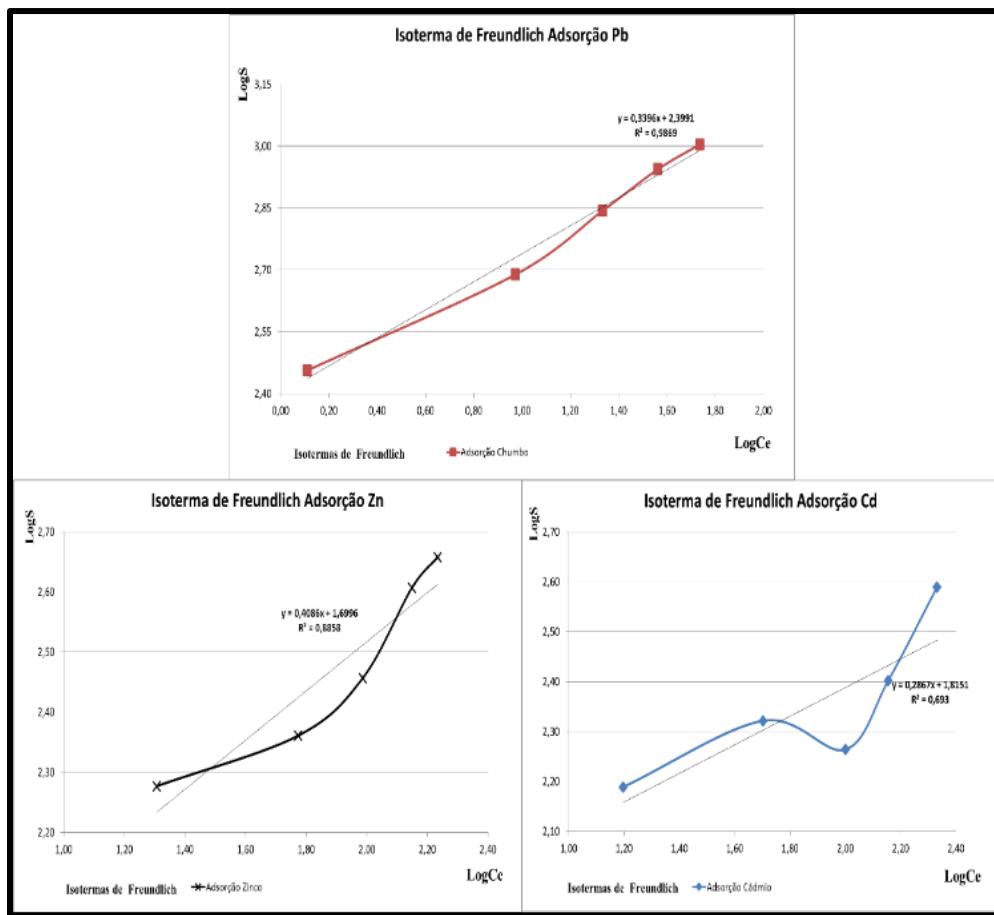


Figura 49 - Linearizações das isotermas de Freundlich para as soluções de Cd, Pb e Zn.

