

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

DANIELA DE FREITAS GUEDES

**Estudo da adsorção de chumbo (Pb) em materiais inconsolidados
da região de São Carlos (SP)**

São Carlos
2015

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

**Estudo da adsorção de chumbo (Pb) em materiais inconsolidados
da região de São Carlos (SP)**

Aluna: Daniela de Freitas Guedes
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues

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

São Carlos
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.

G924e Guedes, Daniela de Freitas
Estudo da adsorção de chumbo (Pb) em materiais
inconsolidados da região de São Carlos (SP) / Daniela
de Freitas Guedes; orientadora Valéria Guimarães
Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2015.

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

1. Adsorção. 2. Chumbo. 3. Isotermas. 4. Materiais
inconsolidados. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Daniela de Freitas Guedes**

Data da Defesa: 05/11/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

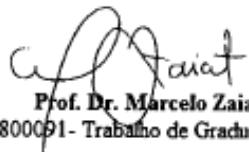
Aprovado

Mariana Consiglio Kasemodel

Aprovado

Isabela Monici Raimondi

Aprovada


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

Agradecimentos

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues pelo acolhimento, paciência e dedicada instrução na sala de aula e na elaboração desta pesquisa.

Aos funcionários do Departamento de Geotecnia da EESC - USP, em especial ao Sr. Antônio, pelo auxílio indispensável nesta pesquisa. Ao Júlio Trofino, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC - USP, pelas análises químicas realizadas por absorção atômica. A todos os funcionários, professores e colegas que, direta ou indiretamente, tornaram mais esta etapa possível.

À turma da Engenharia Ambiental 010 por ter tornado os desafios dos últimos anos menos intimidantes e até mesmo divertidos.

À minha família, em especial aos meus pais, Vilmar e Rosana, pelo apoio e confiança, sem os quais não seria possível ter chegado até aqui. Às minhas avós, Cida e Jeni, as mulheres mais fortes que conheci e meus maiores exemplos de determinação.

Ao Lu, pelo companheirismo, disponibilidade e paciência. E a Tety e Lari, pelos ouvidos e ombros amigos ainda que há muitos quilômetros de distância.

Resumo

GUEDES, D. F. **Estudo da adsorção de chumbo (Pb) em materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP)**. 60p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Diante da necessidade de se dispor adequadamente os resíduos sólidos a fim de prevenir a contaminação do meio ambiente, a presente pesquisa teve como objetivo analisar a capacidade de sorção de Pb por materiais inconsolidados do município de São Carlos (SP) para emprego como barreiras selantes na disposição de resíduos. Para isso, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote com duas amostras de solo de diferentes texturas, previamente caracterizadas e de uma área de transição entre as Formações Botucatu e Serra Geral. Os ensaios de equilíbrio em lote foram realizados empregando soluções de Pb de diferentes concentrações (40, 60, 120 e 200 mg/L), massa fixa de solo de 20 g, tempo de contato de 24 h e razão solo/solução de 1:5. A partir dos resultados dos ensaios, foram obtidas isotermas de sorção segundo os modelos linear, de Freundlich e de Langmuir I e II. Para ambos os solos, as isotermas lineares apresentaram bons ajustes, enquanto os modelos de Freundlich e Langmuir ajustaram-se melhor aos dados experimentais referentes à amostra mais argilosa. Ainda que esta amostra possuísse teor maior de finos, foi a amostra menos argilosa que teve melhor desempenho diante da adsorção de Pb, possivelmente por possuir maiores valores de capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica e teor de matéria orgânica. Apesar disso, ambas as amostras apresentaram valores reduzidos de CTC e parâmetro N (coeficiente exponencial de Freundlich) da isoterma de Freundlich menor do que 1,0, o que indica que a sorção é desfavorável. Assim, conclui-se de maneira geral que para o metal Pb esses materiais inconsolidados são melhores adsorventes quando a concentração desse é mais baixa.

Palavras-chave: Sorção, Isoterma Linear, Isoterma de Freundlich, Isoterma de Langmuir, Ensaios de Equilíbrio em Lote

Abstract

GUEDES, D. F. Lead (Pb) adsorption study tests with unconsolidated material from São Carlos (SP) region. 60p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In the face of the necessity of appropriately disposing solid waste in order to prevent environmental contamination, this research aimed to evaluate the Pb sorption capacity of unconsolidated materials from São Carlos city (SP) for use as liner on waste disposal. In this purpose, batch equilibrium tests were performed with two soil samples with different textures, previously characterized and from an area of transition between Botucatu and Serra Geral Formations. The batch equilibrium tests were made with Pb solutions of different concentrations (40, 60, 120 and 200 mg/L), fixed soil mass of 20 g, contact time of 24 h and 1:5 soil:solution ratio. From the tests results, isotherms modeled by linear, Freundlich, Langmuir I and II equations were obtained. For both soils, the isotherms modeled by linear equations represented well the experimental data, while the isotherms modeled by Freundlich and Langmuir equations fitted better the experimental data for the clayier sample. Although the soil from this sample had thinner texture, the less clayey sample had better performance in terms of Pb adsorption, possibly because of its higher values of cation exchange capacity, specific surface area and organic matter content. Despite that, both samples showed low values of cation exchange capacity and the Freundlich exponential factor (N) of both isotherms modeled by linear equations was lower than 1,0, which means the adsorption is unfavorable. So it is concluded that generally for Pb metal these unconsolidated materials are better adsorbents when the Pb concentration is lower.

Keywords: Sorption, Linear isotherm, Freundlich isotherm, Langmuir isotherm, Batch Equilibrium Test

Lista de Figuras

Figura 1 – Localização do município de São Carlos no Estado de São Paulo. Adaptado de Google, 2015 e IBGE, 2015.	32
Figura 2 – Localização do Sítio São João no município de São Carlos/SP. Adaptado de Google, 2015 e IBGE, 2015.	33
Figura 3 – Sistemas de aquífero da UGRHI 13. Fonte: CBH-TJ, 2014.	34
Figura 4 – Solos empregados na pesquisa. A) solo mais arenoso; B) solo mais argiloso.	36
Figura 5 – A) solo em bandeja para secagem ao ar; B) peneira e destorrador de madeira utilizados no preparo das amostras; C) quarteamento; D) armazenamento das amostras preparadas. Fonte: Nadai, 2012.	37
Figura 6 – Soluções iniciais de Pb	38
Figura 7 – Pesagem das amostras de solo	38
Figura 8 – Suspensões de solo e solução de contaminante	38
Figura 9 – Medição do pH das suspensões	38
Figura 10 – Medição do Eh das suspensões....	39
Figura 11 – Medição da CE das suspensões	39
Figura 12 – Suspensões em mesa agitadora	39
Figura 13 – Filtração das suspensões para obtenção dos extratos finais	39
Figura 14 – Valores de pH das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa).	43
Figura 15 – Valores de pH das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa).	44
Figura 16 – Valores de Eh das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa).	45
Figura 17 – Valores de Eh das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa)	45

Figura 18 – Valores de CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa).....	46
Figura 19 – Valores de CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa).....	46
Figura 20 – Gráfico construído para obtenção dos parâmetros da isoterma linear para a amostra 1 (menos argilosa).....	48
Figura 21 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Freundlich para a amostra 1 (menos argilosa)	49
Figura 22 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa)	49
Figura 23 – Dados experimentais e isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa).....	50
Figura 24 – Gráfico construído para obtenção dos parâmetros da isoterma linear para a amostra 2 (mais argilosa).....	51
Figura 25 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Freundlich para a amostra 2 (mais argilosa)	52
Figura 26 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir I para a amostra 2 (mais argilosa)	52
Figura 27 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir II para a amostra 2 (mais argilosa)	53
Figura 28 – Dados experimentais e isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 2 (mais argilosa)	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Granulometria das amostras de solo	40
Tabela 2 – Caracterização geológica-geotécnica e parâmetros físico-químicos das amostras de solo	40
Tabela 4 – Valores de pH, Eh e CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa).....	42
Tabela 5 – Valores de pH, Eh e CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa).....	42
Tabela 6 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do Pb e massa de Pb adsorvida por massa de solo da amostra 1 (menos argilosa)	47
Tabela 7 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do Pb e massa de Pb adsorvida por massa de solo da amostra 2 (mais argilosa)	48
Tabela 8 – Parâmetros das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa).....	50
Tabela 9 – Parâmetros das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir I e II para a amostra 2 (mais argilosa)	53

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBH-TJ	Comitê de Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré
CE	Condutividade Elétrica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DAM	Drenagem Ácida de Mina
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
GCL	<i>Geosynthetic Clay Liner</i>
GEMS	<i>Global Environmental Monitoring System</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
SE	Superfície Específica
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USP	Universidade de São Paulo
WHO	<i>World Health Organization</i>

Lista de Símbolos

Al	Alumínio
b	Constante de adsorção de Langmuir
C₀	Concentração inicial da solução de contaminante
C_e	Concentração de equilíbrio
Cr	Cromo
Eh	Potencial de óxido-redução
Fe	Ferro
K_d	Coeficiente de distribuição
K_f	Coeficiente de partição de Freundlich
Li	Lítio
M	Massa de solo utilizado no ensaio
meq	Miliequivalente
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
N	Coeficiente exponencial de Freundlich
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
PbS	Galena
pH	Potencial hidrogeniônico
R²	Coeficiente de correlação
S	Massa de contaminante adsorvida por massa de solo
S_{máx}	Quantidade máxima de soluto adsorvido pelo solo
Si	Silício
Ti	Titânio
V	Volume de solução de contaminante utilizado no ensaio
Zn	Zinco

Sumário

1.	Introdução	16
2.	Objetivos	19
3.	Revisão Bibliográfica.....	20
3.1.	Solos argilosos	20
3.1.1.	Mineralogia.....	20
3.1.2.	Propriedades coloidais.....	22
3.2.	Barreiras selantes.....	22
3.2.1.	Barreiras selantes de solo argiloso compactado	23
3.2.2.	Barreiras selantes de geossintéticos.....	24
3.3.	Chumbo	25
3.4.	Transporte de contaminantes	26
3.4.1.	Advecção	26
3.4.2.	Dispersão mecânica ou hidráulica	27
3.4.3.	Difusão molecular	27
3.4.4.	Dispersão hidrodinâmica.....	27
3.4.5.	Reações químicas.....	27
3.4.5.1.	Adsorção	28
3.4.5.1.1.	Isotermas de adsorção	28
3.5.	Ensaios de equilíbrio em lote.....	30
4.	Caracterização da área	32
5.	Materiais e métodos	36
5.1.	Coleta das amostras.....	36
5.2.	Ensaio de equilíbrio em lote	37
5.3.	Absorção atômica	39
6.	Resultados anteriores	40
7.	Resultados e discussão	42
8.	Conclusão	55
9.	Referências bibliográficas.....	56

1. Introdução

A geração de resíduos é inerente às atividades humanas. Segundo Boscov (2008), resíduo é qualquer material descartado ou abandonado durante as atividades industriais, comerciais, domésticas, entre outras. Ainda conforme esta autora, resíduo também pode ser considerado como qualquer produto secundário sem valor econômico.

Os resíduos sólidos são definidos pela Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010, como qualquer material descartado proveniente das atividades antrópicas nos estados sólido e semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujo lançamento em corpos hídricos ou na rede pública de esgotos seja inviável (BRASIL, 2010).

Entre as atividades geradoras de resíduos, destaca-se a mineração, que consiste no conjunto de processos, atividades e indústrias responsáveis pela obtenção de minério. O minério pode ser entendido como o corpo rochoso que contém um mineral de interesse econômico, sendo que a sua obtenção se dá pelas etapas de lavra e beneficiamento. A primeira etapa se trata da retirada do minério da jazida (extração) e a segunda, por sua vez, compreende o tratamento a fim de preparar granulometricamente, concentrar ou purificar os minérios. A lavra gera os estéreis e o beneficiamento gera os rejeitos, ambos considerados resíduos de mineração e sendo os principais, em termos de volume, produzidos pela atividade de mineração (BOSCOV, 2008).

Estéreis e rejeitos, se dispostos inadequadamente, podem causar contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Se estes resíduos possuírem pirita (sulfeto de ferro) em concentrações elevadas, pode vir a ocorrer a drenagem ácida (DAM), a qual, devido à acidez do meio, lixivia os metais potencialmente tóxicos presentes nestes resíduos, o que gera, na maioria das vezes, a contaminação do solo e da água (GHASSEMI, 2001; SALOMONS, 1995).

O chumbo (Pb) é um destes metais potencialmente tóxicos, que pode ser disponibilizado para o meio ambiente em decorrência da disposição inadequada de

resíduos de mineração (estéril, rejeito e escória) provenientes da extração e tratamento da galena (sulfeto de chumbo) e outros minérios.

Além disso, o Pb é um metal amplamente utilizado na indústria, estando presente em diversos produtos, como baterias, cabos, tintas e pigmentos, aditivos para gasolina, munição, vitrais, joias, brinquedos e até mesmo cosméticos e medicamentos (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 1995, 2015). Desta maneira, o Pb pode ser disponibilizado para o meio ambiente ao longo de todo o ciclo de vida destes produtos, com destaque para a disposição inadequada dos resíduos industriais durante a fabricação e o descarte impróprio destes produtos pelo consumidor final.

Em 2010, foi regulamentada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que, através de princípios como logística reversa, coleta seletiva, plano de gerenciamento de resíduos, entre outros, visa melhorar o cenário nacional de gerenciamento de resíduos sólidos, principalmente no que diz respeito à destinação e disposição destes (BRASIL, 2010; MARQUES, 2014).

Neste contexto, a disposição adequada dos resíduos inclui o uso de barreiras selantes ou *liners*. Segundo Sharma e Lewis (1994), essas barreiras podem ser utilizadas como cobertura, minimizando a infiltração de água na massa de resíduos e consequentemente a geração de lixiviado; bem como empregadas na base e nas paredes do aterro a fim de conter o lixiviado produzido, impedindo-o de infiltrar no solo e causar a contaminação. Portanto, essas barreiras devem ser constituídas de materiais de baixa permeabilidade, a saber, camadas de solo argiloso compactado, geossintéticos ou, mais frequentemente, uma combinação de ambos (BOSCOV, 2008).

O solo argiloso é um material natural, formado principalmente por partículas extremamente pequenas de minerais denominados argilominerais (SANTOS, 1989). A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua norma NBR 6502, define a argila ou solo argiloso como sendo um solo de baixa granulometria constituído por partículas de dimensão inferior a 0,002 mm e que possui coesão e plasticidade (ABNT, 1995). Quanto menores as partículas do solo, menores são os seus canais de fluxo e, consequentemente, a condutividade hidráulica. Esta

propriedade também está relacionada à plasticidade. Quanto mais plástico o solo, menor tende a ser sua condutividade hidráulica (ALONSO, 2005).

Neste contexto, vários autores realizam pesquisas visando avaliar a eficiência de solos argilosos na retenção de contaminantes, como, por exemplo, Zuquette et al. (2008), Fagundes e Zuquette (2009), Marques (2014), Silva (2013), entre outros. Desta maneira, são realizados ensaios cuja finalidade é verificar a capacidade de adsorção por estes solos de um dado elemento tóxico. Dentre os ensaios realizados, pode-se citar o ensaio de equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*).

