

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA**

BIANCA DE CARVALHO MUNHOZ SILVA

**Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaio de
Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados:
Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira - SP)**

São Carlos
2013

BIANCA DE CARVALHO MUNHOZ SILVA

Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaios de Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira - SP)

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia.

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

São Carlos
2013

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.

D586e de Carvalho Munhoz Silva, Bianca
Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaio de
Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados:
Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira - SP) /
Bianca de Carvalho Munhoz Silva; orientadora Valéria
Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
e Área de Concentração em Geotecnia -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2013.

1. Materiais Inconsolidados. 2. Chumbo. 3.
Adsorção. 4. Ensaio de Equilíbrio em Lote. 5.
Isotermas de Sorção. 6. Vale do Ribeira. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **BIANCA DE CARVALHO MUNHOZ SILVA**.

Título da dissertação: "Estudo da adsorção de chumbo (Pb) por ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados: município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira – SP)".

Data da defesa: 25/10/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profª. Drª. **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues** (Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Titular **Osni José Pejon**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado.

Profª. Drª. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

Eny Maria Vieira
Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Titular **Osni José Pejon**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, especialmente meus pais, Leonor e Roberto, e meus irmãos, Bruna e Gabriel, pelo amor, incentivo e por entenderem minha ausência em tantos momentos especiais.

Ao Thiago Passos, pela compreensão e paciência incondicionais, suporte e encorajamento.

Aos meus tios, Maurice e Paulo, meus primos-irmãos, Marcela, Matheus e Lucas, e a Tucha e Joaquim Passos, por me receberem em suas casas e por seu carinho.

Aos amigos, Breno Rocha, Felipe Loch, Gian Franco Napa, Liz Abreu e Vanessa Godoy, por todo auxílio e companhia.

Ao Arsenio Negro, Bárbara Chiodeto, Vinícius Wedekin, Vivian Sanches e demais equipe da Bureau de Projetos e Consultoria Ltda, por permitirem, compreenderem e apoiarem minha dedicação ao estudo.

Ao Professor Doutor Edmundo Rogério Esquivel pelo aprendizado e por acreditar em meu potencial.

Ao Professor Titular Joel Barbujani Sígolo por acompanhar, auxiliar e acrescentar às visitas de campo.

Aos técnicos do Departamento de Geotecnia da EESC, Sr. Antônio, José Luiz e Oscar, por me ensinarem e supervisionarem.

Ao Júlio Trofino do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC, pela realização das análises por Absorção Atômica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior (CAPES), pelo auxílio fornecido através do pagamento da bolsa de estudos.

Finalmente, a minha orientadora Professora Doutora Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por confiar em minha capacidade, ajudar ativamente em minha pesquisa e permitir que eu aprendesse na prática.

RESUMO

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

O conhecido histórico de contaminação por passivos da mineração de galena (PbS) da região do Vale do Ribeira (SP) faz com que seja de grande importância o estudo da adsorção de Pb com a finalidade de determinar a capacidade de sorção de materiais inconsolidados do município de Eldorado Paulista (SP) para serem empregados como barreira selante na contenção da lixiviação de metais por resíduos de mineração (com destaque para o Pb). O objetivo do presente trabalho foi avaliar a adsorção de Pb por meio de ensaios de equilíbrio em lote. Para realizar tal objetivo, foram coletadas 4 amostras de materiais inconsolidados (3 transportados e 1 residual) no município de Eldorado Paulista, anteriormente caracterizadas. Foram realizados ensaios de caracterização dos materiais (MO, Δ pH, compactação e permeabilidade) visando determinar as principais características que influenciam na retenção de metais, assim como ensaios de equilíbrio em lote para avaliar a capacidade de adsorção de Pb. O ensaio BET foi realizado com amostras triplicatas dos 4 solos, empregando concentrações iniciais de Pb aproximadas de 30, 60, 90 e 120 mg L⁻¹, massa de solo de 20 g, tempo de contato de 24 horas e razão massa/solução de 1/5. Com os resultados obtidos foram confeccionadas isotermas de sorção segundo os modelos Linear, de Freundlich e Langmuir I e II. Os resultados indicaram que os materiais inconsolidados transportados T2 e T3 são os mais adequados para o emprego em barreira selante para contenção de Pb, sendo suas capacidades de adsorção influenciadas, principalmente, pelo teor de óxidos de ferro e fração argila. As melhores sorções foram obtidas para os solos T2 e T3 para concentrações iniciais aproximadas entre 30 e 120 mg L⁻¹. Desta forma, conclui-se que o ensaio BET foi adequado para determinação da adsorção por metais.

Palavras-chave: Materiais Inconsolidados, Chumbo, Adsorção, Ensaios de Equilíbrio em Lote, Isotermas de Sorção, Vale do Ribeira

ABSTRACT

SILVA, B. de C. M. 2013. **Lead (Pb) adsorption study by Batch Equilibrium Tests with unconsolidated material: Eldorado Paulista city (Ribeira Valley – SP)**. 210 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The known history of contamination by galena (PbS) mining liabilities from Ribeira Valley region (SP) provides importance to the Pb adsorption study in order to determine the sorption by unconsolidated materials from Eldorado Paulista city (SP) to be employed as liners to contain metals leaching derived from mining (with emphasis on Pb). The objective of the current work was assess the Pb adsorption by Batch Equilibrium Tests. To accomplish this objective, 4 unconsolidated materials samples were collected in Eldorado Paulista, previously characterized. Characterization tests were performed (MO, Δ pH, compaction and permeability) to determine the main characteristics that influence the retention of metals, and Batch Equilibrium Tests to assess soils capacities of Pb adsorption. BET was performed with triplicate samples of the 4 materials, applying initial Pb concentrations around 30, 60, 90 and 120 mg L⁻¹, mass of soil about 20 g, mass/solution rate of 1/5 and 24 hours of contact time. the results provide sorption isotherms modeled by Linear, Freundlich and Langmuir I and II equations. The results indicated that unconsolidated materials T2 and T3 are the best suited for use in liners to retain Pb, and their sorption capacities are mainly influenced by iron oxides content and clay content. Best sorption were obtained to soils T2 and T3 with initial concentrations about 30 to 120 mg L⁻¹. Thus, it is concluded that BET is appropriated to determine metals adsorption.

Keywords: Unconsolidated Materials, Lead, Adsorption, Batch Equilibrium Test, Sorption Isotherms, Ribeira Valley

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1** Velocidade média com que um fluido passa pelos poros de um meio segundo a advecção.
- Equação 2** Velocidade de descarga de um fluido segundo a Lei de Darcy.
- Equação 3** Dependência entre a advecção e o gradiente hidráulico.
- Equação 4** Quantidade de metal sorvido por grama de solo.
- Equação 5** Limitação da adsorção segundo o modelo Linear.
- Equação 6** Limitação da adsorção segundo o modelo de Freundlich.
- Equação 7** Linearização da isoterma de sorção segundo modelo de Freundlich.
- Equação 8** Limitação da adsorção segundo modelo Langmuir.
- Equação 9** Linearização da isoterma de sorção segundo modelo Langmuir I.
- Equação 10** Linearização da isoterma de sorção segundo modelo Langmuir II.
- Equação 11** Lei de Darcy para escoamento linear.
- Equação 12** Relação entre a taxa de fluxo por área e gradiente hidráulico (força motriz) segundo Lei de Darcy.
- Equação 13** Dependência do coeficiente de permeabilidade e as condições dos meios poroso e fluido segundo Sharma e Lewis.
- Equação 14** Dependência do coeficiente de permeabilidade e as condições dos meios poroso e fluido segundo Kozeny-Carman.
- Equação 15** Quantidade sorvida.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1** Localização da região do Vale do Ribeira (SP).
- Figura 4.2** Mapa de relevo da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.
- Figura 4.3** Litologia da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.
- Figura 4.4** Mapa de minas e prospectos da região do Vale do Ribeira.
- Figura 4.5** Mapa pedológico do Vale Ribeira de Iguape e Litoral Sul.
- Figura 4.6** Classificação de Köppen no Estado de São Paulo com região do Vale do Ribeira destacada.
- Figura 5.1** Tipos de contaminação resultantes da extração de metal em larga escala.
- Figura 5.2** Figura 6.1 – Especificação geoquímica de metais potencialmente tóxicos (todos esses processos são propensos a reações concomitantes com outros cátions, inclusive H^+).
- Figura 5.3** Mecanismos de migração de contaminantes pelo solo.
- Figura 5.4** Efeito do Eh (a) e pH (b) na solubilidade de metais potencialmente tóxicos.
- Figura 5.5** Categorias e subgrupos de isotermas de sorção.
- Figura 5.6** Tendências da solubilidade de metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e Eh (na ausência de matéria orgânica dissolvida ou sólida).
- Figura 5.7** Comportamento de adsorção e precipitação típico de cátions e ânions de metais potencialmente tóxicos como função do pH.
- Figura 5.8** Concentração ($meq.L^{-1}$) x pH: efeito do pH na precipitação de metais Pb, Cu e Zn.
- Figura 5.9** Diagrama solubilidade-precipitação x pH para complexos metal-hidróxido.
- Figura 5.10** Repositório de resíduos.
- Figura 5.11** Ciclo da argila.