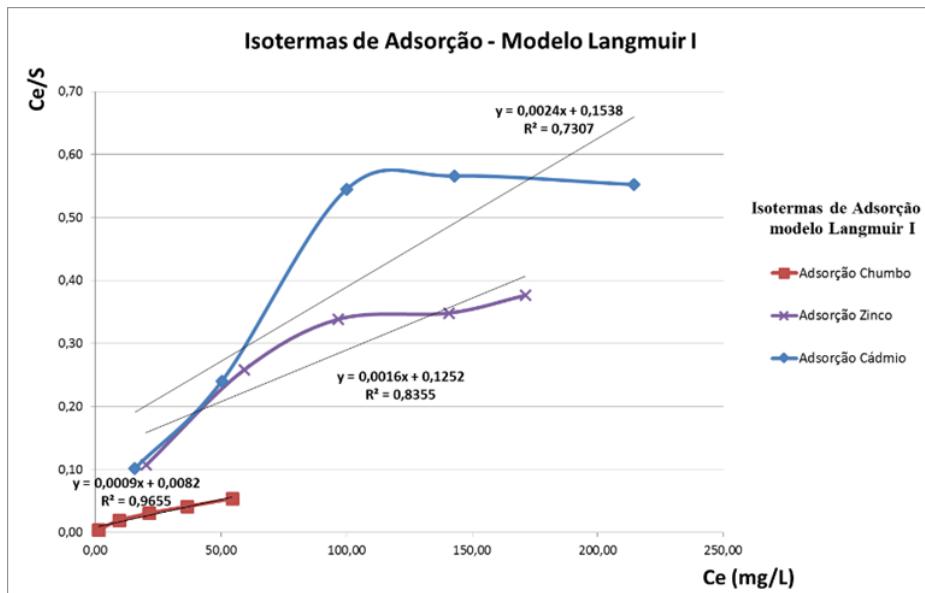


Figura 50 - Isotermas de adsorção modelo de Langmuir I para Cd, Pb e Zn.

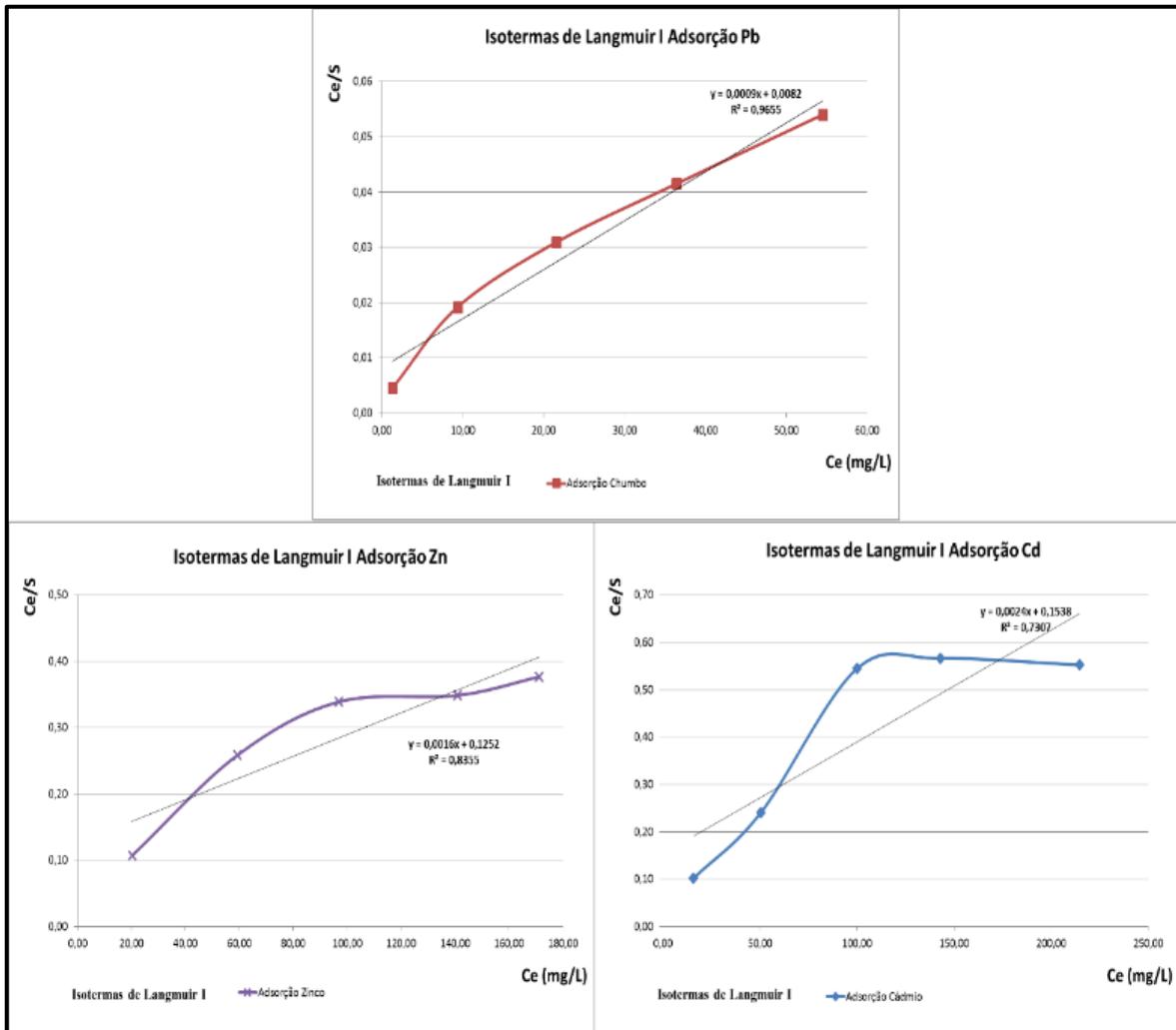


Figura 51 - Linearizações das Isotermas de Langmuir I para as soluções de Cd, Pb e Zn.