Nesta pesquisa, optou-se por avaliar a capacidade de adsorção do Pb por dois tipos de solos, um mais argiloso e outro um pouco menos argiloso, visando comparar o efeito de adsorção de ambos. O Pb foi escolhido como contaminante em decorrência do mesmo estar associado a diferentes tipos de resíduos (resíduos de mineração, resíduos industriais e resíduos sólidos urbanos). Os solos empregados nesta pesquisa foram coletados no município de São Carlos/SP, em área de transição entre as Formações Botucatu e Serra Geral.

2. Objetivos

O principal objetivo da presente pesquisa foi avaliar a sorção de Pb em dois solos de texturas diferentes – um mais e outro um pouco menos argiloso – coletados em área de transição entre as Formações Botucatu e Serra Geral, na zona rural do município de São Carlos – SP, por meio de ensaios de equilíbrio em lote ou *batch equilibrium tests*. Neste contexto, também foram objetivos desta pesquisa a comparação da adsorção de Pb por estes solos conforme suas propriedades físico-químicas e a avaliação do modelo matemático de isoterma que melhor representa a adsorção de Pb nos dois tipos de solo ensaiados.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Solos argilosos

Segundo Santos (1989), em geral, o termo argila ou solo argiloso é empregado para materiais naturais, terrosos, constituídos principalmente de argilominerais, com baixa granulometria e que desenvolvem plasticidade quando misturados com água. A ABNT (1995) define, na norma NBR 6502, que a argila é um solo de granulação fina, que apresenta coesão e plasticidade e cujas partículas possuem dimensão inferior a 0,002 mm.

Santos (1989) explica que a razão pelo qual é geralmente utilizado o limite superior de 0,002 mm para a dimensão das partículas de solo para considerá-lo argiloso reside no fato de muitos ensaios granulométricos demonstrarem tendência de os argilominerais se concentrarem nesta fração.

As argilas são constituídas principalmente de minerais denominados argilominerais, além de minerais residuais, tais como quartzo, pirita, aluminita, calcita e dolomita, além de matéria orgânica e sais solúveis (SANTOS, 1989).

A coesão é a resistência ao cisalhamento de um solo e independe da tensão aplicada, sendo relacionada à atração físico-química entre suas partículas ou à cimentação destas (ABNT, 1995).

A plasticidade, por sua vez, é a propriedade de um material com determinado teor de umidade deformar-se diante da aplicação de uma tensão e manter a deformação mesmo depois de retirada a força aplicada, sem sofrer ruptura, fissuramento ou variação de volume considerável (ABNT, 1995; SANTOS, 1989).

3.1.1. Mineralogia

Argilominerais são os minerais característicos das argilas. Quimicamente, são silicatos hidratados de alumínio, podendo conter também outros elementos alcalinos e alcalino-terrosos tais como magnésio, ferro, sódio, potássio, lítio, entre outros (ABNT, 1995; SANTOS, 1989).

Em geral, os argilominerais possuem estrutura cristalina e lamelar, isto é, em camadas. Os principais elementos estruturais dos argilominerais são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de cátions, como o silício (Si^{4+}) – formando o composto de geometria tetraédrica SiO_4 –, o alumínio (Al^{3+}) e o magnésio (Mg^{2+}) – formando, respectivamente, os compostos octaédricos $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Podem ocorrer ainda outros íons como Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} nos grupos tetraédricos e Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^+ nos grupos octaédricos (ROWE et al., 1995; SANTOS, 1989; SHARMA; LEWIS, 1994).

O composto de geometria tetraédrica SiO_4 é formado por quatro átomos de oxigênio (O^{2-}) ligados a um átomo de silício (Si^{4+}) central. A ligação entre o silício e o oxigênio é a mais forte no sistema mineral. Durante a formação do tetraedro, o alumínio (Al^{3+}) pode substituir o silício como cátion central (ROWE et al., 1995; SHARMA; LEWIS, 1994).

Os tetraedros de silício ligam-se compartilhando átomos de oxigênio formando diferentes tipos de redes, cadeias ou folhas que formam diferentes minerais. A maioria dos argilominerais são filossilicatos, ou seja, são formados por folhas de SiO_4 . Caso todos os átomos centrais dos tetraedros sejam de silício (Si^{4+}), a folha é eletricamente neutra. Se houver alumínio (Al^{3+}), no entanto, a folha se torna negativa (ROWE et al., 1995).

Os octaedros formadores de argilominerais são constituídos de seis íons hidroxila (OH^-) dispostos ao redor de um cátion, geralmente de alumínio (Al^{3+}) ou magnésio (Mg^{2+}). Esses octaedros ligam-se através do compartilhamento dos íons hidroxila, formando as folhas octaédricas. Caso haja somente átomos de alumínio (Al^{3+}) nas folhas, dois terços das posições centrais dos octaedros são preenchidas, formando a gibsita. Entretanto, caso haja somente íons Mg^{2+} , todas as posições centrais dos octaedros são preenchidas, formando outro argilomineral, a brucita (ROWE et al., 1995).

3.1.2. Propriedades coloidais

Os argilominerais são os principais coloides presentes no solo. Suas partículas apresentam superfície com carga elétrica negativa, atraindo cátions e moléculas polares, como as de água, e formando a dupla camada difusa. Os coloides apresentam tamanho diminuto o suficiente para que as forças de superfície preponderem sobre as forças de massa, controlando seu comportamento (BOSCOV, 2008).

Ainda segundo Boscov (2008), os coloides apresentam carga elétrica alta em relação à área superficial devido a imperfeições ou substituições iônicas em sua estrutura cristalina. Esse desbalanceamento de cargas no retículo cristalino é compensado pelo acúmulo de íons de carga oposta na superfície. Esses íons formam uma camada de composição variável, visto que podem ser trocados, desde que se mantenha o balanceamento de cargas equilibrado.

Os argilominerais são, portanto, capazes de realizar troca iônica, ou seja, alguns dos íons presentes em sua superfície podem ser trocados por reação química por íons presentes em solução aquosa sem que isso afete sua estrutura cristalina. Trata-se de uma propriedade importante, visto que os íons trocáveis exercem grande influência sobre as demais propriedades das argilas. Esses íons podem ser orgânicos ou inorgânicos (SANTOS, 1989).

3.2. Barreiras selantes

A disposição adequada dos resíduos sólidos inclui a contenção destes resíduos a fim de minimizar o transporte de contaminantes para o meio ambiente (BOSCOV, 2008). Nesse contexto, são fundamentais as barreiras selantes ou *liners*.

De acordo com Sharma e Lewis (1994), as barreiras selantes podem ter dois propósitos: cobertura, a fim de reduzir a infiltração de água da chuva na massa de resíduos e consequentemente a produção de lixiviado; e revestimento de fundo, minimizando a percolação do lixiviado e a consequente contaminação das águas subterrâneas. A cobertura tem ainda a função de evitar a saída de gases produzidos pela decomposição dos resíduos, bem como a recomposição paisagística do local (BOSCOV, 2008).

As barreiras selantes devem, portanto, ser constituídas de materiais de baixa permeabilidade, como camadas de solo argiloso compactado, geossintéticos ou, mais frequentemente, uma combinação de ambos (BOSCOV, 2008). Tradicionalmente, os solos são mais comumente empregados em obras de proteção ambiental, porém os geossintéticos têm ganhado espaço nesse contexto, principalmente quando não há disponibilidade de material natural adequado nas proximidades da obra (BOSCOV, 2008). A escolha do tipo de barreira selante deve sempre levar em consideração a hidrogeologia local, a natureza do resíduo, as dimensões do aterro, as condições climáticas, a disponibilidade dos materiais adequados, a legislação local e os impactos gerados à saúde e à segurança potenciais em caso de falha no sistema (ROWE et al., 1995).

Embora constituídas dos mesmos tipos de materiais, as camadas de cobertura e de fundo possuem algumas diferenças. A cobertura oferece barreira à água, enquanto o revestimento de fundo deve ser impermeável ao lixiviado proveniente do resíduo. Portanto, as barreiras de fundo devem ser mais resistentes a substâncias químicas corrosivas. Por outro lado, as barreiras de cobertura estão mais sujeitas às solicitações externas, como variações climáticas, penetração de raízes, recalques, movimentação de veículos e erosão, podendo apresentar trincamentos que comprometam o funcionamento da barreira (BOSCOV, 2008; SHARMA; LEWIS, 1994).

3.2.1. Barreiras selantes de solo argiloso compactado

Segundo Leite (2001), em teoria, qualquer solo com baixa condutividade hidráulica pode ser utilizado na confecção de barreiras selantes, entretanto, deve-se observar uma série de fatores limitantes na hora da escolha. Sharma e Lewis (1994) listam alguns desses fatores, como tipo de solo, densidade, grau de saturação, teor de umidade, preparação do solo, suporte, espessura da barreira, procedimentos de construção e influências do meio ambiente.

Leite (2001) justifica a preferência pelos solos argilosos dentre os materiais naturais por suas características técnicas, praticidade operacional e redução de custos. Este autor atenta para os fatores que devem ser observados na escolha desse tipo de material, como granulometria, condutividade hidráulica, índices físicos,

parâmetros de compactação, potencial de dissecação, entre outros. O solo argiloso pode atuar na atenuação dos contaminantes através da sorção, precipitação e biodegradação (ROWE et al., 1995).

Segundo Boscov (2008), os principais requisitos de uma barreira selante de material argiloso compactado são baixa permeabilidade, compatibilidade química com os contaminantes, alta capacidade de retenção dos contaminantes, baixo coeficiente de difusão, alta capacidade de suporte e baixa compressibilidade. Caso não haja disponibilidade de solo argiloso que atenda às especificidades do projeto no local, pode-se usar material proveniente de áreas de empréstimo ou até mesmo uma mistura do solo local com bentonita (SHARMA; LEWIS, 1994).

3.2.2. Barreiras selantes de geossintéticos

A norma NBR 12553 (ABNT, 2003) define geossintéticos como materiais poliméricos sintéticos ou naturais, industrializados, empregados em obras geotécnicas. Na contenção de resíduos, além de atuarem como barreiras selantes, podem assumir as funções de filtração, separação, reforço e drenagem. Nesse contexto, alguns geossintéticos importantes são os geotêxteis, as geogrelhas, as geomembranas e os geocompostos argilosos (*geosynthetic clay liner* ou GCL). Os dois últimos atuam na impermeabilização tanto da cobertura, quanto do fundo em obras de aterro (SHARMA; LEWIS, 1994).

Geomembranas são materiais poliméricos, flexíveis, contínuos, de baixa espessura e com permeabilidade extremamente baixa, utilizadas geralmente como barreira para líquidos e gases. Em aterros sanitários, são comumente empregadas em conjunto com barreiras de solo de baixa permeabilidade, tanto na cobertura quanto no revestimento de fundo. As geomembranas mais utilizadas em aterros são as de polietileno, devido à sua alta resistência a substâncias químicas corrosivas e à sua elevada durabilidade (BOSCOV, 2008; SHARMA; LEWIS, 1994).

Geocompostos argilosos ou GCLs são materiais de baixa permeabilidade constituídos por uma camada de bentonita aderida química ou mecanicamente a duas camadas de geotêxtil ou a uma camada de geomembrana. São usualmente empregados como uma alternativa às barreiras de solo compactado, tanto na

cobertura quanto no revestimento de fundo de aterros (BOSCOV, 2008; SHARMA; LEWIS, 1994).

3.3. Chumbo

Ainda que diversos países tenham implementado programas a fim de reduzir os níveis de Pb no meio ambiente, este continua sendo um problema de saúde pública em todo o mundo, especialmente nos países em desenvolvimento (WHO, 2015).

O Pb é relativamente abundante na crosta terrestre. A concentração natural de Pb em solos pode variar de 10 a 70 mg/kg (GEMS, 1985 apud WHO, 1995), dependendo do tipo de rocha que originou o solo. Na água, entretanto, esta concentração não costuma passar de poucos microgramas por litro devido à baixa solubilidade deste metal (WHO, 1995).

O Pb presente no meio ambiente pode ser proveniente de fontes naturais ou antrópicas. As principais fontes naturais são emissões vulcânicas, intemperismo – especialmente de rochas ígneas e metamórficas – e névoas aquáticas. Entretanto, a contribuição destas fontes para a exposição humana ao metal é relativamente baixa (WHO, 1995). O Pb está presente em diversos minerais, como a galena (PbS), cerussita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄). Desta forma, a mineração destaca-se como origem antrópica deste metal no meio ambiente, que pode ser disponibilizado através de emissões gasosas ou ainda devido à disposição inadequada dos resíduos de mineração, podendo contaminar o solo e a água (WHO, 1995).

Além disto, o Pb é considerado um metal extremamente maleável, altamente resistente à corrosão, estável quimicamente em ar, solo e água e de alta densidade e baixo ponto de fusão. Estas características fizeram com ele se tornasse amplamente utilizado na indústria. Desta forma, todo o ciclo de vida de produtos que possuam Pb – desde a extração da matéria prima, passando pela produção e uso até o descarte – podem contribuir para a disponibilização de Pb na natureza. Dentre estes produtos, destacam-se baterias, cabos, tintas e pigmentos, aditivos para gasolina, munição, vitrais, joias, brinquedos e até mesmo cosméticos e medicamentos. O transporte do Pb para o ambiente ocorre, principalmente, por meio do ar. As emissões gasosas contendo Pb podem se concentrar próximas à fonte ou

mesmo serem transportadas por vários quilômetros, contaminando não apenas o ar, mas também o solo e a água. Quando depositado no solo, o Pb pode contaminar as águas superficiais e/ou subterrâneas através de erosão, intemperismo, lixiviação e percolação, sendo estes últimos menos comuns, uma vez que o Pb tende a adsorver-se às partículas de solo e a precipitar em meio aquoso (WHO, 1995, 2015).

A contaminação humana pelo Pb se dá, principalmente, pela ingestão de água e alimentos contaminados, podendo ocorrer também via inalação. Os efeitos do Pb no organismo humano variam de acordo com o nível e a duração da exposição ao metal, uma vez que este pode interferir em diversas funções biológicas (WHO, 1995).

3.4. Transporte de contaminantes

Segundo Boscov (2008), a principal origem da degradação da qualidade das águas subterrâneas é a contaminação dos solos. Esta ocorre lentamente, podendo não causar problemas imediatos, todavia correndo o risco de ter consequências graves a longo prazo.

O transporte de contaminantes em solos é governado por um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos. Os principais mecanismos são advecção, dispersão mecânica, difusão, dispersão hidrodinâmica e reações químicas, com destaque para a adsorção (BOSCOV, 2008; SHARMA; LEWIS, 1994). Zuquette et al. (2008) destacam ainda capilaridade, bioacumulação, biodegradação, precipitação, volatização e complexação. Conhecer esses processos é muito importante para a disposição de resíduos, o diagnóstico de contaminação, a recuperação de áreas contaminadas e o monitoramento dessas obras (BOSCOV, 2008).

3.4.1. Advecção

Na advecção, o contaminante é transportado pela água em movimento devido ao gradiente hidráulico, mantendo-se constante a concentração da solução (BOSCOV, 2008; ROWE et al., 1995; SHARMA; LEWIS, 1994). Segundo Fagundes e Zuquette (2009), este mecanismo está relacionado à velocidade de percolação, sendo tido como o principal responsável pela evolução da frente de contaminação.