- Figura 5.12** Esquema representativo da dupla camada difusa e distribuição de cátions adjacentes à superfície da partícula.
- Figura 5.13** Diagrama de fases do solo.
- Figura 5.14** Relação entre condutividade hidráulica, compactação e arranjo das partículas de solo.
- Figura 6.1** Locais onde foram realizadas as coletas dos materiais inconsolidados.
- Figura 6.2** Coleta da amostra deformada.
- Figura 6.3** Coleta da amostra indeformada (coluna de PVC).
- Figura 6.4** Coleta da amostra indeformada (bloco).
- Figura 6.5** Amostras indeformadas armazenadas na câmara úmida.
- Figura 6.6** Ensaio de determinação do teor de matéria orgânica em execução.
- Figura 6.7** Dispensor rotativo empregado na suspensão das amostras (solo/solução) para obtenção do pH (H₂O e KCl)..
- Figura 6.8** pHmetro Digimed DH 21.
- Figura 6.9** Etapas de execução do ensaio de Δ pH.
- Figura 6.10** Equipamento Compactador Automático de Solos 24-9090
- Figura 6.11** Ensaio de compactação Proctor Normal em execução.
- Figura 6.12** Selamento do caminho preferencial entre a amostra indeformada e a parede do cilindro.
- Figura 6.13** Cápsula de PVC com pedra porosa onde é colocado cilindro contendo solo.
- Figura 6.14** Cilindro contendo solo encaixado na cápsula.
- Figura 6.15** Cápsula preenchida com areia grossa.
- Figura 6.16** Ensaio de permeabilidade.
- Figura 6.17** Sal de Cloreto de Chumbo II empregado nos ensaios de equilíbrio em lote.
- Figura 6.18** Preparação da solução-mãe usada nos ensaios de equilíbrio em lote.
- Figura 6.19** Mesa agitadora empregada no ensaio de equilíbrio em lote para agitação dos extratos solo/solução.
- Figura 6.20** Centrífuga usada na separação das fases (ensaio de equilíbrio)

em lote).

- Figura 6.21** Filtragem do extrato de solo com solução PbCl_2 .
- Figura 6.22** pHmetro Micronal B376 com eletrodo de anel de platina empregado na determinação do Eh.
- Figura 6.23** Condutivímetro Analyser 650 usado na obtenção da condutividade elétrica.
- Figura 6.24** Preparação das amostras (ensaio de equilíbrio em lote).
- Figura 6.25** Execução dos ensaios de equilíbrio em lote.
- Figura 6.26** Vários tipos de isotermas de sorção.
- Figura 8.1** Curva de compactação obtida para o solo T1.
- Figura 8.2** Curva de compactação obtida para o solo T2.
- Figura 8.3** Curva de compactação obtida para o solo T3.
- Figura 8.4** Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .
- Figura 8.5** Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .
- Figura 8.6** Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .
- Figura 8.7** Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L^{-1} .
- Figura 8.8** Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L^{-1} .
- Figura 8.9** Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L^{-1} .
- Figura 8.10** Isoterma de sorção do material transportado T3 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .
- Figura 8.11** Isoterma de sorção do material transportado T3 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .
- Figura 8.12** Isoterma de sorção do material transportado T3 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L^{-1} .
- Figura 8.13** Isoterma de sorção do material transportado T3 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de

concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

- Figura 8.14** Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo T1.
- Figura 8.15** Parâmetro Eh para as réplicas compostas pelo solo T1.
- Figura 8.16** Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo T1.
- Figura 8.17** Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo T2.
- Figura 8.18** Parâmetro Eh para as réplicas compostas pelo solo T2.
- Figura 8.19** Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo T2.
- Figura 8.20** Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo T3.
- Figura 8.21** Parâmetro Eh para as réplicas compostas pelo solo T3.
- Figura 8.22** Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo T3.
- Figura 8.23** Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo R.
- Figura 8.24** Parâmetro Eh para as réplicas compostas pelo solo R.
- Figura 8.25** Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo R.
- Figura 8.26** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Linear.
- Figura 8.27** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação de Freundlich.
- Figura 8.28** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo de Freundlich.
- Figura 8.29** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Langmuir I.
- Figura 8.30** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo Langmuir I.
- Figura 8.31** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Langmuir II.
- Figura 8.32** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo Langmuir II.
- Figura 8.33** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada pelo modelo Linear.
- Figura 8.34** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Freundlich.
- Figura 8.35** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo de Freundlich.

- Figura 8.36** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Langmuir I.
- Figura 8.37** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo Langmuir I.
- Figura 8.38** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Langmuir II.
- Figura 8.39** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo Langmuir II.
- Figura 8.40** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada pelo modelo Linear.
- Figura 8.41** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Freundlich.
- Figura 8.42** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo de Freundlich.
- Figura 8.43** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Langmuir I.
- Figura 8.44** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo Langmuir I.
- Figura 8.45** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Langmuir II.
- Figura 8.46** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo Langmuir II.
- Figura 8.47** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada pelo modelo Linear.
- Figura 8.48** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Freundlich.
- Figura 8.49** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo de Freundlich.
- Figura 8.50** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Langmuir I.
- Figura 8.51** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo Langmuir I.
- Figura 8.52** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Langmuir II.
- Figura 8.53** Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo Langmuir II.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1** Províncias e zonas geomorfológicas e as principais formas de relevo.
- Tabela 4.2** Formas de relevo e suas principais características.
- Tabela 5.1** Fluxos diretos e acoplados gerados por diferentes gradientes.
- Tabela 5.2** Aplicações das argilas para o controle de contaminação/poluição e proteção do meio ambiente.
- Tabela 5.3** Características físicas e químicas importantes dos argilominerais.
- Tabela 5.4** Relações de massa e volume do solo.
- Tabela 7.1** Resultados da caracterização físico-química dos solos T1, T2 e T3.
- Tabela 7.2** Elementos detectados nos solos T1, T2 e T3 por FRX.
- Tabela 7.3** Porcentagem média dos elementos constituintes dos solos T1, T2 e T3.
- Tabela 7.4** Quantidades sorvidas obtidas para os solos T1, T2 e T3.
- Tabela 7.5** Parâmetros de sorção obtidos por modelos matemáticos para os solos T1, T2 e T3.
- Tabela 7.6** Resultados da caracterização físico-química do material residual R.
- Tabela 7.7** Parâmetros de sorção obtidos pelo emprego das isotermas de Freundlich e Langmuir I e II por Marques (2013) para o solo residual R.
- Tabela 8.1** Teor de matéria orgânica dos solos T1, T2, T3 e R.
- Tabela 8.2** Resultados obtidos nos ensaios de determinação de \square pH com os materiais inconsolidados (transportados e residuais).
- Tabela 8.3** Ensaios de compactação realizados com os materiais inconsolidados T1, T2 e T3, coletados na região do Vale do Ribeira.
- Tabela 8.4** Resultados de quantidade sorvida obtidos nos ensaios de determinação da RSS para os materiais inconsolidados (T1, T2, T3 e R).
- Tabela 8.5** Concentrações iniciais e de equilíbrio, parâmetros químicos obtidos e porcentagem de massa sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T3 com intervalo de

concentração inicial teórica de 20 a 100 mg.L⁻¹.