A representação da adsorção do Cd pela Isoterma de Langmuir I ($R^2 = 0,730$) foi melhor que obtida pela Isoterma de Freundlich, porém foi pior do que a Isoterma Linear. A Isoterma de Langmuir I apresentou boa aproximação para a adsorção do Pb ($R^2 = 0,965$), mas os dados referentes ao metal não foram tão bem ajustados quanto na Isoterma de Freundlich. Já as linearizações das isotermas de Langmuir I para o Zn ($R^2 = 0,8355$) foram piores que para as Isotermas de Freundlich.

Por fim, a Isoterma de Langmuir II representou o pior ajuste dos dados para os três metais. No caso do Cd, o valor do R^2 (0,601) obtido da linearização da Isoterma de Langmuir II também foi o pior ajuste dos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote. Para o Pb, a linearização da isoterma de Langmuir II apresentou R^2 (0,9106) menor do que a isoterma linear. Para o Zn também se obteve o menor valor de R^2 (0,7735).

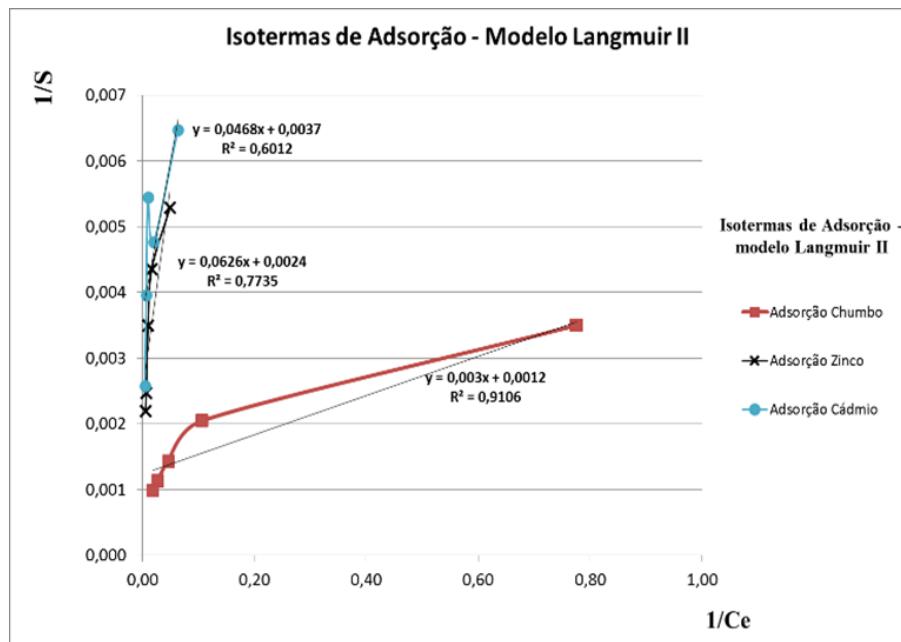


Figura 52 - Isoterma de adsorção modelo de Langmuir II para Cd, Pb e Zn.