3.4.2. Dispersão mecânica ou hidráulica

Dispersão mecânica ou hidráulica consiste na mistura mecânica ocorrida na advecção e é devida integralmente ao movimento do fluido dentro dos poros do solo (BOSCOV, 2008; SHARMA; LEWIS, 1994). Este processo possui efeito semelhante ao da turbulência nas águas superficiais, causando diluição do soluto e podendo ser compreendido como o espalhamento do fluido a nível microscópico na direção dos vazios e do fluxo médio (BOSCOV, 2008).

3.4.3. Difusão molecular

Na difusão, o transporte do contaminante se dá no sentido de seu gradiente de concentração, ou seja, de pontos de alta concentração para pontos de baixa concentração (ROWE et al., 1995; SHARMA; LEWIS, 1994). Esse mecanismo pode ocorrer simultaneamente à dispersão mecânica ou na ausência de movimento hidráulico, deixando de ocorrer apenas quando não há gradiente de concentração (BOSCOV, 2008).

3.4.4. Dispersão hidrodinâmica

Dispersão hidrodinâmica consiste no espalhamento em nível macroscópico devido à dispersão mecânica e à difusão molecular, mecanismos que ocorrem em nível microscópico, isto é, dentro do volume dos vazios. Nesse processo, o líquido tende a se espalhar além do seu caminho previsto (BOSCOV, 2008).

3.4.5. Reações químicas

As reações químicas que estão relacionadas ao transporte de contaminantes são adsorção e desadsorção, oxidação e redução, reações ácido-base, dissolução e precipitação, complexação, degradação ou síntese microbiana, decaimento radioativo, entre outras. As variações de concentração podem se dar apenas na fase líquida, bem como pela transferência do soluto para a fase sólida ou gasosa (BOSCOV, 2008; SALOMONS, 1995; SHARMA; LEWIS, 1994).

3.4.5.1. Adsorção

O termo sorção é utilizado tanto como sinônimo de adsorção, quanto de maneira mais abrangente, compreendendo os fenômenos de adsorção, absorção e até mesmo complexação e precipitação. Segundo Zuquette et al. (2008), este termo deve ser utilizado para indicar qualquer processo de transferência de matéria de uma fase líquida ou gasosa para partículas sólidas.

É muito comum confundir os termos adsorção e absorção. A absorção refere-se ao processo em que uma substância é alojada no interior dos poros de um material absorvente. A adsorção, por outro lado, é definida como um fenômeno físico-químico em que uma substância – o adsorvato – se adere a uma interface entre fases – o adsorvente (BOSCOV, 2008; ZUQUETTE et al., 2008).

O mecanismo de adsorção é fundamental na retenção de contaminantes pelo solo e está geralmente associado à presença de argilominerais. Ao percolar o solo, parte dos íons e/ou moléculas dissolvidos em um líquido contaminado podem ser retidos pelas partículas de solo até que ocorra o equilíbrio de adsorção, condição que depende de diversos fatores, como pH e temperatura (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

A adsorção ocorre devido às forças de atração químicas e/ou físicas entre o adsorvato e o adsorvente. A adsorção química consiste em uma ligação química, geralmente covalente; enquanto a adsorção física acontece devido às forças eletrostáticas, a saber, atração e repulsão de acordo com a Lei de Coulomb, ligações dipolo-dipolo, forças de London van der Waals e pontes de hidrogênio. Este fenômeno é mais reversível que a adsorção química por envolver energias de ligação mais fracas (BOSCOV, 2008).

3.4.5.1.1. Isotermas de adsorção

Neste contexto, se faz importante o conceito de isotermas de adsorção, uma representação gráfica deste fenômeno, que descreve a quantidade ou concentração da espécie adsorvida (S) como uma função de sua concentração de equilíbrio (C_e), em temperatura constante (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

A partir da isoterma de adsorção, é possível modelar matematicamente a adsorção. O modelo da isoterma linear é o mais simples e supõe que a adsorção do soluto cresce linear e infinitamente, conforme a Equação (1), onde K_d é o coeficiente de distribuição em cm^3/g , expresso pelo coeficiente angular da reta e é maior quanto mais elevada for a capacidade de adsorção do solo. Segundo Fagundes e Zuquette (2009), este modelo nem sempre consiste em uma boa representação da realidade visto que o solo possui uma capacidade limitada de sorção. Ainda segundo estes autores, este modelo, entretanto, pode ser adequado quando as concentrações analisadas são baixas.

$$S = K_d C_e \quad (1)$$

O modelo de Freundlich, representado pela Equação (2) – onde K_f é o coeficiente de partição de Freundlich em cm^3/g e N é o coeficiente exponencial de Freundlich – pode ser uma boa representação para isotermas não-lineares. Neste caso, o coeficiente N representa o tipo de sorção, sendo esta considerada favorável quando $N>1$ e desfavorável quando $N<1$ (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009). Com relação ao K_f , assim como acontece com o K_d nas isotermas lineares, quanto maior seu valor, maior a capacidade de adsorção do solo.

$$S = K_f C_e^N \quad (2)$$

Os parâmetros da isoterma de Freundlich podem ser obtidos por meio de regressão da linearização representada pela Equação (3), onde N é o coeficiente angular da reta e $\log K_f$ é o coeficiente linear da reta, isto é, onde o gráfico de $\log C_e \times \log S$ intercepta o eixo das ordenadas (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

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

Por fim, há o modelo de Langmuir, o único dos citados que leva em consideração a capacidade limitada de sorção do solo e que é representado pela Equação (4), onde $S_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo em $\mu\text{g/g}$ e b é uma constante relacionada à energia de ligação em $\text{cm}^3/\mu\text{g}$ (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

$$S = \frac{S_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Os parâmetros do modelo de Langmuir podem ser obtidos através de regressão de dois tipos de linearização diferentes: Langmuir I (Equação (5)) e Langmuir II (Equação (6)). Na primeira, $1/S_{\text{máx}}$ é o coeficiente angular e $1/S_{\text{máx}} \cdot b$ é o coeficiente linear, isto é, onde o gráfico de $C_e \times C_e/S$ intercepta o eixo das ordenadas. Em Langmuir II, por sua vez, $1/S_{\text{máx}} \cdot b$ é o coeficiente angular e $1/S_{\text{máx}}$ é o coeficiente linear, ou seja, o intercepto do gráfico de $1/C_e \times 1/S$ com o eixo y (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

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

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

3.5. Ensaios de equilíbrio em lote

As isotermas de adsorção podem ser obtidas através de alguns procedimentos, como os ensaios de coluna e os ensaios de equilíbrio em lote, ou *batch equilibrium tests*. Estes são mais comumente utilizados por serem mais simples e permitirem maior controle das condições físico-químicas, tais como pH, Eh, entre outros (ROY et al., 1992; FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009; YONG; MULLIGAN, 2004).

Os ensaios de equilíbrio em lote são usualmente realizados com solos em suspensão. A amostra de solo é colocada em contato e agitação contínua com uma solução de contaminantes de composição e concentração conhecidas. Uma vez atingido o equilíbrio físico-químico, analisa-se o extrato aquoso a fim de determinar sua concentração de equilíbrio (C_e). A partir deste valor em mg/L e da concentração inicial da solução (C_0), também em mg/L, do volume de solução utilizado (V) em mL e da massa de solo (M) em g, é possível obter a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido (S) em $\mu\text{g/g}$, através da Equação (7) (ROY et al., 1992; FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

$$S = \frac{C_0 - C_e \cdot V}{M} \quad (7)$$

Este procedimento deve ser repetido para várias concentrações iniciais. Isto pode ser realizado de duas maneiras: a) fazendo uso de diferentes massas de soluto e mantendo-se constante a massa de solo; ou b) mantendo-se constante a massa de soluto e variando-se as razões solo/solução (ROY et al., 1992; FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

Apesar de se tratar de um procedimento simples, diversos parâmetros podem afetar os resultados destes ensaios. Se o contaminante de interesse for inorgânico, os principais parâmetros para os quais deve-se atentar são tempo de contato, temperatura, método de agitação, razão solo/solução, teor de umidade do solo, pH da solução, hidrólise e composição e concentração dos outros solutos presentes na solução (ROY et al., 1992). A partir dos valores obtidos no ensaio, constrói-se um gráfico de S (massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido) por C_e (concentração final do extrato aquoso), isto é, a isoterma de adsorção. A modelagem matemática desta curva permite prever o comportamento do solo amostrado diante do contaminante de interesse (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

4. Caracterização da área

As amostras de solo utilizadas na presente pesquisa foram coletadas no Sítio São João, localizado na zona rural do município de São Carlos (Figura 1), na divisa com o município de Itirapina, ambos na região central do Estado de São Paulo, como indicado na Figura 2.

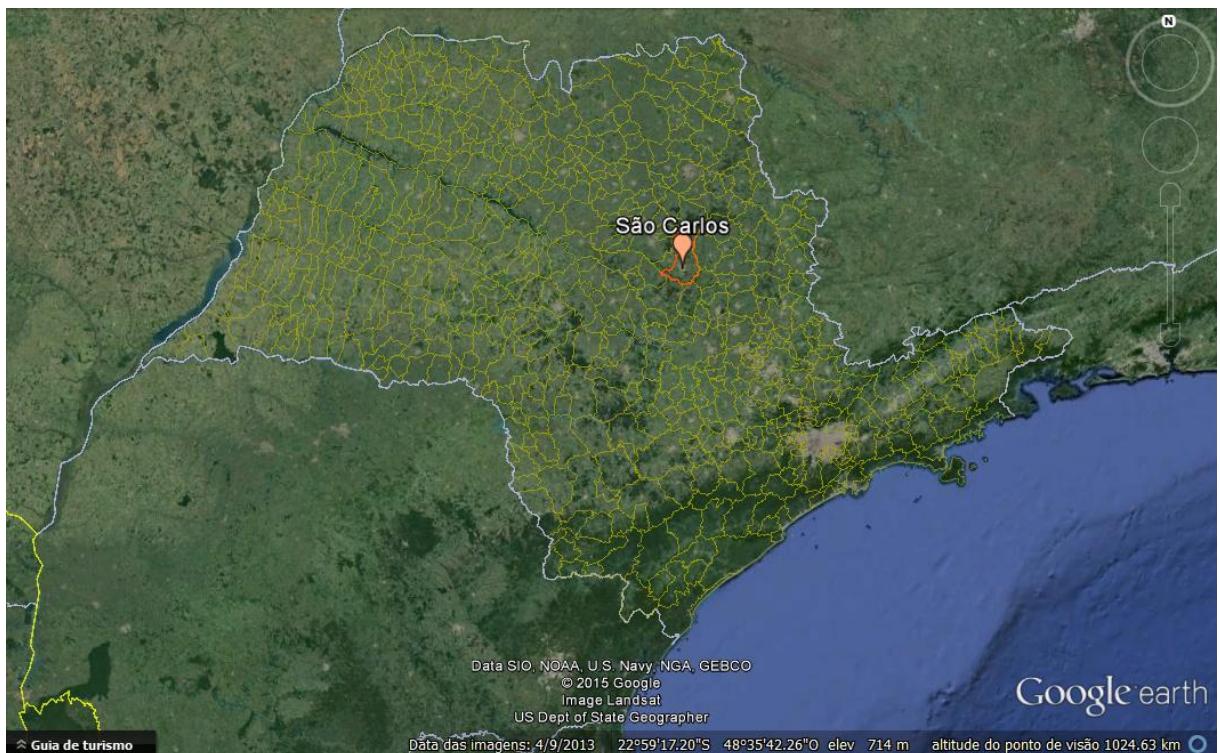


Figura 1 – Localização do município de São Carlos no Estado de São Paulo.
Adaptado de Google, 2015 e IBGE, 2015.

O Sítio São João está inserido na sub-bacia do Ribeirão do Feijão, principal manancial do município de São Carlos, estando localizado a jusante de uma das áreas de captação de água (NADAI, 2012). O Ribeirão do Feijão, por sua vez, está inserido na bacia hidrográfica Tietê-Jacaré, ou Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos nº 13 (UGRHI 13). Cerca de 3,6% da população do Estado de São Paulo (1.518.114 habitantes) vive nesta bacia, cuja taxa de urbanização chega a cerca de 96% e da qual 34 municípios fazem parte (COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA TIETÊ-JACARÉ - CBH-TJ, 2014).

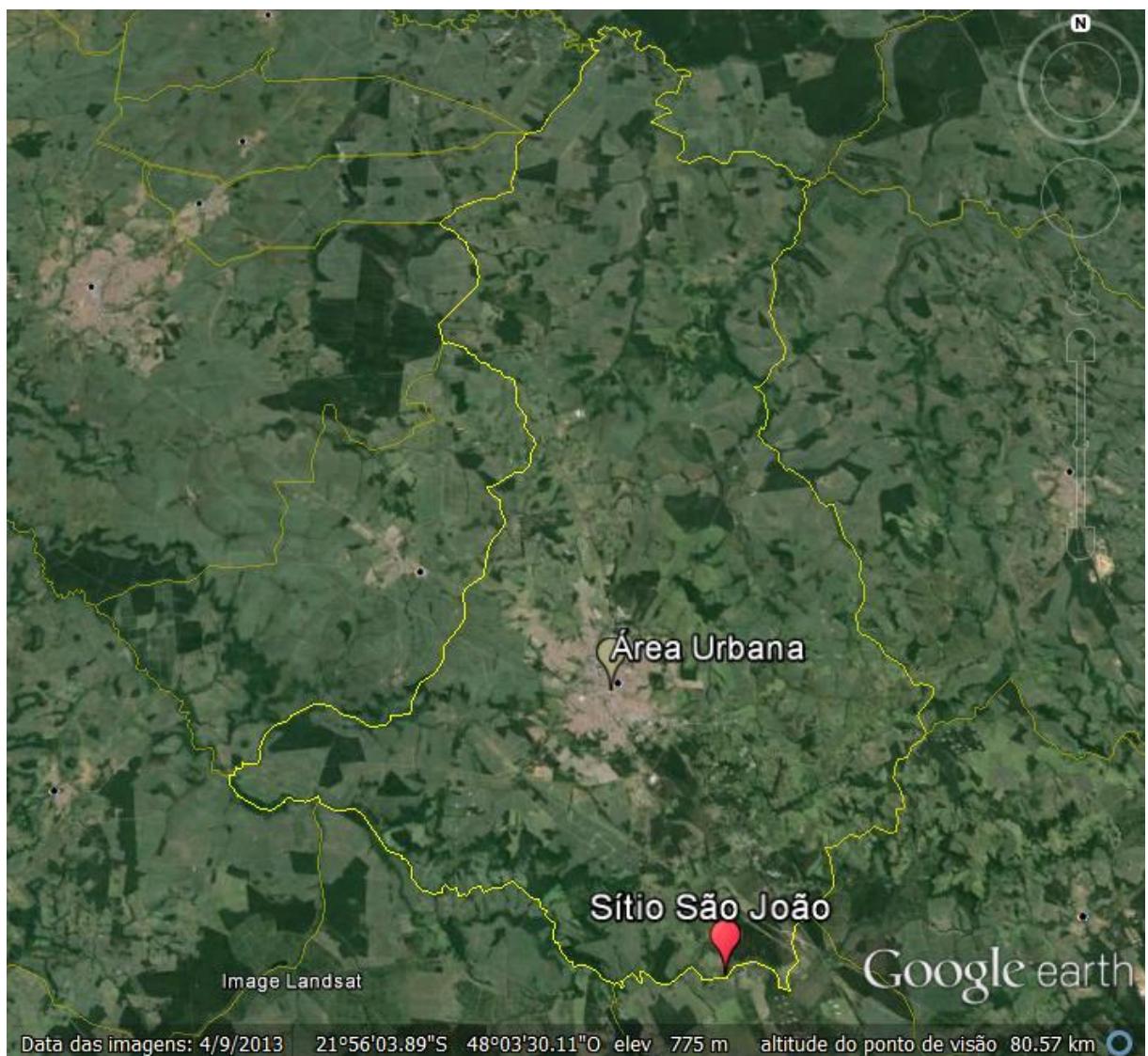


Figura 2 – Localização do Sítio São João no município de São Carlos/SP.
Adaptado de Google, 2015 e IBGE, 2015.