- Tabela 8.6** Concentrações iniciais e de equilíbrio, parâmetros químicos obtidos e porcentagem de massa sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T3 com intervalo de concentração inicial teórica de 50 a 300 mg.L⁻¹.
- Tabela 8.7** Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação do solo transportado T3 para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹.
- Tabela 8.8** Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação do solo transportado T3 para o intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹.
- Tabela 8.9** Concentrações das soluções-mãe.
- Tabela 8.10** Concentrações das soluções empregadas no ensaios BET obtidas a partir das soluções-mãe.
- Tabela 8.11** Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidados transportado T1.
- Tabela 8.12** Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidados transportado T2.
- Tabela 8.13** Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidados transportado T3.
- Tabela 8.14** Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidados transportado R.
- Tabela 8.15** Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as réplicas do solo T1 e valores médios.
- Tabela 8.16** Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as réplicas do solo T2 e valores médios.
- Tabela 8.17** Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as réplicas do solo T3 e valores médios.
- Tabela 8.18** Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as réplicas do solo R e valores médios.
- Tabela 8.19** Parâmetros estimados através das isotermas de sorção para as amostras T1, T2, T3 e R.
- Tabela 8.20** Matriz de correlação das características físico-químicas dos solos T1, T2, T3 e R e a quantidade de metal adsorvido máxima.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área
A	Quantidade sorvida
Acb	Atividade da fração argila
As	Índice de atividade de Skempton
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
b	<i>Capacidade máxima de adsorção</i>
BET	Ensaio de equilíbrio em lote (<i>Batch equilibrium test</i>)
CBH-RB	Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul
CDC	U.S. Center of Disease Control
C_{eq}	Concentração do metal na solução no equilíbrio
CE	Condutividade elétrica
CH	Argila altamente plástica (Clay; Hgh)
C_o	Concentração inicial da solução
C_t	Concentração inicial teórica da solução
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratometria de Raios-X
e	Índice de vazios
Eh	Potencial de oxirredução
EPA	Environmental Protection Agency

Fd	Fator de diluição
FRX	Fluorescência de Raios-X
GC	Grau de compactação
h	Perda de carga
i	Gradiente hidráulico
IP	Índice de plasticidade
k	Condutividade hidráulica
k_o	Formato do poro
K	Permeabilidade intrínseca
K_d	Coeficiente de distribuição do modelo Linear
K_F	Coeficiente de adsorção de Freundlich
L	Distância
M	Massa de solo
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura com energy dispersive spectroscopy
M_s	Massa dos sólidos
M_t	Massa total
M_w	Massa de água
n	Porosidade do meio
N	Coeficiente exponencial de Freundlich
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Taxa de fluxo

Q	Descarga do fluido
R²	Coeficiente de determinação
S	Quantidade de metal adsorvido
SE	Superfície específica
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
S_m	Quantidade máxima sorvida no modelo de Langmuir
S_o	Área específica da partícula de solo
Sr	Grau de saturação
SUCS	Sistema Unificado de Classificação dos Solos
T	Tortuosidade do caminho do fluido
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e a Cultura
v	Velocidade de descarga do fluido
v_s	Velocidade média com que um fluido passa pelos poros de um meio
V	Volume de solução
V_a	Volume de ar
V_b	Valor de azul de metileno
V_s	Volume de sólidos
V_t	Volume total
V_v	Volume de vazios
V_w	Volume de água
w	Teor de umidade

w_{ot}	Umidade ótima
W_s	Peso dos sólidos
W_t	Peso total
W_w	Peso da água
ρ_d	Massa específica seca
$\rho_{dmáx}$	Massa específica seca máxima
ρ_s	Massa específica dos sólidos
ρ_{sat}	Massa específica saturada
ρ_{sub}	Massa específica submersa
ρ_t	Massa específica total
γ	Peso específico
μ	Viscosidade do fluido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. JUSTIFICATIVA.....	26
3. OBJETIVOS.....	27
3.1 Objetivos Específicos.....	27
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	28
4.1. Localização e Características da Área	28
4.2. Geomorfologia e Geologia.....	30
4.3. Pedologia.....	40
4.4. Clima.....	45
4.5. Histórico da Mineração.....	46
4.6. Contaminação por Chumbo	48
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	50
5.1 Resíduos e Contaminação.....	50
5.2 Contaminantes no Solo.....	52
5.3 Transporte de Contaminantes	55
5.3.1 Advecção.....	57
5.3.2 Dispersão Hidrodinâmica.....	58
5.3.3 Reações Químicas.....	59
5.3.4 Adsorção.....	65
5.4 Chumbo.....	70
5.5 Barreiras Selantes.....	76
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	93
6.1 Coleta de Materiais Inconsolidados.....	93
6.2 Caracterização dos Materiais Inconsolidados	96

6.2.1	Matéria Orgânica	96
6.2.2	Δ pH.....	97
6.2.3	Compactação.....	99
6.2.4	Ensaio de Permeabilidade	101
6.3	Capacidade de Adsorção – Ensaio Preliminares	104
6.3.1	Determinação da Razão Solo/Solução	108
6.3.2	Determinação da Concentração de Chumbo.....	109
6.3.3	Determinação da Massa de Solo.....	110
6.4	Ensaio de Equilíbrio em Lote.....	110
6.4.1	Isotermas.....	112
7.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INCONSOLIDADOS DE ELDORADO PAULISTA – REVISÃO DE TRABALHOS ANTERIORES.....	115
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	122
8.1	Caracterização dos Materiais Inconsolidados	122
8.1.1	Matéria orgânica	122
8.1.2	Δ pH.....	123
8.1.3	Compactação.....	124
8.1.4	Ensaio de Permeabilidade	126
8.2	Capacidade de Adsorção – Ensaio Preliminares	127
8.2.1	Determinação da Razão Solo/Solução	127
8.2.2	Determinação da Concentração Inicial das Soluções.....	128
8.2.3	Determinação da Massa de Solo.....	140
8.2.4	Tempo de Contato.....	141
8.3	Ensaio de Equilíbrio em Lote.....	142
9.	CONCLUSÕES	179
10.	RECOMENDAÇÕES	181
	REFERÊNCIAS.....	182
	APÊNDICE A.....	193

1. INTRODUÇÃO

A produção de resíduos é inerente às atividades humanas. Entende-se por resíduo os materiais que são descartados ou rejeitados em função de atividades industriais, comerciais, domésticas, dentre outras, ou, ainda, como produto secundário que não possui valor econômico (BOSCOV, 2008).

A mineração contribui significativamente para o desenvolvimento econômico do Brasil e também para a geração de resíduos no país. A região do Vale do Ribeira, localizada entre os estados de São Paulo e Paraná, ganhou destaque nacional em virtude de seu vasto e elevado potencial mineral, abrangendo minerais ferrosos, preciosos, metálicos não ferrosos, dentre outros. Seu histórico de mineração foi impulsionado pela descoberta do ouro na região, por volta de 1635, e se estende até os dias de hoje, com extração de areia do leito do rio Ribeira de Iguape (SÁNCHEZ, 2002).