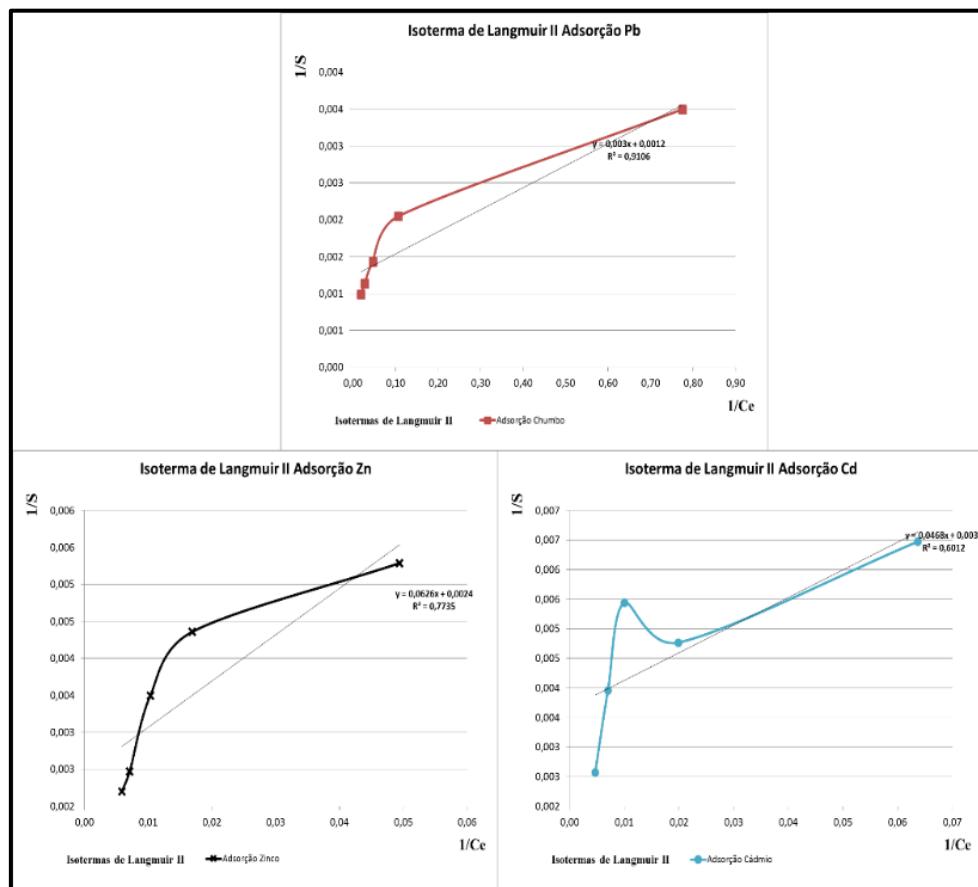


Figura 53 - Linearizações das Isotermas de Langmuir II para as soluções dos três metais.

A Tabela 6 exibe os resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas referentes aos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote.

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas referente aos dados obtidos no ensaio de equilíbrio em lote (adsorção de Cd, Pb e Zn).

Metal	Linear		Freundlich		Langmuir I			Langmuir II			
	R ²	K _d	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (mg/g)	b (cm ³ /mg)	R ²	S _{max} (mg/g)	b (cm ³ /mg)
Pb	0,952	13,33	0,987	250,67	0,34	0,965	1111,11	0,076	0,911	833,33	0,400
Zn	0,974	1,84	0,886	50,07	0,41	0,878	625,00	0,010	0,774	416,67	0,038
Cd	0,844	1,08	0,693	65,33	0,29	0,731	416,67	0,016	0,601	270,27	0,079

De modo geral, os modelos matemáticos apresentaram boa aproximação dos dados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote para os metais Pb e Zn. Porém, nota-se que alguns modelos foram mais adequados para determinados tipos de metais analisados. No caso do Pb, o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste dos dados ($R^2 = 0,987$), Silva (2013) e Rodriguez (2013) também verificaram, para o Pb, que a melhor representação dos dados do ensaio de equilíbrio em lote para o mesmo material inconsolidado transportado foi também o modelo de Freundlich. Percebe-se também, que o KF e o Kd para o Pb foram superiores aos dos outros dois metais ($KF = 250 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $Kd = 13,33$). Para Rodriguez (2013) e Silva (2013) os valores de Kd (23,77 e 21,35, respectivamente) foram maiores do que o mesmo parâmetro do presente estudo, já o KF (81,80 e 131,58 cm^3/g , respectivamente) obtidos pelas autoras foram menores que o da presente pesquisa. Para o Zn, o melhor ajuste dos dados foi fornecido pelo modelo linear ($R^2 = 0,974$) e o valor de Kd (1,84) para esse metal foi maior do que para o Cd. No ensaio de equilíbrio em lote com o metal Cd, o melhor ajuste foi dado pela Isoterma Linear ($R^2 = 0,844$) e o valor de K_f (65,33 cm^3/g) obtido para esse metal pelo modelo de Freundlich foi mais alto do que o obtido para o Zn. Em relação aos parâmetros das linearizações de Langmuir I e II, nota-se que eles foram maiores para o Pb, onde foram constatados valores de $S_{\text{máx}}$ de 1111,11 e 833,33 mg/g e b de 0,076 e 0,4 $\text{cm}^3.\text{mg}$ (Tabela 6). Nota-se que a pior representação da adsorção foi dada pelo modelo da Isoterma de Langmuir II devido a variação das adsorções para diferentes concentrações das soluções dos metais Pb, Zn e Cd. Segundo Zuquette et al. (2008), o valor de N menor que 1 obtido pelo modelo de Freundlich indicou que a adsorção destes metais é desfavorável para esses solos transportados. Todavia, de acordo com o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) apud (Alleoni e Melo, 2009) os valores de KF obtidos pelo modelo de Freundlich, maiores que 50, indicam grande (metais Zn e Cd) e elevada (metal Pb) capacidade de adsorção dos metais pelos materiais inconsolidados transportados. Percebe-se ainda que os materiais inconsolidados transportados adsorveram mais para as menores concentrações iniciais dos metais, pois os adsorventes saturaram quando chegaram a determinada concentração dos metais (Figura 41). No caso do Zn, é possível perceber uma diminuição continua da quantidade adsorvida por unidade de massa de material inconsolidado transportado, provavelmente por conta do material transportado não ter boa afinidade de adsorção para esse metal. O Cd foi o metal, de modo geral, com menores índices de adsorção pelo material inconsolidado