Esta região apresenta economia diversificada. Na agricultura, destacam-se as usinas de açúcar e álcool e a produção de cítricos. Além da agroindústria, principalmente nos maiores municípios, como São Carlos, há também indústrias de outros setores, como papel, bebidas, calçados e metal mecânica. Por conta da alta taxa de urbanização, comércio e serviços também são muito importantes. Nota-se, nos últimos anos, o crescimento destes três setores, especialmente comércio e serviços (CBH-TJ, 2014).

O clima na UGRHI 13, segundo a classificação de Köppen, é predominantemente do tipo Cwa – quente e úmido, com inverno seco. As temperaturas médias superam 22°C no mês mais quente e ficam abaixo de 18°C no mês mais frio. O índice de

chuvas médias anuais varia de 1500 a 2000 mm, sendo inferior a 30 mm no mês mais seco (CBH-TJ, 2014).

Nesta UGRHI, existem onze unidades de conservação, sendo 4 Áreas de Proteção Ambiental, 3 Estações Ecológicas, 1 Floresta Estadual e 3 Reservas Particulares do Patrimônio Natural do Estado, além das Áreas de Preservação Permanentes. Entretanto, apenas 26,5% da vegetação destas áreas está, de fato, preservada (CBH-TJ, 2014). Segundo o Instituto Florestal do Estado de São Paulo (2009), cerca de 9,6% do território da bacia Tietê-Jacaré é coberta por vegetação nativa, predominando fragmentos de floresta estacional semidecidual e savana.

Os aquíferos são muito importantes na bacia Tietê-Jacaré, uma vez que representam os principais mananciais da região. São três os sistemas de aquíferos na bacia: Bauru, Guarani e Serra Geral (Figura 3), sendo o Guarani o mais importante, por possuir as maiores vazões (CBH-TJ, 2014).

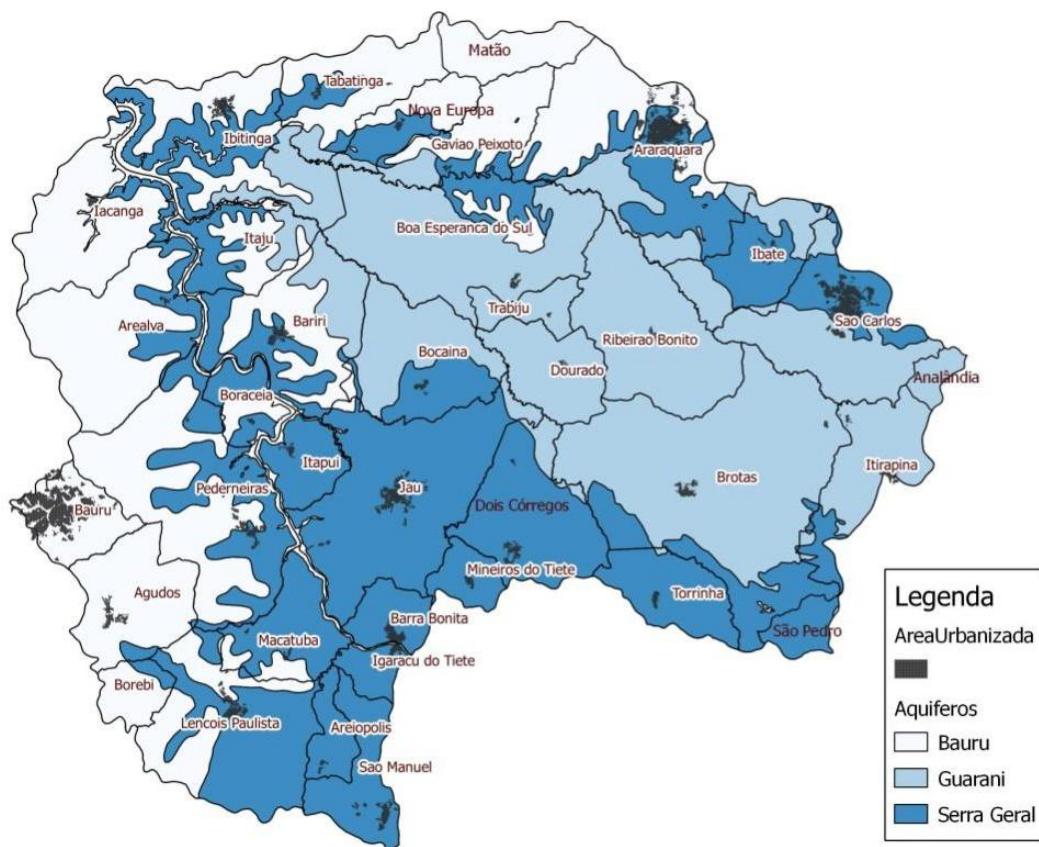


Figura 3 – Sistemas de aquífero da UGRHI 13. Fonte: CBH-TJ, 2014.

Também vale destacar o fato de que 39,7% do território da bacia coincide com a área de recarga do Sistema Aquífero Guarani, bem como 88% do território do município de São Carlos (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011), tornando-se ainda mais importante a gestão adequada dos resíduos sólidos na região a fim de se evitar a contaminação do solo e consequentemente, das águas deste aquífero.

O sistema de relevo predominante na UGRHI 13 e observado na região onde se localiza o Sítio São João é denominado colinas amplas. Este é caracterizado por possuir topos aplainados e extensos, vertentes de retilíneas a convexas, interflúvios com mais de 4 km² de área, drenagem de baixa densidade e padrão subdentrítico (IPT, 1998).

O Sítio São João localiza-se, ainda, em área de transição entre as Formações Botucatu e Serra Geral. As rochas características da Formação Botucatu são arenitos eólicos de coloração avermelhada e granulação fina a média, com grãos bem selecionados e de alta esfericidade. Como estrutura característica desses arenitos, ocorre estratificação cruzada tangencial de médio a grande porte. A Formação Serra Geral, por sua vez, é constituída, principalmente, de rochas magmáticas de coloração escura, geralmente afaníticas, dispostas em derrames basálticos. Podem ocorrer ainda arenitos intertrapeanos, de granulação fina a média e estratificação cruzada tangencial (IPT, 1998).

A pedologia está diretamente associada ao relevo e ao substrato rochoso. Desta forma, na região do Sítio São João, há associação de Latossolo Vermelho-Amarelo a Areias Quartzosas. O Latossolo Vermelho-Amarelo é um solo pedologicamente desenvolvido, com horizonte B espesso e homogêneo (latossólico) e granulometria fina. Este tipo de solo está relacionado, principalmente, a relevos menos movimentados, como colinas amplas, e às rochas da Formação Serra Geral. As Areias Quartzosas, por sua vez, são solos pedologicamente pouco desenvolvidos, de textura arenosa e constituídos, principalmente, por minerais de quartzo. Esse tipo de solo está relacionado, principalmente, aos arenitos da Formação Botucatu (IPT, 1998).

5. Materiais e métodos

5.1. Coleta das amostras

As amostras de solo utilizadas nessa pesquisa foram coletadas por Nadai (2012) no Sítio São João, em São Carlos/SP, sendo uma de solo com textura mais arenosa (amostra 1) e outra de granulometria mais fina, ou seja, de textura mais argilosa (amostra 2). A amostra 1 foi coletada em agosto de 2011 em área com cobertura de gramínea sem aplicação de adubo ou agrotóxico anterior à coleta, descartando-se cerca de 20 cm da camada superficial a fim de se evitar a presença de raízes. A amostra 2, por sua vez, foi coletada em abril de 2012, em talude sem cobertura vegetal e também sem aplicação de adubo ou agrotóxico até o dia da coleta. Ambas as amostras deformadas foram coletadas com o auxílio de uma pá (NADAI, 2012).

Esses solos foram empregados nesta pesquisa, pois os mesmos já foram caracterizados (caracterização geológica e geotécnica) por Nadai (2012). A Figura 4 exibe o solo mais arenoso (A) e o solo mais argiloso (B).



Figura 4 – Solos empregados na pesquisa. A) solo mais arenoso; B) solo mais argiloso. Nadai (2012)

O preparo das amostras para caracterização foi realizado através de secagem ao ar em bandejas, destorramento, peneiramento para a retirada de raízes, quarteamento e armazenamento em sacos plásticos identificados, como mostra a Figura 5 (NADAI, 2012).



Figura 5 – A) solo em bandeja para secagem ao ar; B) peneira e destorroador de madeira utilizados no preparo das amostras; C) quarteamento; D) armazenamento das amostras preparadas. Fonte: Nadai, 2012.

5.2. Ensaio de equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote ou *batch test* foi realizado conforme procedimento descrito em documento técnico da EPA (*Environmental Protection Agency*), Agência de Proteção Ambiental estadunidense (ROY et al., 1992), no Laboratório de Geotecnica Ambiental do Departamento de Geotecnica da EESC - USP, a uma temperatura média de 24°C.

Previamente ao ensaio em si, preparou-se uma solução de Pb, contaminante de interesse, através da diluição de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) em água destilada. Optou-se pelo uso de soluções iniciais de concentrações diferentes para uma mesma massa de solo e, para tal, realizaram-se várias diluições de uma solução mais concentrada (Figura 6).

Optou-se também por uma razão de solo/solução de 1:5. Assim, foram preparadas quatro suspensões de 20 g de solo (Figura 7) em 100 mL de solução de Pb de diferentes concentrações – 40, 60, 120 e 200 mg/L (Figura 8).

Antes de se prosseguir com a agitação, foram medidos o pH (Figura 9), o Eh (Figura 10) e a condutividade elétrica (CE) (Figura 11) iniciais das suspensões. Em seguida, estas foram levadas para a mesa agitadora, onde permaneceram em agitação por 24 h (Figura 12).

Após este intervalo de tempo, as suspensões foram filtradas a fim de se separar a fase sólida – solo – da líquida (Figura 13). Foram medidos o pH, o Eh e a CE do extrato aquoso final de cada suspensão.



Figura 6 – Soluções iniciais de Pb

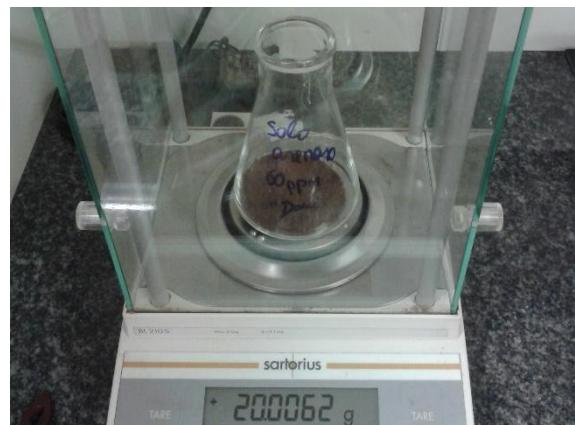


Figura 7 – Pesagem das amostras de solo



Figura 8 – Suspensões de solo e solução de contaminante



Figura 9 – Medição do pH das suspensões

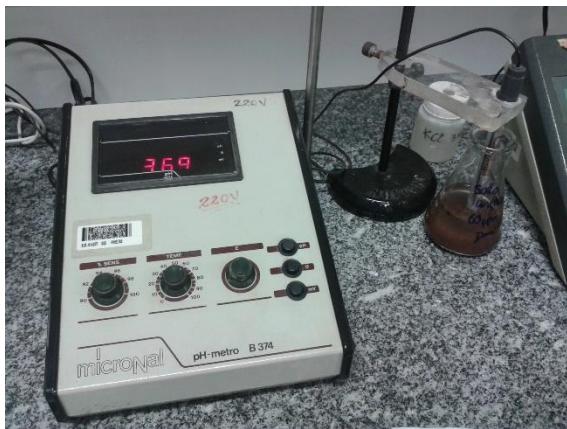


Figura 10 – Medição do Eh das suspensões



Figura 11 – Medição da CE das suspensões



Figura 12 – Suspensões em mesa agitadora



Figura 13 – Filtração das suspensões para obtenção dos extratos finais

5.3. Absorção atômica

As concentrações finais de Pb, isto é, as concentrações de equilíbrio, foram analisadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo AA240FS, no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC - USP.

6. Resultados anteriores

A caracterização geológica-geotécnica das amostras de solo foi realizada por Nadai (2012) e os resultados mais significativos para esta pesquisa estão reportados a seguir.

Tabela 1 – Granulometria das amostras de solo

Parâmetro	Amostra 1 Solo menos argiloso	Amostra 2 Solo mais argiloso
Argila (%)	21,3	21,8
Silte (%)	18,9	27,6
Areia fina (%)	21,8	31,6
Areia média (%)	35,0	17,0
Areia grossa (%)	3,0	2,0

Fonte: Nadai (2012)

Nota-se, através da análise dos dados da Tabela 1, que a amostra 1 consiste em um solo de granulometria mais arenosa, sendo sua fração predominante a areia média (35%). Da mesma maneira, o solo da 2^a amostra possui granulometria mais fina, apresentando frações mais expressivas de areia fina (31,6%), silte (27,6%) e argila (21,8%).

Tabela 2 – Caracterização geológica-geotécnica e parâmetros físico-químicos das amostras de solo

Parâmetro	Amostra 1 Solo menos argiloso	Amostra 2 Solo mais argiloso
Massa específica seca (g/cm ³)	1,53	1,18
Massa específica dos sólidos (g/cm ³)	2,68	2,88
Índice de vazios	0,75	1,44
Porosidade (%)	43	59
pH	6,5	6,3
Eh (mV)	+ 233	+ 358
CE (µS/cm)	38,7	65,5
CTC (meq/100g)	5,1	2,5
Superfície Específica (m ² /g)	40,2	19,6
Matéria orgânica (g/dm ³)	29	21

Fonte: Nadai (2012)

Como esperado devido à sua textura, o índice de vazios e a porosidade do solo mais argiloso (amostra 2) são superiores aos do solo menos argiloso (amostra 1), como apresentado na Tabela 2. Nota-se também que, ao passo em que a massa específica de sólidos da amostra 1 é inferior à da amostra 2, a massa específica seca da amostra mais argilosa é menor, justamente devido ao maior índice de vazios.