O processo de mineração é composto por um conjunto de atividades que vão da exploração da jazida ao beneficiamento do minério. Da lavra, o minério segue para seu tratamento, deixando para trás os materiais retirados das jazidas juntamente com o minério, mas que não possuem valor econômico relevante, denominados estéreis. O beneficiamento consiste na purificação do minério de interesse, removendo os minerais a ele associados, ou seja, os rejeitos, que são geralmente compostos por fragmentos de rocha, água e outras substâncias adicionadas durante o processo (BOSCOV, 2008). Portanto, estéril e rejeito compõem os principais resíduos provenientes da atividade de mineração.

Testa (1997) explica que o perigo que estes resíduos representam ao meio ambiente depende de vários fatores, como a natureza e extensão da mineração, a composição química destes materiais, as condições climáticas e a capacidade de retenção do solo local. Ghassemi (2001) afirma que as minas são importantes pontos de emissão de metais potencialmente tóxicos ao solo, águas superficiais e subsuperficiais.

Neste contexto, o solo e águas superficiais da região do Vale do Ribeira, principalmente nas proximidades de Adrianópolis (PR), foram intensamente contaminados por metais potencialmente tóxicos provenientes dos resíduos de mineração dispostos diretamente no solo e lançados (por aproximadamente 40 anos) no rio Ribeira de Iguape.

Por quase 50 anos extraiu-se minério rico em chumbo (Pb), prata (Ag) e zinco (Zn) na região do Vale do Ribeira. Embora esta atividade tenha cessado na década de 90, ainda é possível encontrar na área resíduos oriundos do beneficiamento e fundição destes minérios dispostos inadequadamente. A região foi amplamente afetada pelo passivo deixado. Andrade et al. (2009) relatam concentrações elevadas de Pb em amostras de solo coletadas no município de Adrianópolis (PR), onde foram desenvolvidas atividades de mineração e metalurgia envolvendo este metal.

No passado, não se atentava para a disposição adequada dos resíduos ou para o perigo que estes representavam. A partir da Revolução Industrial, a produção de bens de consumo sofreu um aumento acelerado, gerando uma quantidade ainda maior de materiais descartados pela atividade humana. Sharma e Lewis (1994) esclarecem que, desde a década de 70, todas as atividades na área de resíduos passaram a ser de interesse das autoridades.

Especialmente após a década de 90, a tecnologia passou a exercer papel fundamental para um mundo em que os países detentores do conhecimento exerciam amplo domínio sobre os menos desenvolvidos. A preocupação das autoridades quanto a questões ambientais se fez, então, mais presente, principalmente nas últimas duas décadas, o que resultou em diversas normas federais e estaduais, inclusive a respeito da disposição de resíduos. Segundo Sharma e Lewis (1994), o objetivo primário destas regulamentações é proteger a saúde humana e o meio ambiente. Para alcançá-lo, faz-se necessária a remediação dos locais de disposição de resíduos já existentes e seus arredores. Para novos locais de disposição, a localização, projeto, construção, operação, monitoramento e fechamento passaram a possuir condições de execução específicas.

Desta forma, as barreiras de baixa permeabilidade (também conhecidas como barreiras selantes ou *liners*) são comumente empregadas na impermeabilização da base na disposição de resíduos. Christensen et al. (1994) explicam que a função primária da barreira é restringir a fuga do líquido lixiviado, principalmente, em virtude de sua baixa condutividade hidráulica.

Na construção destas barreiras podem ser utilizados diferentes materiais, tanto naturais quanto sintéticos, que podem ser empregados separadamente ou em conjunto. Os materiais mais comumente usados são argila e geossintéticos.

As argilas possuem duas características principais quanto ao emprego em barreiras selantes: adsorção e capacidade de troca iônica. Velde (1992) esclarece que estas características se devem ao tamanho diminuto das partículas de argila e a sua cristalografia. As argilas são minerais que apresentam partículas eletroquimicamente ativas (Sharma e Lewis, 1994).

Estudos de caracterização geológica e geotécnica foram realizados com os materiais inconsolidados transportados (RODRÍGUEZ, 2013) e residual (MARQUES, 2013) da região do Vale do Ribeira (município de Eldorado Paulista – SP), onde foi possível verificar que os mesmos apresentam características, com destaque aos solos transportados, apropriadas para serem empregados como barreiras selantes na disposição de resíduos de mineração.

Além das características geológicas e geotécnicas, no caso de resíduos de mineração, é fundamental determinar a capacidade de adsorção pelos solos dos metais potencialmente tóxicos provenientes de tais resíduos. Neste contexto, na presente pesquisa, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (*Batch Equilibrium Tests*) com materiais inconsolidados (transportados e residuais), anteriormente caracterizados por Rodríguez (2013) e Marques (2013), visando avaliar a capacidade de adsorção de chumbo (Pb).

2. JUSTIFICATIVA

A região do Vale do Ribeira foi alvo de diversos estudos em virtude de sua reconhecida contaminação por metais potencialmente tóxicos decorrente de atividades minerárias e metalúrgicas ali desenvolvidas. Por cerca de 40 anos, rejeitos do beneficiamento do minério e escória de fundição enriquecidos em Pb foram lançados no rio Ribeira de Iguape, além de terem sido dispostos nas proximidades da antiga usina Plumbum (município de Adrianópolis – PR) de forma inadequada, sem qualquer providência para impedir o aporte do metal para o solo e sistemas fluviais. Desta forma, diversos estudos apresentaram para a área elevadas concentrações de Pb no solo e sistema fluvial, tanto durante o período de mineração quanto nos dias atuais (CETESB, 1986; EYSINK et al., 1988; MORAES, 1997; CUNHA, 2003; FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; KRUMMER, 2008; RÚBIO, 2008; GUIMARÃES, 2012; RODRIGUES et al., 2012). Pesquisas realizadas nos resíduos de mineração provenientes da região do Vale do Ribeira indicaram que tais resíduos são classificados como Classe I – perigoso de acordo com a norma técnica NBR 10.004 da ABNT (FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; SAMPAIO, 2011; JARDIM, 2013). Estes estudos indicam ainda que o Pb, metal potencialmente tóxico com propriedades carcinogênicas e teratogênicas, está disponível para a biota, portanto fato bastante preocupante. Nesse contexto, é extremamente importante desenvolver estudos buscando soluções para o problema da contaminação do Vale do Ribeira. Rodríguez (2013) e Marques (2013) caracterizaram os solos coletados no município de Eldorado Paulista (SP), região do Vale do Ribeira, visando o emprego dos mesmos em barreiras selantes. Entretanto, nenhum estudo foi desenvolvido com estes materiais inconsolidados no sentido de determinar de forma detalhada a capacidade de adsorção de Pb (metal considerado mais tóxico no resíduo de mineração do Vale do Ribeira), justificando assim a presente pesquisa.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal foi avaliar a adsorção de Pb por meio de ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados (transportados e residuais) coletados na região do Vale do Ribeira (município de Eldorado Paulista – SP), a fim de verificar se os mesmos apresentam características favoráveis quanto a este parâmetro para serem empregados como barreiras selantes na disposição de resíduos de mineração enriquecidos por tal metal potencialmente tóxico.

3.1 Objetivos Específicos

De acordo com o objetivo central da pesquisa, podem ser citados como objetivos específicos:

- Determinar as características dos materiais inconsolidados (transportados e residuais) que favorecem a retenção de contaminantes;
- Obter parâmetros mais adequados para serem empregados nos ensaios de equilíbrio em lote, a partir da caracterização preliminar da adsorção para os diferentes materiais inconsolidados analisados;
- Obter parâmetros relativos à adsorção de Pb pelos distintos materiais inconsolidados investigados (transportados e residuais), visando determinar o solo mais adequado para ser empregado como barreira selante.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. Localização e Características da Área

O Vale do Ribeira situa-se na parte sudoeste do Estado de São Paulo, onde abrange cerca de 17.115 km², e nordeste do Estado do Paraná, com aproximadamente 11.191 km², mais especificamente na longitude -47,8509521484374 e latitude -24,532881808926888 (EDUCAMAISAÇÃO, 2009). A área, que totaliza 28.306 km², inclui 70 municípios, dos quais 40 pertencem ao estado paulista e 30 ao estado paranaense, abrigando cerca de 443.325 habitantes (O VALE DO RIBEIRA, 2013).