transportado, indicando a menor afinidade do mesmo pelo metal. No caso do Pb, o material inconsolidado apresentou as melhores adsorções, por conta de suas características geológico-geotécnicas (de acordo com Gabas (2005), o Pb é o metal potencialmente tóxico com maior facilidade de adsorção). Assim, a tendência de adsorção encontrada na literatura ($Pb > Zn > Cd$) (Gabas, 2005), é confirmada pelos ensaios de equilíbrio em lote. A adsorção do Pb pelo material inconsolidado transportado possivelmente foi facilitada devido suas características geológico-geotécnicas para retenção dos metais, tais como: teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), maior teor de fração argila e maior teor de finos. Portanto, pode-se dizer que o material inconsolidado transportado apresentou boa capacidade de retenção dos metais, de maneira geral, porém não deve ser utilizado como barreira selante de forma isolada.

Além dos parâmetros obtidos pelos ensaios do presente estudo, Rodriguez (2013) avaliou outros parâmetros, para melhor caracterização do material inconsolidado transportado e avaliação para seu uso como barreira selante. Dentre os parâmetros geotécnicos estudados pela autora, o índice de plasticidade (IP) obtido (33,55%) satisfaz a condição (maior que 7%) para ser utilizado como barreira selante, segundo Rowe et al. (1992) e Daniel (1995). Além disso, o limite de liquidez (LL) foi superior ao limite de plasticidade, o que confirma de acordo com Mitchell (1993), a presença de argilominerais no solo. Nos ensaios mineralógicos realizados por Rodriguez (2013), verificou-se que o material inconsolidado transportado possui predominantemente os minerais caulinita (1:1) e ilita (2:1), e assim não foi constatada a presença de argilominerais expansivos. Outro importante ensaio realizado pela autora para compreensão do mecanismo de adsorção pelo material inconsolidado transportado foi o de granulometria conjunta sem defloculante, pois indicou que a fração argila é omitida, sem uso de defloculante, devido a aglutinação do material fino, resultando em valores elevados da fração silte. Isso ocorreu pelo efeito causado da presença de cargas negativas no solo, gerando flocação da argila.

Silva (2013) também realizou outros ensaios, além daqueles presentes nesse estudo. Dentre eles o mais relevante foi o de permeabilidade. O valor encontrado de permeabilidade foi da ordem de 10^{-8} e 10^{-9} m/s, para o material inconsolidado transportado. No caso desse parâmetro, o valor indica que esse material transportado é adequado para ser usado como barreira selante, nesse quesito.

No presente trabalho as caracterizações do material inconsolidado transportado indicaram importantes propriedades que atuam diretamente na atenuação de contaminantes (mais especificamente no processo de adsorção dos metais analisados nesse estudo). Além disso, os parâmetros obtidos nesses ensaios indicaram, em maior parte, a viabilidade para uso do material inconsolidado como barreira selante, levando-se em consideração a questão da adsorção. Aqui cabe lembrar, que o metal com maior adsorção foi o Pb, e que os três metais, são adsorvidos com maior eficiência nas concentrações teóricas baixas (de modo geral, até 100 mg/L).