Em ambos os solos, o pH está próximo da neutralidade, apresentando-se ligeiramente ácido (Tabela 2). De acordo com Kinniburgh e Jackson (1981 apud ROY et al, 1992), geralmente, a adsorção de cátions inorgânicos tende a aumentar com o incremento do pH. Griffin e Shimp (1976 apud ROY et al, 1992) observaram esta relação do pH com a adsorção de Pb. Estes autores atribuíram a redução da adsorção de Pb em meios mais ácidos ao aumento de H^+ e Al^{+3} (devido à dissolução da fração argilosa do solo), que competem pelos sítios de adsorção com o Pb.

Ainda conforme Tabela 2, o CTC de ambas as amostras é baixo. A superfície específica e a CTC foram um pouco mais elevadas na amostra 1, possivelmente, devido ao maior teor de matéria orgânica. Estas características favorecem a ocorrência da sorção.

Através da Análise Térmica Diferencial e da Difratometria de Raio X, Nadai (2012) chegou à conclusão de que ambas as amostras são compostas por caulinita, gibsite, goetita, quartzo e óxidos de ferro e alumínio, compostos relacionados à adsorção de Pb e outros metais.

7. Resultados e discussão

Os valores de pH, Eh e CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato com o solo antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para ambas as amostras estão discriminados na Tabela 3 (amostra 1) e na Tabela 4 (amostra 2).

Tabela 3 – Valores de pH, Eh e CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa)

Concentração inicial (mg/L)	pH		Eh (mV)		CE (μ S/cm)	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
40	4,7	5,3	+ 368	+ 279	64,3	96,0
60	4,6	5,1	+ 370	+ 290	80,1	100,0
120	4,4	4,6	+ 370	+ 306	158,0	170,0
200	4,1	4,2	+ 385	+ 331	371,0	367,0

Tabela 4 – Valores de pH, Eh e CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa)

Concentração inicial (mg/L)	pH		Eh (mV)		CE (μ S/cm)	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
40	4,7	6,0	+ 417	+ 315	57,3	98,9
60	4,6	6,2	+ 410	+ 436	71,8	104,5
120	4,3	5,3	+ 373	+ 288	142,1	156,5
200	4,1	4,8	+ 346	+ 345	331,0	322,0

As Figuras 14 a 19 exibem os gráficos referentes à variação destes parâmetros físico-químicos durante o ensaio de equilíbrio em lote para ambos os solos.

Os valores de pH das soluções de Pb em contato com as amostras de solo e dos extratos finais para cada concentração inicial de Pb estão representados graficamente na Figura 14 (amostra 1) e na Figura 15 (amostra 2).

Assim como observou Marques (2014) ao caracterizar solo residual da região de Eldorado Paulista/SP, houve aumento do pH no extrato final após o equilíbrio, aproximando-se da condição inicial do solo, antes do contato. Nota-se também que a variação do pH para a amostra 1 (menos argilosa) foi pouco significativa,

principalmente para as maiores concentrações iniciais (120 e 200 mg/L). É perceptível ainda uma tendência de redução do pH com o aumento das concentrações iniciais, como observado também por Silva (2013) ao analisar a sorção de Pb por materiais inconsolidados do Vale do Ribeira.

Por fim, nota-se que, em todos os casos, os valores de pH foram inferiores a 7,0 e ao pH do solo antes do contato com a solução de contaminante, o que tende a reduzir a adsorção de Pb (Griffin e Shimp, 1976 apud ROY et al, 1992).

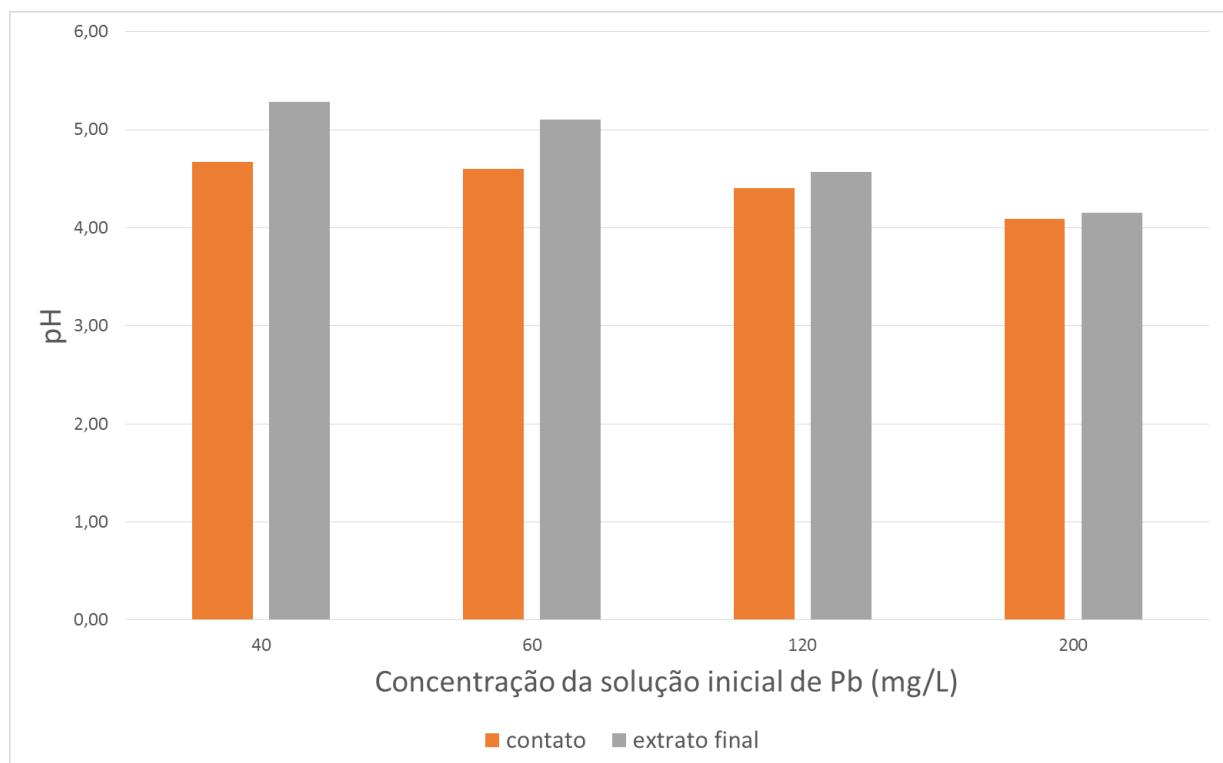


Figura 14 – Valores de pH das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa)

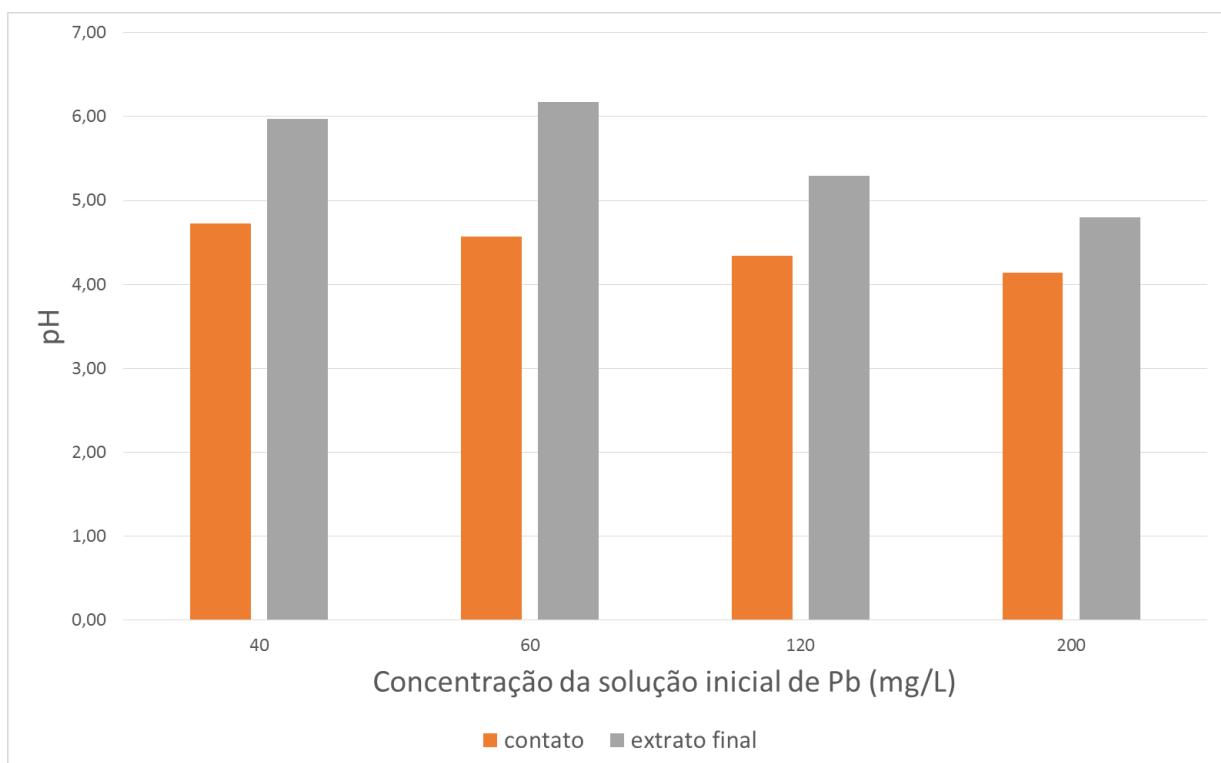


Figura 15 – Valores de pH das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa)

Os valores de Eh das soluções de Pb em contato com as amostras de solo e dos extratos finais para cada concentração inicial de Pb estão representados graficamente na Figura 16 (amostra 1) e na Figura 17 (amostra 2).

Nota-se que, em todos os casos, os valores de Eh foram positivos, indicando que o meio é oxidante. É possível observar que o Eh sofreu redução após o equilíbrio em quase todos os casos, tendência observada também por Marques (2014). Por fim, nota-se que não há um padrão na variação do Eh conforme o aumento das concentrações iniciais, como ocorreu nas pesquisas de Silva (2013) e Marques (2014).

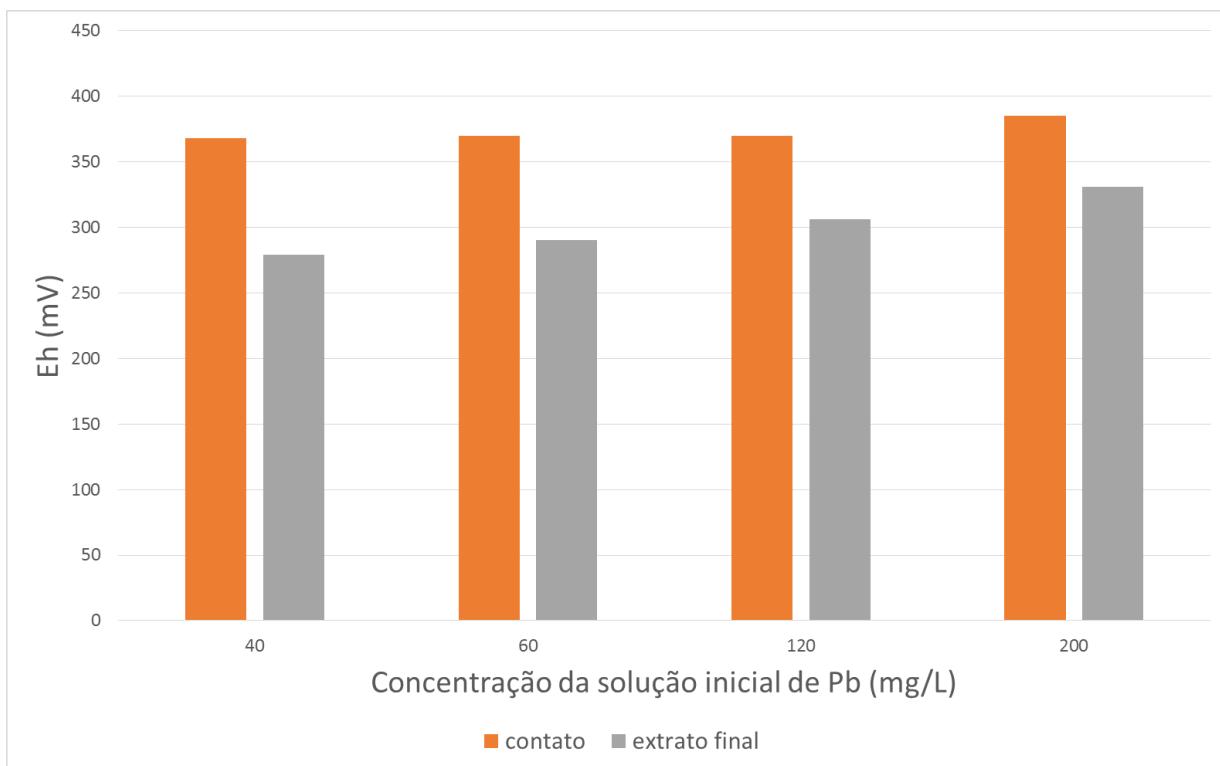


Figura 16 – Valores de Eh das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa)

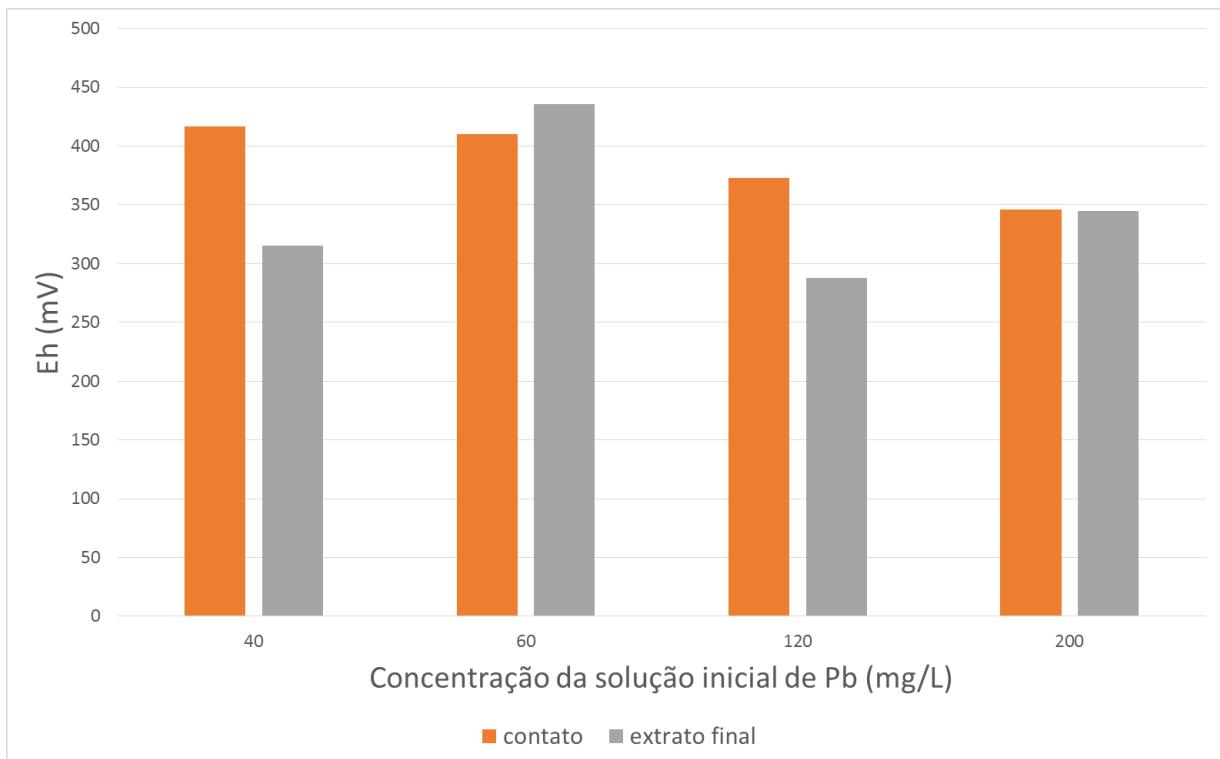


Figura 17 – Valores de Eh das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa)