A região recebeu esse nome principalmente em função do rio Ribeira de Iguape. Principal rio da região, o rio Ribeira de Iguape tem sua nascente no Paraná e percorre 470 km, desembocando em um complexo estuarino-lagunar no Oceano Atlântico. Atualmente, sua importância deve-se ao fato de ser o maior rio ainda vivo no estado paulista (CUNHA, 2010).

A região do Vale do Ribeira possui grande importância nacional devido, principalmente, a sua disponibilidade hídrica. Em 1991, a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) intitolou a região do Vale do Ribeira como patrimônio socioambiental e cultural da humanidade. Sabidamente, a bacia hidrográfica do rio Ribeira do Iguape e Litoral Sul possui a disponibilidade hídrica mais elevada do Estado de São Paulo.

Segundo o Relatório do Comitê da Bacia Hidrográfica do Vale do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (CBH-RB, 2011), esta é a única bacia do estado em que a relação disponibilidade hídrica *versus* demanda é extremamente positiva, da ordem de 4,14%, possuindo lugar de destaque no que diz respeito à qualidade e quantidade de água. O Comitê registrou, em 2010, uma disponibilidade *per capita* média de 45.429,47 m³/hab.ano em relação à população total. Porém, é válido ressaltar que, apesar de valores de disponibilidade hídrica muito

elevados, existem carências locais, resultando, em índice de atendimento de água de 64,98%.

O Vale do Ribeira possui 68% das florestas do Estado de São Paulo, equivalente a 21% das florestas do país, distribuídas em áreas de proteção ambiental, parques e reservas com elevada biodiversidade dos ecossistemas da Mata Atlântica. Esse fato é atribuído à economia pouco desenvolvida da região, resultante das características desfavoráveis ao uso para agricultura, com destaque aos terrenos acidentados e à ausência de vias de comunicação. Essas características fizeram com que a região não fosse incluída no ciclo da cultura do café, motivo de desenvolvimento econômico das principais regiões de São Paulo. Mesmo com a implantação da rodovia federal BR-116, interligando a parte baixa do vale a cidades bem desenvolvidas da região, a maior parte do Vale do Ribeira permaneceu isolada dos polos econômicos locais, fazendo com que os indicadores econômicos e sociais se mantivessem abaixo da média estadual e muitas áreas permanecessem com baixo grau de alteração antrópica. Como consequência, o Vale do Ribeira detém hoje uma das mais extensas áreas contínuas de Mata Atlântica do país e unidades de conservação de grande importância da região Sudeste (SÁNCHEZ, 2002).

A **Figura 4.1** apresenta o mapa de localização da região do Vale do Ribeira.



Figura 4.1 – Localização da região do Vale do Ribeira (SP). Fonte: O Vale do Ribeira (2013).

O município de Eldorado Paulista, local onde foram coletados os materiais inconsolidados empregados nesta pesquisa, localiza-se nas coordenadas 24°31'12"S (latitude) e 48°06'29"W (longitude).

4.2. Geomorfologia e Geologia

A Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas (FUNDESPA) explica que, tradicionalmente, o relevo da bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul, onde se localiza o Vale do Ribeira, é dividido entre a Província Costeira e em pequenas porções do Planalto Atlântico (CBH-RB, 2011).

Segundo Almeida (1964 apud DALMAS, 2008), tal bacia encontra-se inserida em um relevo muito dissecado e movimentado. Alcança altitudes superiores a 1.000 m e apresenta áreas de alta declividade, remetendo, em termos geomorfológicos, à Província Costeira. Esta é limitada pelo Planalto Atlântico através dos divisores das Serras do Mar e de Paranapiacaba.

No Planalto Atlântico, especificamente entre as altitudes 600 e 1000 m, localizam-se pequenas porções de quatro zonas geomorfológicas: Planalto do Alto Turvo, Planalto de Guapiara, Planalto de Ibiuna e Planalto Paulistano (PONÇANO et al., 1981 apud MELO e PONÇANO, 1983).

Segundo Ponçano et al. (1981), *“o Planalto Atlântico caracteriza-se geomorfológicamente como uma região de terras altas, constituída predominantemente por rochas cristalinas pré-cambrianas e cambro-ordovicianas, cortadas por intrusivas básicas e alcalinas mesozoico-terciárias, e pelas coberturas das bacias sedimentares de São Paulo e Taubaté”*.

Já a Província Costeira, área de maior expressão na bacia, compreende grande heterogeneidade de formas de relevo, formando escarpas abruptas e festonadas na região serrana, desenvolvidas ao longo de anfiteatros sucessivos, separados por espigões. A região é composta por três diferentes zonas geomorfológicas: Baixadas Litorâneas, Morraria Costeira e Serrania Costeira (PONÇANO et al., 1981).

Almeida (1964) define a Província Costeira como “*a área do Estado (SP) drenada diretamente para o mar, constituindo o rebordo do Planalto Atlântico. É, em maior parte, uma região serrana contínua, que à beira mar cede lugar a uma sequência de planícies de variadas origens*”.

Uma extensa planície costeira é encontrada no Litoral Sul, onde costas retilíneas se desenvolvem, sendo que na região do Vale do Ribeira as escarpas serranas estão nitidamente distanciadas da orla (MELO e PONÇANO, 1983).

A **Tabela 4.1** apresenta as zonas geomorfológicas da bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul e as formas de relevo predominantes, enquanto a **Tabela 4.2** lista as principais características das formas de relevo e das unidades homogêneas encontradas na bacia.

De acordo com Ross (2002), o relevo da bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul apresenta macro-compartimentos geomorfológicos, correspondentes aos morros de superfície de cimeira regional, aos morros fortemente dissecados dos níveis intermediários da Serra do Mar, às terras da Depressão Tectônica do Baixo Ribeira e à planície costeira marinha e fluvial. O autor relata que a soma de processos tectônicos, mecânicos e químicos (efeito das águas) por milhões de anos definiu a geomorfologia atual da referida bacia.

Ross (2002) acrescenta que “*a gênese das formas desse relevo (Vale do Ribeira) sofreu influências da tectônica pré-Cambriana, nas fases do ciclo brasileiro, com dobramentos acompanhados de metamorfismos regionais e magmatismos subjacentes sintectônicos, complexidade de falhamentos e fraturas, fases de reativação tectônica meso-cenozoica, compartilhado com as atividades climáticas pretéritas e atuais, bem como as oceânicas*”.

Ross (2005 apud FEHIDRO e FUNDESPA, 20--) divide o relevo da região da bacia do Ribeira em sete diferentes unidades, organizadas sob duas expressivas morfoestruturas, controladas principalmente pela geologia.

A morfoestrutura da Faixa de Dobramentos do Atlântico está apoiada em rochas cristalinas antigas, dobradas e falhadas, resultando em relevo mais acidentado. Engloba as Unidades Morfoesculturais: Planalto e Serra de

Paranapiacaba, Serra do Mar e Morros Litorâneos, Planalto de Guapiara e Planalto do Alto Ribeira-Turvo (FEHIDRO e FUNDESPA, 20--).

Tabela 4.1 – Províncias e zonas geomorfológicas e as principais formas de relevo. Fonte: CBH-RB (2011).