Nos estudos de Freitas (2011) e Raimondi (2014) constatou-se a alta concentração dos metais Pb e Zn em amostras de rejeito de mineração depositados pela empresa Plumbeum em Adrianópolis (Vale do Ribeira – SP). Para a primeira autora, a concentração de zinco numa amostra de escória atingiu 154.200 ppm e no caso do metal chumbo observou-se valor de 66.900 ppm. Raimondi (2014) obteve valores menores, sendo a média das concentrações 5237 ppm e 7726 ppm, para chumbo e zinco, respectivamente. Assim, percebe-se o grande passivo ambiental presente na região e a necessidade de contenção desses poluentes.

A região do Vale do Ribeira apresenta diversos problemas sociais e econômicos, sendo necessária a utilização de tecnologias de baixo custo que visem propiciar uma certa qualidade de vida para a população, bem como a redução dos impactos ambientais. Desse modo, a utilização de materiais inconsolidados como o transportado da presente pesquisa na contenção dos resíduos de mineração são importantes para a região, pois possuem certo potencial de atenuação dos poluentes e são de uso simples com baixo custo associado.

7. CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados, conclui-se que o material inconsolidado transportado apresenta pH ácido e ΔpH negativo, indicando predominância de cargas negativas, possivelmente pela presença de argilominerais e de matéria orgânica.

Além disso, esse material inconsolidado apresentou baixo valor de CTC, sendo que o mesmo está muito próximo ao limite mínimo recomendado para utilização de solos argilosos como barreira selante. Esse ensaio também indicou a predominância do argilomineral caulinita.

No ensaio de matéria orgânica, o valor obtido para o material inconsolidado transportado foi baixo e devido as propriedades adsorptivas desse parâmetro, o mesmo não está enquadrado no mínimo requerido para utilização de solos como barreira selante.

De modo geral, com os ensaios de caracterização da presente pesquisa e de estudos anteriores, pode-se perceber que o material inconsolidado é de certa forma adequado para utilização como barreira selante, pois grande parte dos parâmetros atendem as especificações de utilização de solo como barreira selante. Porém, deve-se notar que nem todas as especificações são cumpridas, sendo assim, não é possível definir a adequabilidade integral do material inconsolidado como barreira selante.

Para os ensaios de equilíbrio em lote, visando avaliar a capacidade de adsorção do material inconsolidado transportado pelos metais Cd, Pb e Zn, as caracterizações foram fundamentais para o entendimento de alguns processos que regem o mecanismo adsorptivo. Por meio dos ensaios de equilíbrio em lote, verificou-se que a adsorção do Pb pelo material transportado foi maior que a dos metais Zn e Cd, indicando sua maior afinidade pelo adsorvente.

Conclui-se, também, que ocorre diminuição do percentual dos solutos (Cd, Pb e Zn) adsorvidos (A%) à medida que se aumenta a concentração dos mesmos em solução, indicando a saturação dos materiais inconsolidados em altas concentrações dos metais.

O material inconsolidado transportado apresentou, de maneira geral, boa capacidade de adsorção dos metais Cd, Pb e Zn em concentrações mais baixas, indicando capacidade de retenção.

O modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste dos dados para o Pb. No caso do Zn e do Cd, o melhor ajuste foi dado pela Isoterma Linear.

Assim, o material inconsolidado transportado, diante das caracterizações realizadas e estudas anteriormente e dos resultados obtidos pelos ensaios de equilíbrio em lote, possui certa capacidade de retenção de metais e alguns parâmetros adequados para atenuação de contaminantes, porém, não deve ser utilizado de maneira isolada como barreira selante por não atender a todas as especificações e também por apresentar diferenças na capacidade de adsorção para diferentes metais.

Deve-se notar que a utilização desse material na contenção de poluentes poderá ser realizada mediante outros estudos, para determinados tipos de usos. Além disso, o uso do material inconsolidado transportado associado com algum componente, como a bentonita e/ou cimento, poderá auxiliar no desempenho como barreira selante, diminuindo a permeabilidade do sistema de contenção.