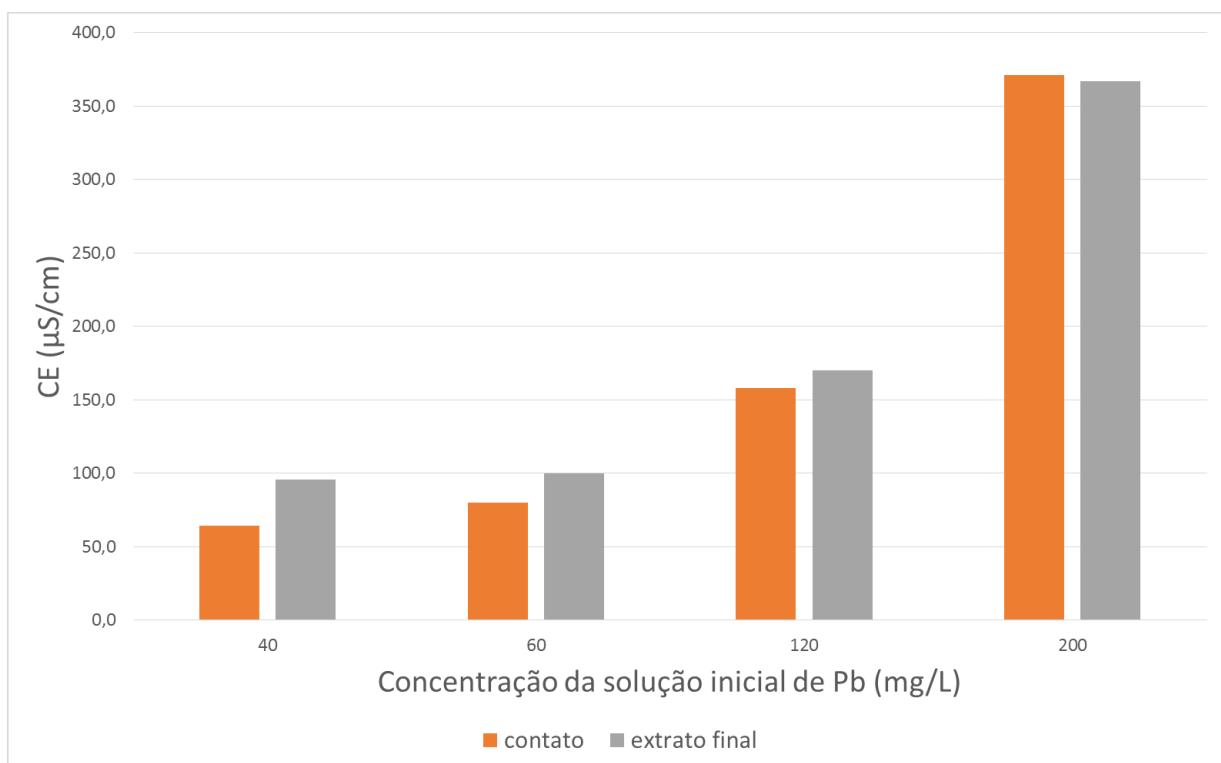


Figura 18 – Valores de CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 1 (menos argilosa)

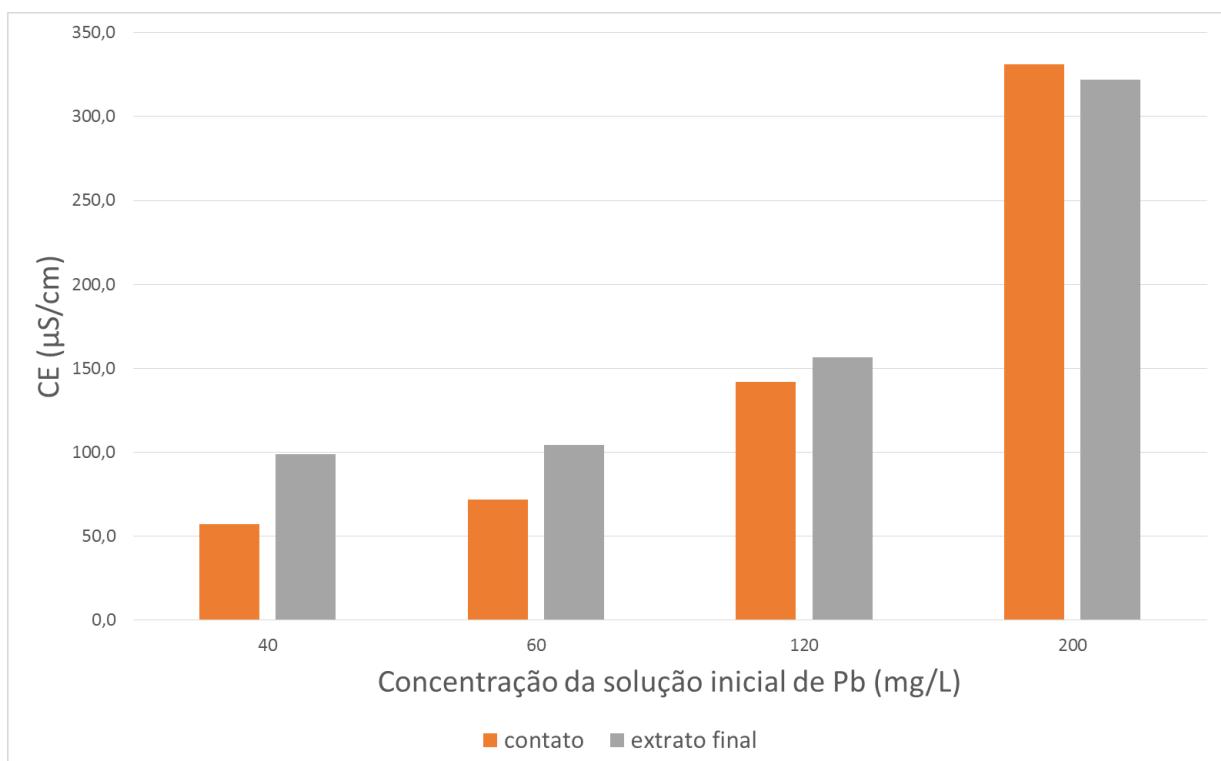


Figura 19 – Valores de CE das soluções de Pb com diferentes concentrações em contato antes da agitação e dos extratos finais após a agitação para a amostra 2 (mais argilosa)

Os valores de CE das soluções de Pb em contato com as amostras de solo e dos extratos finais para cada concentração inicial de Pb estão representados graficamente na Figura 18 (amostra 1) e na Figura 19 (amostra 2).

Nota-se que, na maioria dos casos, houve um aumento da CE das soluções após o equilíbrio, assim como em relação à CE das amostras antes do contato. Além disso, também é possível perceber o incremento da CE com o aumento da concentração das soluções iniciais, o que era esperado, pois, se eleva a quantidade de sais em solução conforme o aumento da população de Pb. As mesmas observações foram realizadas por Silva (2013).

As concentrações de equilíbrio (C_e), isto é, as concentrações de Pb nos extratos finais de cada suspensão estão discriminadas na Tabela 5 (amostra 1) e na

Tabela 6 (amostra 2), bem como os valores de S – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de solo – calculados pela Equação (7). Nota-se que, para ambas as amostras, os valores de S aumentaram com o incremento das concentrações iniciais, indicando que a capacidade de adsorção dos solos estudados aumenta conforme cresce a disponibilidade de Pb no meio. Da mesma maneira, estes valores foram maiores para o solo da amostra 1. Apesar de este solo apresentar textura menos argilosa, seus valores de CTC, superfície específica e concentração de matéria orgânica são superiores aos da amostra 2, o que pode justificar o melhor desempenho do solo da amostra 1 frente à adsorção de Pb.

É importante frisar que os valores de S foram calculados com base nas concentrações iniciais teóricas de Pb e que podem ter um erro associado.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do Pb e massa de Pb adsorvida por massa de solo da amostra 1 (menos argilosa)

Massa de solo (g)	Concentração inicial teórica (mg/L)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	S (μg/g)
20,00	40	0,42	197,90
20,00	60	1,70	291,50
20,04	120	2,70	585,33
20,04	200	5,60	970,06

Tabela 6 – Resultados do ensaio de equilíbrio em lote: concentração de equilíbrio do Pb e massa de Pb adsorvida por massa de solo da amostra 2 (mais argilosa)

Massa de solo (g)	Concentração inicial teórica (mg/L)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	S (μg/g)
20,03	40	1,02	194,61
20,01	60	2,50	287,36
20,02	120	4,30	577,92
20,03	200	12,80	934,60

A seguir, são apresentados os gráficos elaborados a partir da linearização das isotermas linear (Figura 20), de Freundlich (Figura 21) e de Langmuir II (Figura 22) para obtenção dos parâmetros destas isotermas para a amostra 1 (menos argilosa).

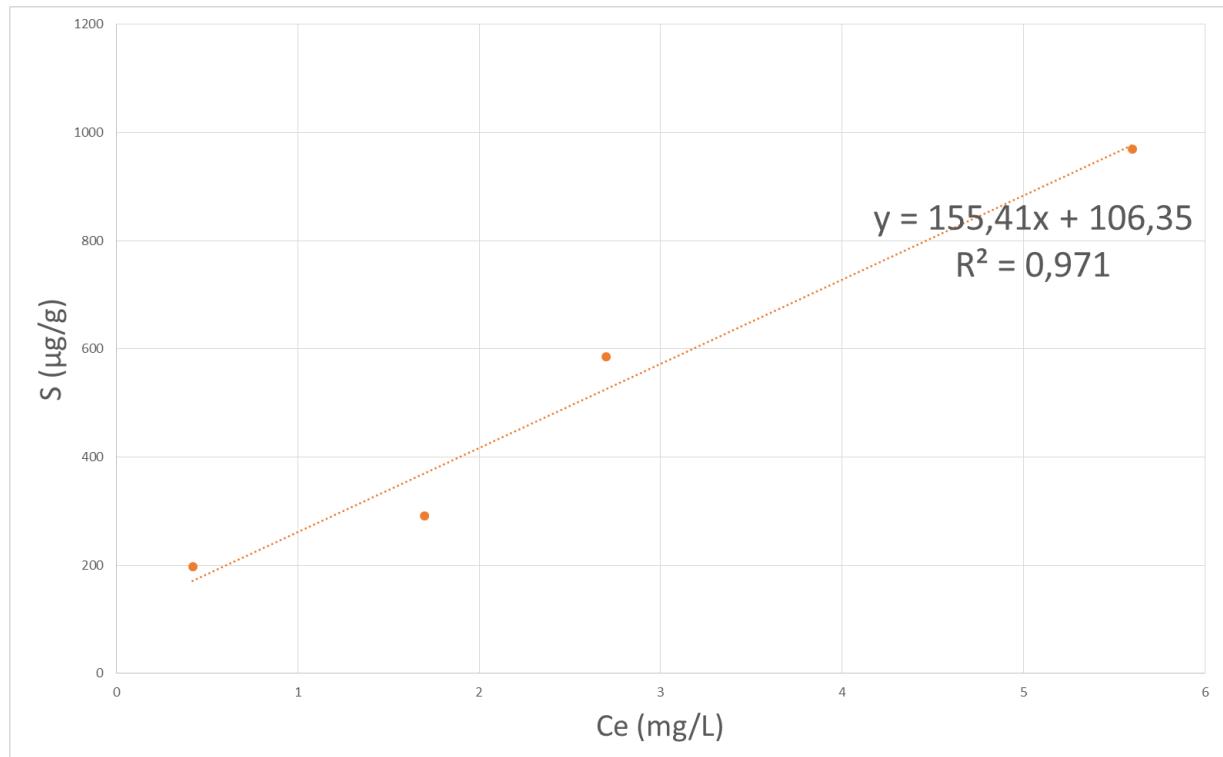


Figura 20 – Gráfico construído para obtenção dos parâmetros da isoterma linear para a amostra 1 (menos argilosa)

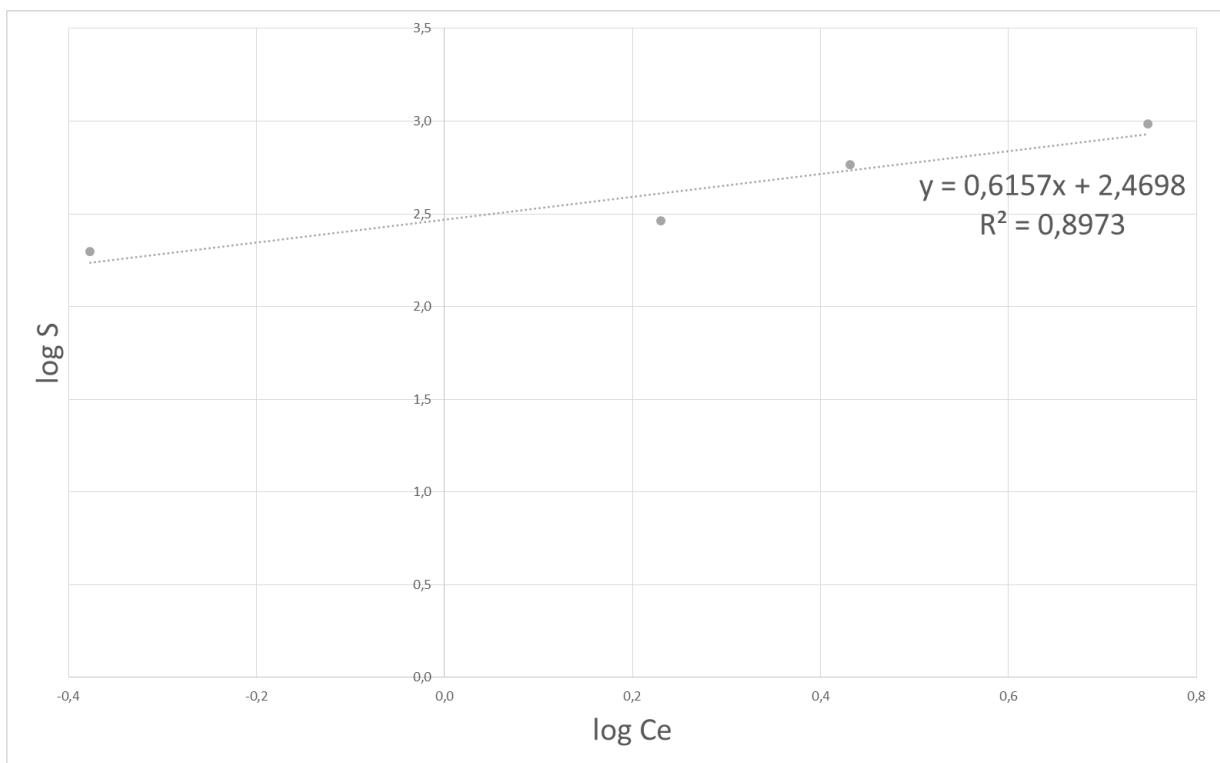


Figura 21 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Freundlich para a amostra 1 (menos argilosa)