Unidade Fisiográfica	Zonas	Subzonas	Formas Predominantes de Relevo
Planalto Atlântico	Planalto Paulistano Planalto de Ibiuna Planalto de Guapiara Planalto do Alto Turvo	Morraria de Embu	Planícies aluviais Morrotes baixos Mar de morros Morros paralelos Morros com serras restritas Serras alongadas
Província Costeira	Serrania Costeira	Serra de Paranapiacaba Serra de Itatins Serra do Mar Serrania do Ribeira Planaltos Interiores	Planícies aluviais (pequenas e restritas) Morros com serras restritas Serras alongadas Montanhas com vales profundos Morros em áreas de sumidouros Escarpas festonadas Escarpas com espigões digitados
	Morraria Costeira	-	Planícies aluviais Colinas isoladas Morrotes em meia laranja Morros em topos achatados Mar de morros Morros com serras restritas Morros paralelos Morros isolados Serras alongadas Montanhas
	Baixadas Litorâneas	-	Planícies costeiras Terraços marinhos Mangues

Tabela 4.2 – Formas de relevo e suas principais características. Fonte: CBH-RB (2011).

Formas de Relevo	Unidades Homogêneas	Principais Características
Relevo de agradação (continentais)	Planícies aluviais e terraços fluviais	Terrenos baixos e mais ou menos planos e terrenos horizontais ou levemente inclinados, alçados de poucos metros em relação às várzeas, junto às margens dos rios.
Relevo de agradação (litorâneos)	Planícies costeiras	Terrenos baixos mais ou menos planos, próximos ao nível do mar, com baixa densidade de drenagem, padrão mendreante, localmente anastomosado. Como formas subordinadas são encontrados antigos cordões (praias, dunas, etc.)
	Terraços marinhos	Terrenos mais ou menos planos, poucos metros acima da planície costeira, com drenagem superficial ausente. Presença de antigos cordões (praias, dunas, etc.)
	Mangues	Terrenos baixos, quase horizontais, ao nível de oscilação de marés, caracterizados por sedimentos tipo vasa (lama) e vegetação típica. Drenagem com padrão difuso.
Relevo de degradação, maturamente dissecados (relevo colinoso: predomínio de baixas declividades - 0 a 15% - e amplitudes locais inferiores a 100 m)	Colinas pequenas isoladas	Predomínio de superfícies extensas e onduladas onde se destacam colinas baixas de 20 a 40 m de amplitude local, com vertentes suaves de perfis retilíneos, drenagem de baixa intensidade.
Relevo de degradação, maturamente dissecado (relevo de morrotes: predomínio de declividades médias e altas – acima de 15% - e amplitudes inferiores a 100 m)	Morrotes baixos	Relevo ondulado, onde predominam amplitudes locais menores que 50 m. Topos arredondados, vertentes com perfis convexos a retilíneos. Drenagem de alta densidade, vales fechados a abertos, planícies aluviais interiores restritas.
	Morrotes alongados paralelos	Topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. Drenagem de alta densidade, vales fechados.
	Morrotes em meia laranja	Relevo ondulado, de topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. Presença local de serras, drenagem de média a alta densidade, vales abertos a localmente fechados, planícies interiores desenvolvidas.
	Morrotes alongados e espigões	Predomínio de interflúvios sem orientação preferencial, topos angulosos, vertentes ravinadas com perfis retilíneos. Drenagem de média a alta densidade, vales fechados.
Relevo de degradação, maturamente dissecados (relevo de morros: predomínio de declividades média a altas – acima de 15% - e amplitudes locais de 100 a 300 m)	Morros de topos achatados	Topos achatados e extensos, vertentes com perfis retilíneos e convexos. Drenagem de média densidade, vales fechados.

Tabela 4.2 – Formas de relevo e suas principais características. Continuação. Fonte: CBH-RB (2011).

Formas de Relevo	Unidades Homogêneas	Principais Características
Relevo de degradação, maturamente dissecados (relevo de morros: predomínio de declividades média a altas – acima de 15% - e amplitudes locais de 100 a 300 m)	Mar de morros	Topos arredondados, vertentes com perfis convexos a retilíneos. Drenagem de alta densidade, vales abertos a fechados. Planícies aluvionares interiores desenvolvidas (constitui um conjunto de formas em “meia laranja”).
Relevo de degradação, maturamente dissecados (relevo de morros: predomínio de declividades médias a altas – acima de 15% - e amplitudes locais de 100 a 300 m)	Morros paralelos	Topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. Drenagem de alta densidade, vales fechados a abertos, planícies aluvionares interiores restritas.
	Morros com serras restritas	Morros de topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos, por vezes abruptas, presença de serras restritas. Drenagem de alta densidade, planícies aluvionares interiores restritas.
	Morros isolados	Topos arredondados, vertentes ravinadas de perfis convexos a retilíneos. Drenagem de média a alta densidade, vales fechados.
Relevo de degradação, maturamente dissecados (relevo montanhoso: predomínio de declividades médias a altas – acima de 15% - e amplitudes locais acima de 300 m)	Serras alongadas	Topos angulosos, vertentes ravinadas com perfis retilíneos, por vezes abruptas. Drenagem de alta densidade, vales fechados.
	Montanhas	Topos angulosos, vertentes ravinadas com perfis côncavo-convexos. Drenagem de média a alta densidade, vales fechados. Podem ocorrer isolados nas planícies costeiras.
	Montanhas com vales profundos	Topos angulosos a arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. Drenagem de alta densidade, vales fechados.
Relevos cársticos	Morros em áreas de sumidouros	Topos angulosos a arredondados, vertentes com perfis retilíneos a convexos. Drenagem de alta densidade, vales fechados. Presença de sumidouros, cavernas e dolinas.
Encostas de transição: amplitudes maiores que 100 m e declividades altas – acima de 30%.	Escarpas festonadas	Escarpas desfeitas em anfiteatros separados por espigões, topos angulosos, vertentes com perfis retilíneos. Drenagem de alta densidade, vales fechados.
	Escarpas com espigões digitados	Escarpas compostas por grandes espigões lineares subparalelos. Drenagem de alta densidade, vales fechados.

Já a Depressão Tectônica do Baixo Ribeira é a unidade morfoestrutural que envolve as terras baixas e compreende as Unidades Morfoesculturais: Planície Costeira Cananéia-Iguape; Planícies e Terraços Fluviais do Baixo Ribeira, controlados por rochas mais novas e; Depressão Tectônica do Baixo Ribeira,

constituída pelas rochas sedimentares mais antigas da região e por rochas cristalinas muito erodidas.

O relevo da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul é apresentado na **Figura 4.2**.

A geologia da bacia do Ribeira possui dois principais domínios: a baixada litorânea e as serranias costeiras (CBH-RB, 2011). A primeira é caracterizada principalmente por depósitos sedimentares cenozoicos recentes, com idades de, no máximo, 120.000 anos. Já as serranias costeiras são compostas por rochas cristalinas antigas, com idade entre 60 a 2.200 Ma (milhões de anos). A litologia da bacia é apresentada na **Figura 4.3**.

Segundo o Comitê da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (CBH-RB, 2011), rochas calcárias, gnaisses, xistos, filitos e quartzitos são as rochas mais antigas encontradas na região, com idade em torno de 540 e 2.200 Ma, sendo que as rochas calcárias presentes nesta bacia constituem a maior parte das cavernas do Estado de São Paulo. Os granitos vêm em seguida, com 540 a 650 Ma.

Dentre as rochas sedimentares, as mais antigas incluem as Formações Pariquera-Açu e Eldorado, com 5,3 a 23 Ma e 1,8 a 5,3 Ma, respectivamente, com areias, cascalhos e argilas e relevo em colinas. A Formação Cananéia, também presente na área, depositaram-se em planícies há cerca de 120.000 anos, representando atualmente depósitos marinhos e fluviais, mangues e dunas.