Considerando apenas a utilização do material inconsolidado transportado como barreira reativa, conclui-se portanto, diante das caracterizações e dos ensaios de equilíbrio em lote que o mesmo não é adequado, principalmente por apresentar, no presente trabalho, baixos valores de CTC e teor de matéria orgânica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT – NBR 10004.Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro. 2004. 71p.
- _____. NBR 6502. Rocha e solos – Terminologia. Rio de Janeiro. 1995. 18p.
- _____. NBR 7181. Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro. 1984. 13p.
- _____. NBR 7181. Solo – Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro. 1984. 6p.
- ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. (2009) Química e mineralogia de solos. Volume 2 - parte II - aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 685p.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 366p.
- ALMEIDA, L. M.; RIGOLIN, T. B. Geografia. São Paulo: Ática,2003, 163p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D2487: Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). West Conshohocken, 2011.
- BIONDIV, J. C.; MOSER, D.; M. R. FAGUNDES, M. R.; NIEDZIELSKI, O.; LOPES, A.P.; BAHNIUK, J.;e SILVEIRA, L. S. Características físicas dos minérios de caulim das minas floresta, Cavalheiro, Turvo e Kowalski, em Campo Alegre (SC), e de Trigolândia (PR). Cerâmica. v.46, n.298, p.67-75. 2000.
- BOSCOV, M. E. G. Geotecnica Ambiental. Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.
- BOSCOV, M. E. G.; OLIVEIRA, E.; GHILARDI, M. P.; SILVA, M. M. Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: REGEO 99, 4º Congresso Brasileiro de Geologia Ambiental. p.323-330. 1999.
- CAMARGO, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A. Valadares, J. M. 2009. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 77p. (IAC, Boletim Técnico, 106, Edição revisada e atualizada)
- CAMARGO, O.A. de; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.(2001) Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. de (Ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAPOS. cap. 5, p. 89-124.
- CETEM/MCT. Rio de Janeiro. 45p. 2008.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Resíduos Sólidos Industriais. 2. Ed.São Paulo: CETESB, 1993. 233p.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo. CETESB – GTZ.2^a. ed. 389p.2001.
- DAITX, E. C. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-perau (Pb-Zn-Ag), com basenas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). 1996. 453p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro,1996.
- DALMAS, F. B. Geoprocessamento aplicado à gestão de resíduos sólidos na UGRHI-11 – Ribeira de Iguape e Litoral Sul. 177 p. Dissertação (Pós-Graduação em Recursos Minerais e Meio Ambiente) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
- DANIEL, D. E. Soil barrier layers versus geosynthetic barriers in landfill cover systems. In: Landfill Closures, ASCE, Geotechnical Special Publication. 677 p. 1995.
- DRITS , M. L. L. FORMOSO , E. GALA', T. KOGURE AND H. STANJEK. Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude Des Argiles (Aipea) Nomenclature Committee for 2006. Clays and Clay Minerals, Vol. 54, No. 6, p. 761-772. 2006.
- FAGUNDES, J. R. T. Estudo Integrado das Características Geológico-Geotécnicas com Vista á Avaliação de Recarga de Aquífero da Região de São Carlos – SP. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. v1.397 p. 2010.

- FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. 494-506 p. 39 (3). Revista Brasileira de Geociências. 2009.
- FARNEZI, M. K. Alternativa de melhoramento técnico de solos tropicais para uso em sistemas basais de selagem, através de aplicação de bentonita. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais. 107p. 2006.
- FIGUEIREDO, B.R. Minérios e Meio Ambiente, PADCT/GTM –CNPq. Editora da Unicamp, Campinas, 2000, 401p.
- FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. Applied Geochemistry. Elsevier Science. v.18. p.795-804. 2003.
- FREEZE, R. A. and CHERRY, J. A. Groundwater. Prentice-Hall 500 p. 1979
- SAMPAIO, L. F. Avaliação da liberação e toxicidade de metais em escória de função: o caso da Plumbum S/A de Adrianópolis (PR). Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 2011.
- FUNDESPA, Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas. CBH-RB, Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira do Iguape e Litoral Sul. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI 11. 648 p. São Paulo. 2007.
- GABAS, S.G. Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico por meio de extração sequencial. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 239 p. 205.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill. 1953. p. 132-133.
- GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C. and AIROLDI, C. Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal. Journal of Brazilian Chemical Society, v.20, n.4, p.594-603, 2009.
- GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLDI, C.; VIANA, R.R. Aplicação de Zr / Ti-PILC no processo de adsorção Cu (II), Ni (II) e Co (II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção. Química Nova, v.31, n.2, p.353-359, 2008.
- GUGGENHEIM, S., J. M. ADAMS , D. C. BAIN 3, F. BERGAYA , M. F. BRIGATTI , V.A.
- GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – rio Ribeira de Iguape – SP. São Paulo, Brasil. 2007. 160p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- JESUS, S.C. Difusão de zinco em camada compactada de solo residual gnaisse. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 72 p. 2004.
- KARMANN, I; Evolução Dinâmica Atual do Sistema Cártico do Alto Vale do Ribeira de Iguape, Sudeste do Estado de São Paulo; São Paulo; Tese de Doutoramento - Instituto de Geociências/USP; 228p. 1994.
- KNOP, A. Estudo do comportamento de Liners atacado por ácido sulfúrico, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2007.
- LAESPIGA, M. A. M. Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): Fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 228p. 2008.
- LEITE, A. L. A difusão molecular do K⁺ e Cl⁻ em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em liners. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 144p. 1997.
- LEITE, A. L. Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2001. p. 120.
- LIMA, J. M.; Guilherme, L. R. G. Recursos naturais renováveis e impacto ambiental: Solo. In: Lima, J. M.; Guilherme, L. R. G.; Carvalho, M. S. (ed.). Recursos naturais renováveis e impacto ambiental. Lavras: UFLA/FAEPE, 2001. cap. 2, p.33-69.