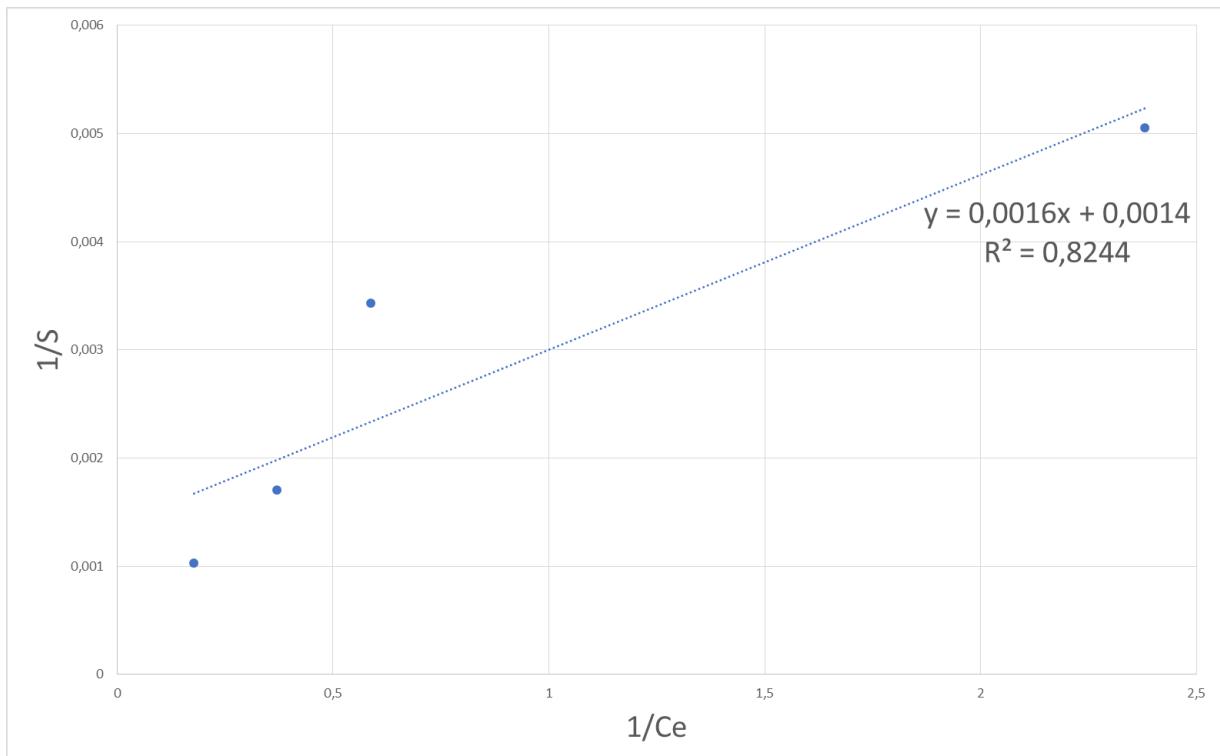


Figura 22 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa)

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa)

Linear		Freundlich			Langmuir II		
R ²	K _d	R ²	K _f	N	R ²	S _{máx}	B
0,971	155,41	0,8973	294,985	0,6157	0,8244	714,2857	0,875

Os parâmetros das isotermas obtidos através das linearizações são apresentados na Tabela 7. Nota-se que o valor do parâmetro N da isoterma de Freundlich é menor que 1,0, o que significa, conforme Fagundes e Zuquette (2009), que a sorção é desfavorável.

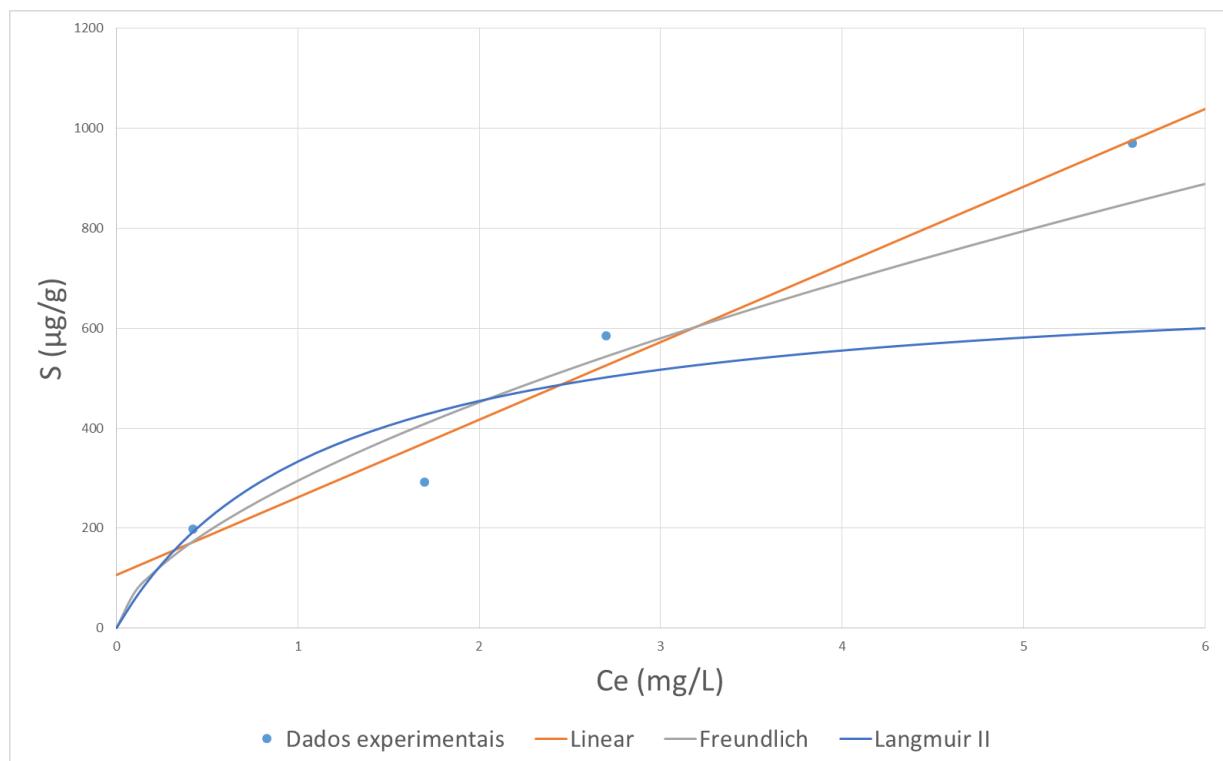


Figura 23 – Dados experimentais e isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 1 (menos argilosa)

A partir dos parâmetros da

Tabela 7, foram geradas as isotermas da amostra 1 apresentadas na Figura 23, juntamente com os dados experimentais, permitindo comparação. Em geral, a isoterma linear não é uma boa representação da realidade, uma vez que desconsidera que a capacidade de adsorção dos solos é limitada (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009). Entretanto, neste caso, a isoterma linear foi aquela que apresentou R^2 (coeficiente de correlação) mais próximo de 1,0, isto é, melhor se ajustou aos dados experimentais, o que significa que, mesmo para concentrações iniciais teóricas da ordem de 200 mg/L, a adsorção de Pb pelo solo da amostra 1 segue crescente. Aqui cabe lembrar que, segundo Fagundes e Zuquette (2009), esse tipo de isoterma pode ser adequado para representar a adsorção de baixas concentrações, o que se aplica neste caso, especialmente para as concentrações de 40 e 60 mg/L.

A seguir, são apresentados os gráficos elaborados a partir da linearização das isotermas linear (Figura 24), de Freundlich (Figura 25) e de Langmuir I (Figura 26) e Langmuir II (Figura 27) para obtenção dos parâmetros destas isotermas para a amostra 2 (mais argilosa).

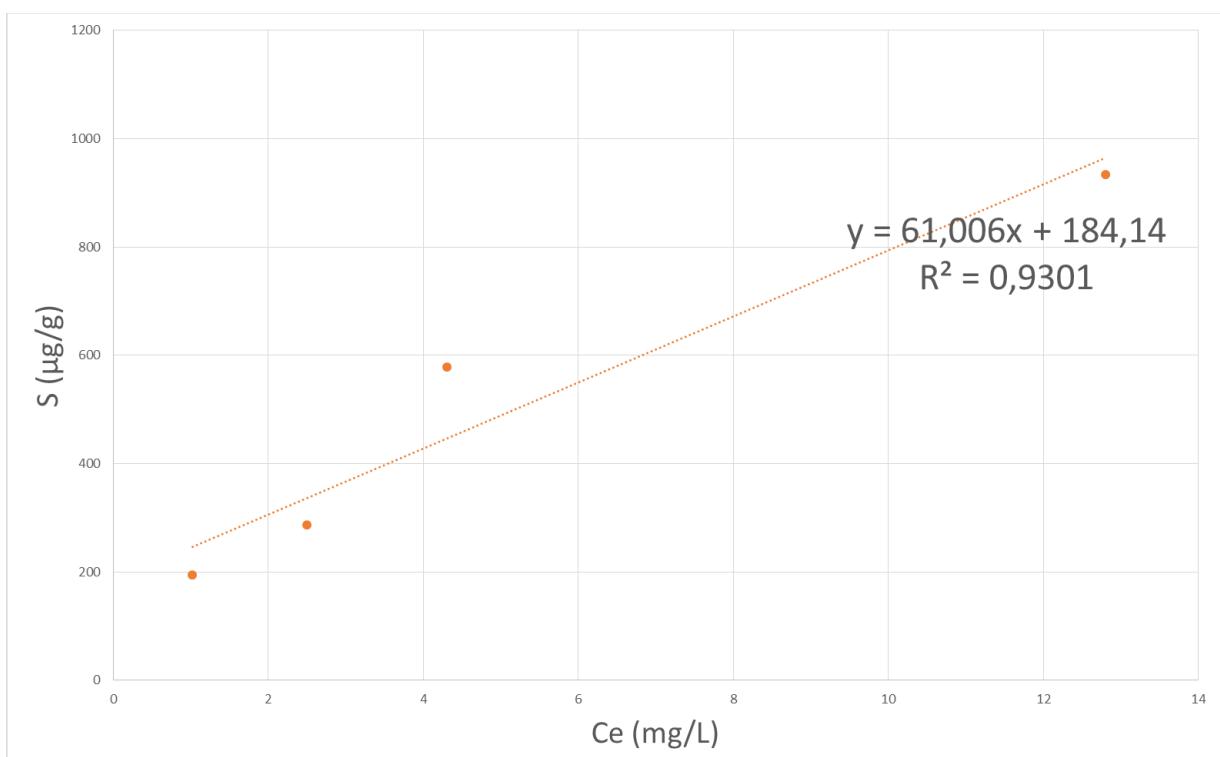


Figura 24 – Gráfico construído para obtenção dos parâmetros da isoterma linear para a amostra 2 (mais argilosa)

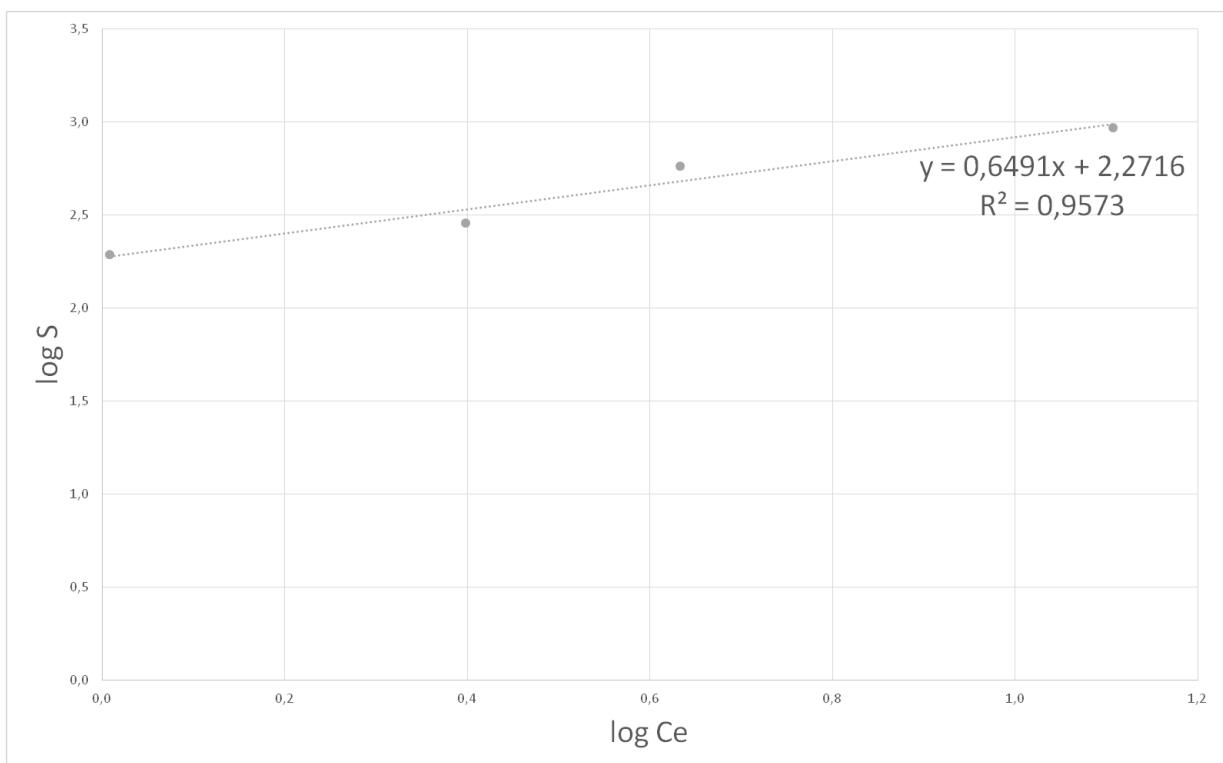


Figura 25 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Freundlich para a amostra 2 (mais argilosa)