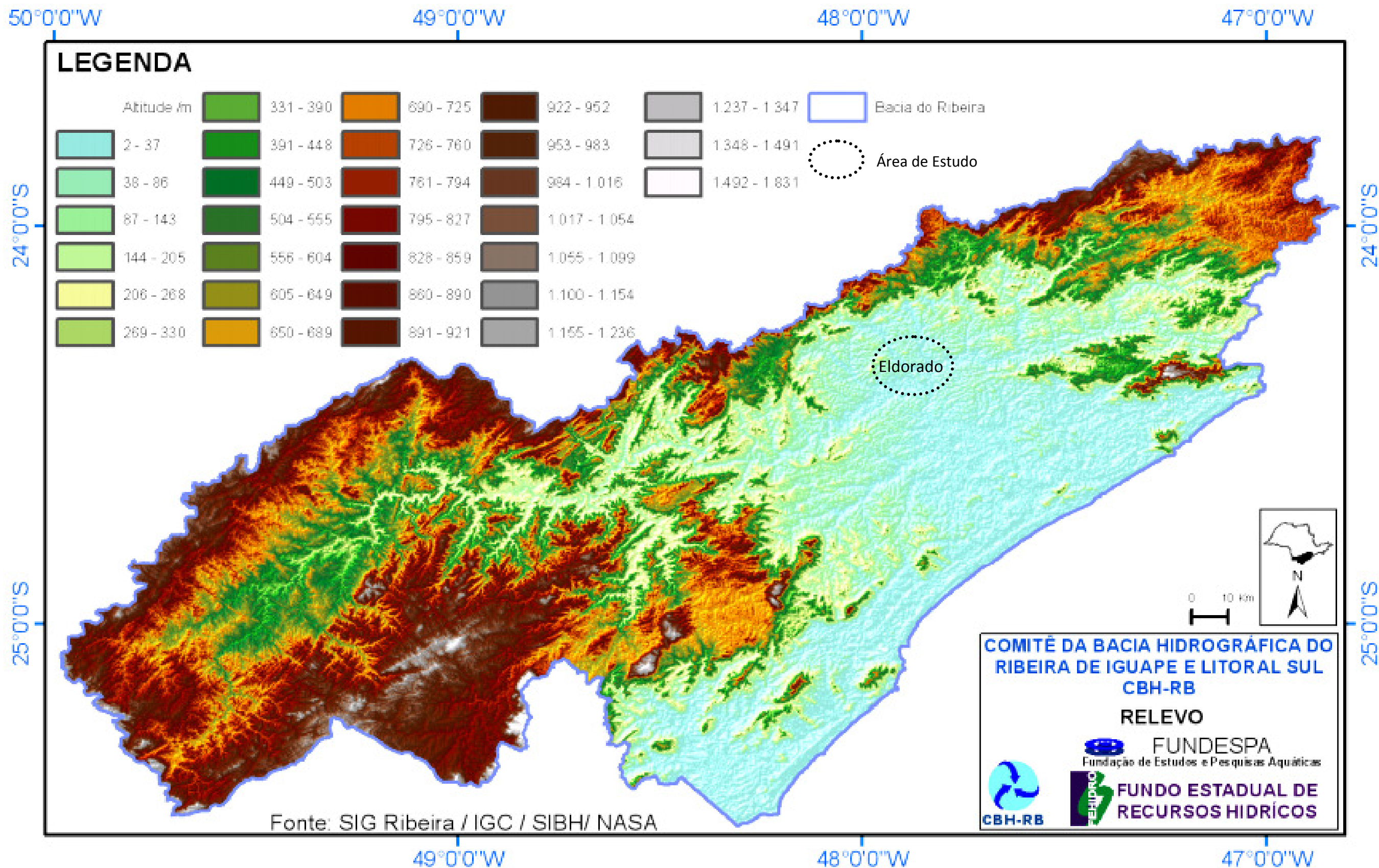


Figura 4.2 – Mapa de relevo da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Adaptado de CBH-RB (2011).

Depósitos minerais de ouro, prata e metais básicos, como Pb e Cu, ocorrem na região das rochas cristalinas (ígneas e metamórficas) mais antigas.

Conforme Melo e Ponçano (1983), a Formação Pariquera-Açu é constituída por depósitos em terraços do baixo Vale do Ribeira. É composta por arenitos finos, siltitos areno-argilosos e areias, com camadas de cascalho com seixos angulosos e subangulosos intermediárias, além de quartzo e quartzitos. Os horizontes de cascalhos, por vezes extensos, encontram-se enterrados sob depósitos coluviais argilo-arenosos de espessura variável.

A Formação Cananéia, por sua vez, é composta, segundo Melo e Ponçano (1983), por quatro sequências litológicas: camada arenosa e conglomerática com argila, argila siltosa, areia siltosa e areias inconsolidadas bem selecionadas. As areais da última camada são associadas aos sedimentos marinhos antigos, arranjados em cordões litorâneos nas planícies costeiras.

O Vale do Ribeira, de acordo com Cunha (2003), está inserido na Faixa Apiaí, composta predominantemente pelo Grupo Açungui e pela Formação Água Clara, com elevado potencial metalogenético, ou seja, presença de minerais como chumbo, ouro, estanho, cobre, fluorita, barita, entre outros. Barbour et al. (1990) explicam que na região são encontrados dois diferentes tipos de mineralizações. O tipo “Panelas” localiza-se na porção superior do Grupo Açungui, já a mineralização conhecida como “Perau” é formada por sulfetos encaixados em calcoxistos e encontra-se sotoposta ao Grupo Açungui.

O Grupo Açungui se caracteriza por rochas supracrustais metamorfizadas com grau fraco a médio na fácies xisto-verde, orientadas para nordeste. Cunha (2003) relata que o embasamento é formado por rochas gnáissico-migmáticas e com intercalações sedimentares com grau metamórfico médio a alto.

A Formação Água Clara, por sua vez, constitui-se por associações de rochas metavulcanossedimentares metamorfizadas em grau elevado, que se encontram intrudidas por corpos granitoides cálcio-alcálicos e deformadas por um arranjo de zonas de cisalhamento complexo e de alto ângulo.