- MARQUES, J. P. Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante. Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. 75p. 2014.
- MARQUES, J. P.; RODRIGUES, V. G. S. Caracterização Geológica-Geotécnica de Solos Residuais para uso como Barreiras Selantes. 14º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental. Rio de Janeiro. 1-10p. 2013.
- MARTYN, K. Mining and the freshwater environment. Elsevier Science Publishers. England. 1988.
- MITCHELL, J. K. (1993). Fundamentals of Soil Behavior, ed. 2, John Wiley & Sons.
- MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-seopilite, and common clays. Elsevier B. V.: Amsterdam. 180 p. 2007.
- NASCENTES, C.R. (2003): Coeficiente de Dispersão Hidrodinâmica e Fator de Retardamento de Metais Pesados em Solo Residual Compactado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 117 p.
- PRESSINOTTI, P. C.; PRESSINOTTI, M. M. N. Contribuição à Geologia dos Arredores de Registro, SP. Revista do Instituto Geológico, v.1. n.2. – São Paulo. 1980.
- PRIM, N.; SILVA, A.R.; PANAROTTO, C.T. Monitoramento de aterros sustentáveis para município de pequeno porte. In: JUNIOR, A.B.D.C (Org.) Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para município de pequeno porte. Florianópolis: PROSAB. 2003. 142-197p.
- RAIMONDI, I. M. Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 2014.
- RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. Fundamentals of aquatic toxicology: Methods and applications. Hemisphere Publishing. Washington. USA. 666p. 1985.
- RODRIGUEZ, J. R. Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e Geoquímica de Solos Argoso como Barreiras Selantes – Vale do Ribeira. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 122p. 2013.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R.M e BOOKER, J. R (1995). Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities. E & FN SPON, London.
- RÚBIO, C. L. Avaliação de risco à saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no município de Adrianópolis – PR. 94 p. Secretaria Municipal de Saúde de Adrianópolis, Curitiba. 2008.
- SANTOS, P. S. (1989). Ciência e Tecnologia de Argilas. 2º Edição Revisada e Ampliada. v. 1. Edgard Blücher. São Paulo.
- SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Ciência e tecnologia de argilas. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgar. Blucher, 3v. 1989-1992, 1089p.
- SHARMA, H. D. & LEWIS, S. P. (1994). Waste Containment Systems, Waste stabilization, and Landfills: Design and Evaluation. New York, John Wiley & Sons.
- SHARMA, H.D; REDDY, K.R. 2004. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies. New Jersey: John Wiley & Sons, 992p.
- SILVA, B. M. C. Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaios de Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira-SP). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 213p. 2013.
- SOUZA, R. F. C. Migração de poluentes inorgânicos em liners compostos. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.
- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, p. 23 – 51, 1995. SOARES, P. S. M.; YOKOYAMA, L.; FREIRE, D. D. C. Transporte de metais pesados no solo no contexto da disposição de resíduos sólidos. Série Tecnologia Ambiental.
- TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams: intercomparision of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: Research Center for Deep Geological Environments, 287 p. Japão, 2005.

THEODOROVICZ, A. & THEODOROVICZ, A. M. G. Atlas Geoambiental: Subsídio ao Planejamento Territorial e à Gestão Ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape. São Paulo CPRM. 2^a Ed. 91 p. 2007.

YONG, R. N. Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate and mitigation. Boca Raton. 320p. 2001.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M.; WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam: Elsevier Science Publishers. 327p. 1992.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR. E. M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP). *Revista da Escola de Minas*, v.1, nº2, p.219-230. 2008.