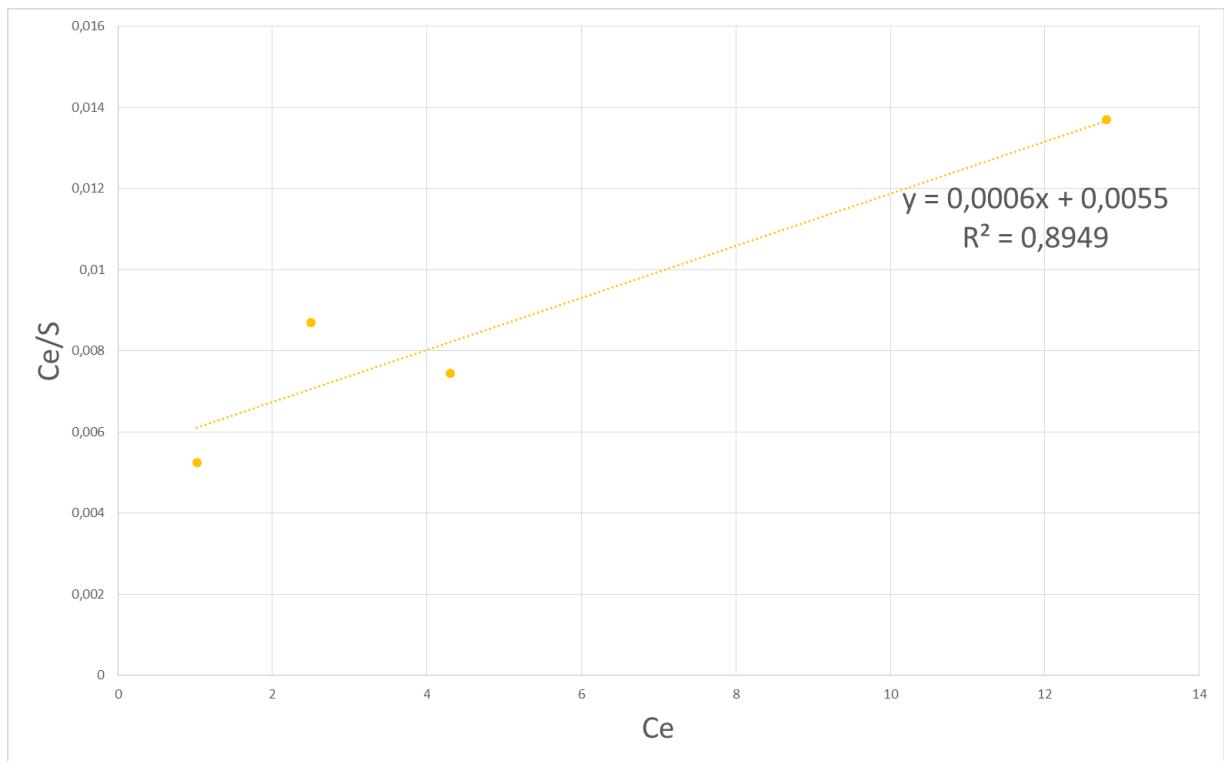


Figura 26 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir I para a amostra 2 (mais argilosa)

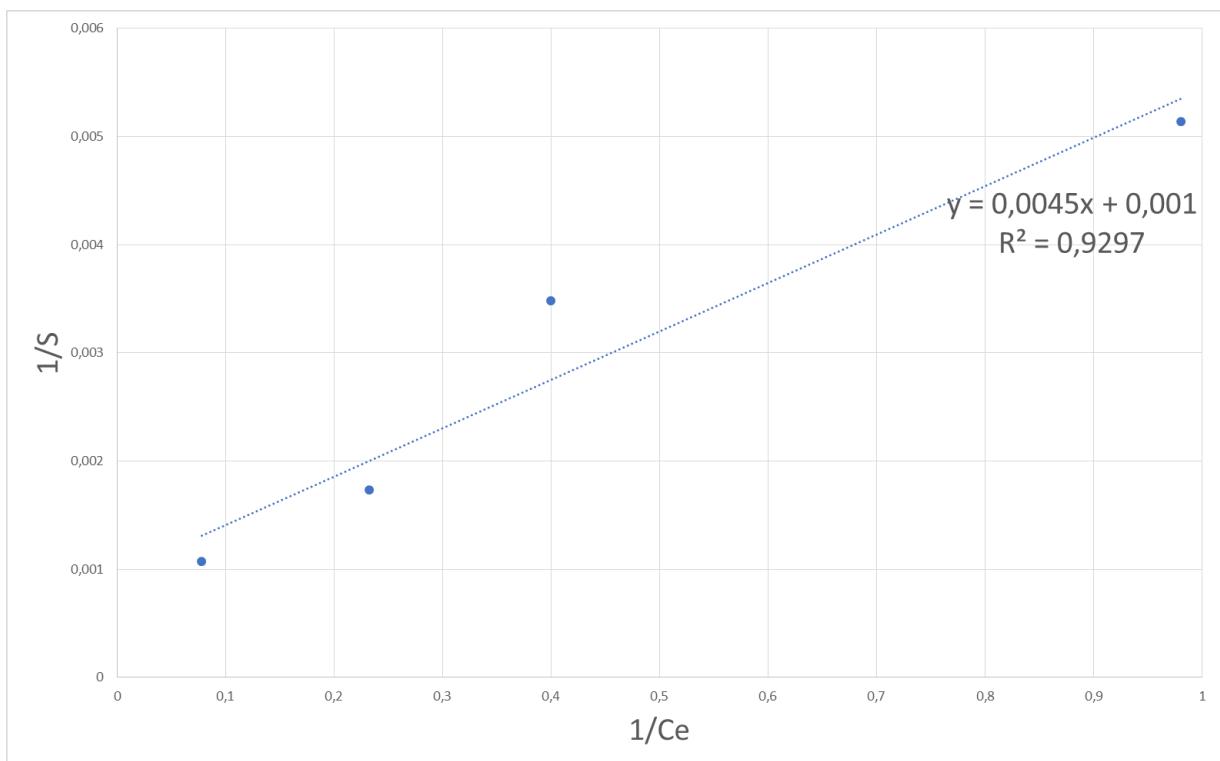


Figura 27 – Gráfico da linearização realizada para obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir II para a amostra 2 (mais argilosa)

Os parâmetros das isotermas obtidos através das linearizações são apresentados na Tabela 8. Deve-se atentar para o fato de que, assim como no caso da amostra 1, na isoterma de Freundlich, o valor de N foi inferior a 1,0, indicando, segundo Fagundes e Zuquette (2009), que a sorção é desfavorável.

Tabela 8 – Parâmetros das isotermas linear, de Freundlich e de Langmuir I e II para a amostra 2 (mais argilosa)

Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
R ²	K _d	R ²	K _f	N	R ²	S _{máx}	b	R ²	S _{máx}	B
0,930	61,006	0,957	186,90	0,649	0,895	1666,67	0,109	0,930	1000	0,222

A partir dos parâmetros da Tabela 8, foram produzidas as isotermas da amostra 2 apresentadas na Figura 28, juntamente com os dados experimentais, permitindo comparação. Nota-se, portanto, que a isoterma de Freundlich foi a que melhor ajustou os dados experimentais, apresentando o valor de R² mais próximo de 1. Observa-se ainda que, assim como no caso da amostra 1, a isoterma linear também representa um bom ajuste, com R² de 0,930.

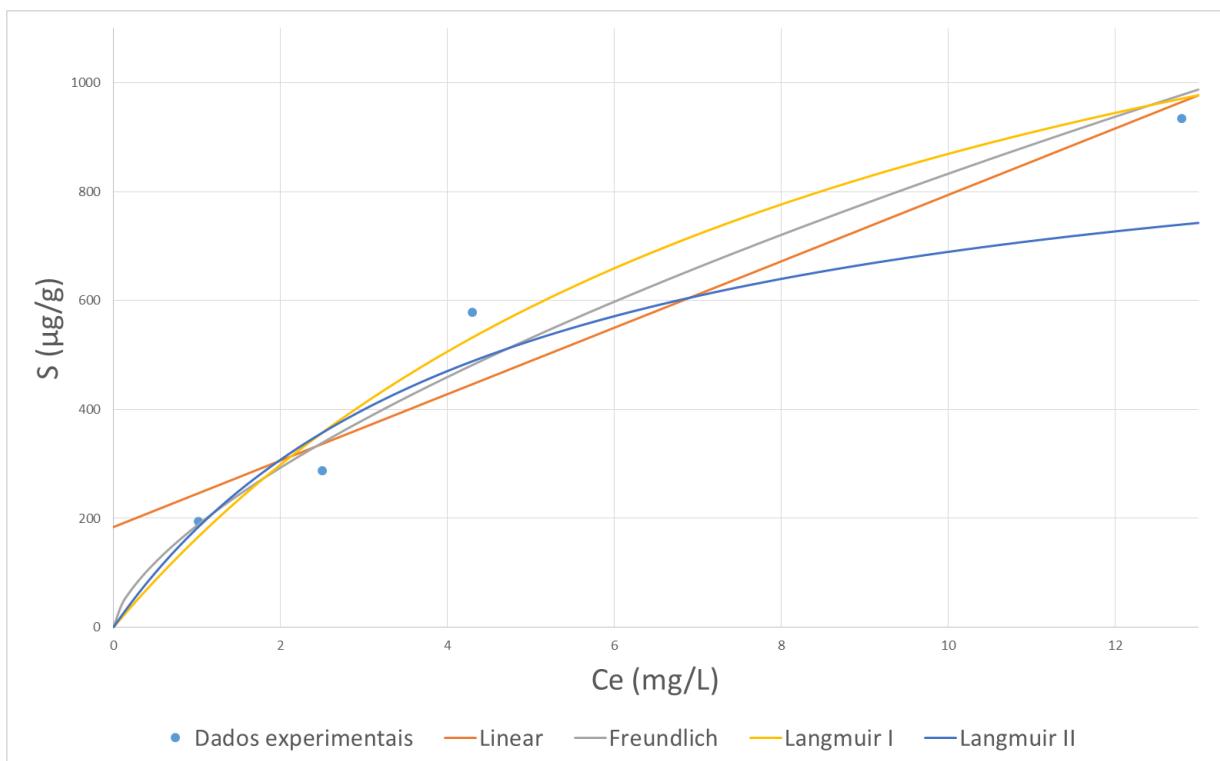


Figura 28 – Dados experimentais e isoterma linear, de Freundlich e de Langmuir II para a amostra 2 (mais argilosa)

Os resultados obtidos no tratamento matemático indicaram que as isotermas lineares são adequadas para representar o fenômeno da adsorção de Pb pelos dois solos analisados, uma vez que o R^2 de ambas é próximo de 1. Isso confirma a observação realizada por Fagundes e Zuquette (2009) de que essa isoterma representa melhor as concentrações mais baixas.

A isoterma de Langmuir II não foi adequada para o solo correspondente a amostra 1, pois o R^2 foi menor que 0,8244 (

Tabela 7). Já no caso da amostra 2, a isoterma de Langmuir II teve um melhor ajuste, sendo que o R^2 foi de 0,930 (Tabela 8). Ainda sobre a amostra 2, o pior ajuste foi obtido para a isoterma de Langmuir I, com R^2 de 0,895 (Tabela 9).

O melhor desempenho da amostra 1 (menos argilosa) frente à adsorção de Pb é explicitado também pelos maiores valores dos parâmetros $K_d = 155,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ da isoterma linear e $K_f = 295,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ da isoterma de Freundlich. Por outro lado, a amostra 1 apresentou menor valor do parâmetro $S_{\text{máx}}$ da isoterma de Langmuir, que representa a quantidade máxima de Pb adsorvida por unidade de massa de solo.

8. Conclusão

O solo da amostra 1 (menos argilosa) apresentou desempenho ligeiramente melhor quanto à adsorção de Pb do que o solo da amostra 2 (mais argilosa), sendo a capacidade de adsorção de ambos muito similares. Em média, quase 98% em massa do soluto foi adsorvido pelo solo no ensaio promovido com a amostra 1, valor muito semelhante à porcentagem média de Pb adsorvido pela amostra 2 de aproximadamente 96%.

Apesar de a amostra 2 possuir maior teor de finos (argila + silte), a amostra 1 apresentou maiores valores de CTC e superfície específica, provavelmente devido ao maior teor de matéria orgânica, o que pode ter contribuído para que este solo tenha adsorvido maiores massas de Pb por massa de solo durante os ensaios.

Apesar disso, ambos os solos apresentaram valores reduzidos de CTC, inferiores ao valor de 10 meq/100g recomendado por Rowe et al (1995) para o uso desse material na construção de barreiras selantes. Além disso, em ambos casos, o parâmetro N da isoterma de Freundlich foi menor do que 1,0, o que indica, segundo Fagundes & Zuquette (2009), que a sorção é desfavorável. Os valores de pH das amostras também podem ser considerados como um fator desfavorável à adsorção de Pb, uma vez que são baixos e foram ainda mais reduzidos quando em contato com a solução de contaminantes.

Ainda em relação às isotermas, os modelos de Langmuir foram os que pior se ajustaram aos dados experimentais para as ambas as amostras. No caso da amostra 1, a isoterma linear se mostrou mais adequada, o que significa que, mesmo

para concentrações iniciais da ordem de 200 mg/L, o solo da amostra 1 ainda não chegou ao seu limite de adsorção de Pb. A isoterma que melhor se ajustou aos dados da amostra 2, por sua vez, foi o modelo de Freundlich.

Referências Bibliográficas

ALONSO, T. P. **Condutividade hidráulica de solos compactados em ensaios de permeâmetro de parede flexível**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6502**: Rochas e Solos – Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12553**: Geossintéticos – Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2010.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA TIETÊ-JACARÉ – CBH-TJ. **Relatório de situação dos recursos hídricos 2014**: ano base 2013. Araraquara: CBH-TJ, 2014.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 3, set. 2009.

GHASSEMI, A. (ed.). **Handbook of pollution control and waste minimization**. Las Cruces: Marcel Dekker Inc., 2001.

GOOGLE. **Google Earth**, versão 7.1.5.1557. Estados Unidos: Google Inc., 2015.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Subsídios ao Plano de Desenvolvimento e Proteção Ambiental da Área de Afloramento do Sistema Aquífero Guarani no Estado de São Paulo**. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: CPLA – Coordenadoria de Planejamento Ambiental, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 15 jul. 2015.

INSTITUTO FLORESTAL. **Sistema de Informações Florestais do Estado de São Paulo**: Cobertura Vegetal Nativa no Estado de São Paulo 2009. São Paulo: Instituto Florestal, 2009. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/sifesp/>>. Acesso em: 16 jul. 2015.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Relatório nº 40.674** - Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré. São Paulo: IPT, 1998.

LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular.** 254 p. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MARQUES, J. P. **Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante.** 2014. 73 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

NADAI, G. **Caracterização de solo tropical tratado com efluente de fossa séptica biodigestora.** 2012. 108 p. Trabalho de Graduação (Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities.** London: E & FN Spon, 1995.

ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R.A. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals.** Champaign: Environmental Protection Agency – EPA, 1992.

SALOMONS, W. Environmental Impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, Geesthacht: Elsevier Science, v. 52, p. 5-23, 1995.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2 ed. Vol. 1. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1989.

SHARMA, H. D.; LEWIS, S. P. **Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

SILVA, B. de C. M. **Estudo da adsorção de chumbo (Pb) por ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados: município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira – SP).** 2013. 210 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Environmental Health criteria 165: Inorganic Lead.** Geneva: International Program for Chemical Safety - IPCS, 1995.

WHO. **Fact Sheet Nº 379:** Lead poisoning and health. Geneva: WHO, 2015. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>>. Acesso em: 5 nov. 2015.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. **Natural Attenuation of Contaminants in Soils.** Boca Raton: CRC Press, 2004.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA, E.M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP). **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 61, n. 2, 2008.