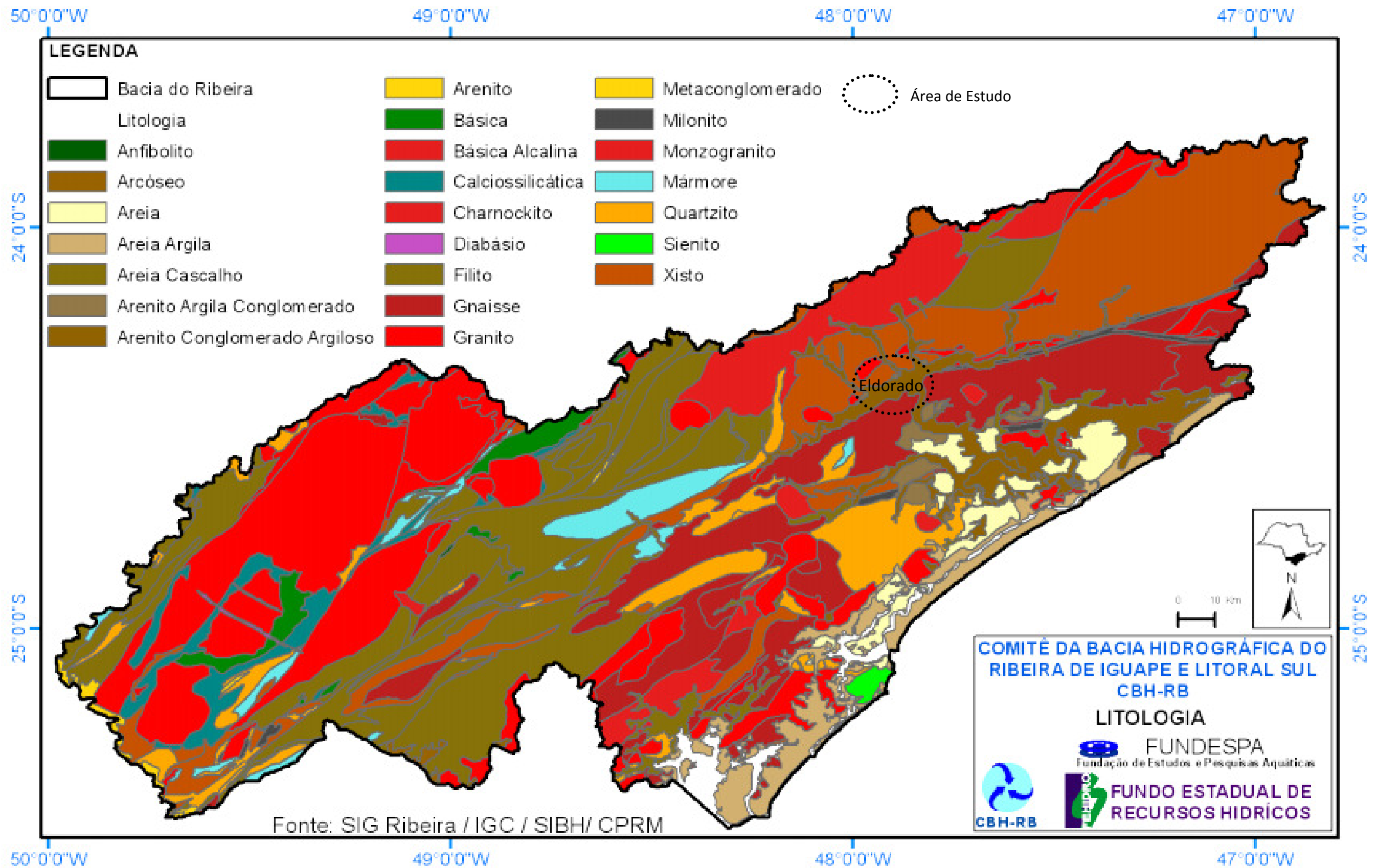


Figura 4.3 – Litologia da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Adaptado de CBH-RB (2011).

Na região, é encontrada ainda a Formação Setuva. De acordo com Corsi e Landim (2003), essa formação é composta basicamente por rochas vulcano-sedimentares de baixo grau de metamorfismo ao redor de núcleos gnáissico-granitóides, suas idades mínimas remetem ao Mesoproterozoico.

A localidade do Vale do Ribeira encontra-se entre dois acidentes geotectônicos maiores, denominados “Maciço Catas Altas” e “Lineamento Lancinha”. Segundo Barbour et al. (1990), o terreno pode ser caracterizado como fração de uma margem continental, do tipo Atlântico, no Proterozoico Médio-Superior. A faixa, de acordo com os autores, foi preenchida por uma sucessão de estádios marinhos transgressivos-regressivos, predominando depósitos de águas rasas, de forma a compreender uma típica associação “quartzito-carbonato-folhelho”, do Proterozoico, onde os eventos deposicionais sobrepujaram eventos vulcânicos e plutônicos. A **Figura 4.4** apresenta um mapa de localização das minas e prospectos da região.

Em termos de geologia regional, a região do Vale do Ribeira é parte do Sistema de Dobramentos Apiaí, que situa-se a norte do maciço marginal de Curitiba, de forma a constituir o Sistema Ribeira, porção central da Província Estrutural da Mantiqueira (Almeida et al., 1981 apud Barbour et al., 1990).

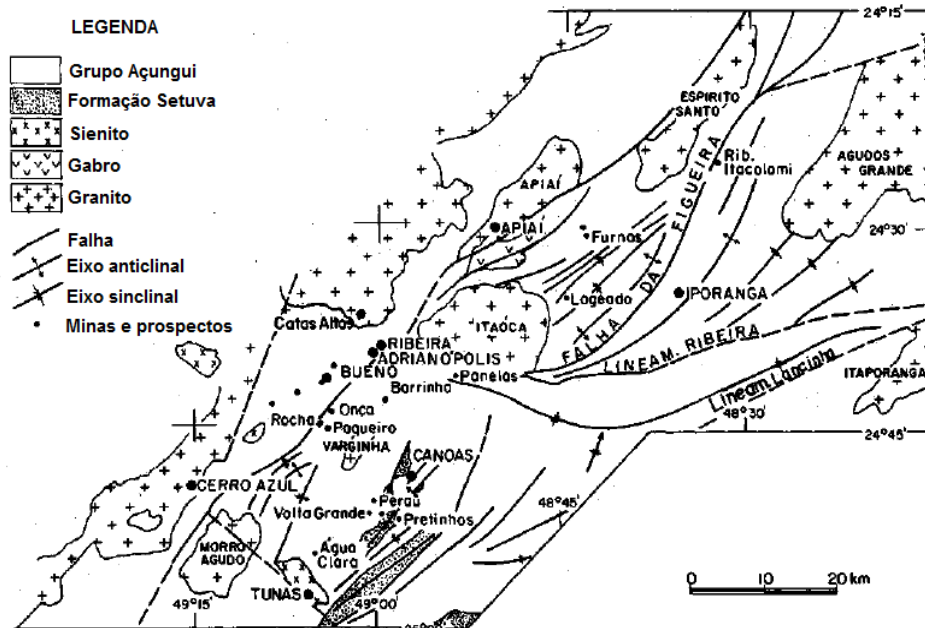


Figura 4.4 – Mapa de minas e prospectos da região do Vale do Ribeira. Fonte: Barbour et al. (1990).

As mineralizações sulfetadas e fluorita, segundo Barbour et al. (1990), se concentram na faixa calcária central do Vale do Ribeira, em sua porção SW, onde foi encontrada a maior parte das jazidas de metais base (Pb, Ag, Zn e Cu) e fluorita. Os autores elencam algumas das principais características das jazidas sulfetadas do tipo Painéis, a saber:

- Os corpos são, geralmente, *stratabound*, limitando-se a rochas carbonáticas;
- Localmente, as mineralizações conformam corpos estratiformes;
- As lentes são predominantemente concordantes com as encaixantes;
- Os corpos epigenéticos são definidos por lentes e veios concordantes e representativamente discordantes;
- Os leitos carbonáticos são enriquecidos singeneticamente em metais base, apresentando valores acima do *background*;
- As áreas de fechamento dos veios concordantes e discordantes exibem incremento de pirita seguido por calcita fina e grosseiramente cristalina;
- Os veios que preenchem fraturas apresentam alteração de paredes, apresentando silicificação comum e sericitização e dolomitização raras;
- Mineralizações intensas de metacalcários capeados por filitos ou sericitiza xistos ocorrem nas proximidades e no contato, pontualmente tectônico.

Barbour et al. (1990) explica que poucos minerais são comuns entre as jazidas, destacando-se apenas pirita, galena e esfalerita. São citados ainda outros minerais representativos: calcopirita, arsenopirita, tetraedrita-tennantina, estibinita, bornita, pirrotita, boulangerita, calcosina, argentita e prata nativa.

4.3. Pedologia

FUNDESPA (2002) explica que, de modo geral, as características climáticas e do relevo de uma região são explicitadas pelos solos ali identificados.

A pedologia da região do Vale do Ribeira é composta predominantemente por latossolos, cambissolos, podzólicos, solos gleizados, solos litólicos e solos orgânicos. A **Figura 4.5** apresenta o mapa pedológico da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul.

No mapa pedológico, pode-se observar que o Cambissolo Álico é predominantemente abundante no município de Eldorado Paulista, foco deste estudo, seguido pelo Latossolo Vermelho Amarelo Álico e, com menor expressão, o Cambissolo Distrófico e o Podzólico Vermelho Amarelo Álico.

Segundo Dalmas (2008), os Cambissolos são conhecidos como solos de estágio intermediário de intemperismo, com pequena variação do teor de argila ao longo do perfil e atividade de argila baixa a alta.

FUNDESPA (2002) explica que esses solos não hidromórficos, de horizonte B câmbico ou incipiente, têm pouca distinção de textura do horizonte A para o B e muitas vezes são similares a solos com horizonte B latossólico. Entretanto, os Cambissolos são menos evoluídos e menos profundos que os Latossolos, e apresentam minerais primários de fácil alteração, atividade de argila superior e maior teor de silte.

Na bacia do Ribeira, os Cambissolos ocorrem nas regiões serranas, com relevo montanhoso e escarpado, onde a vegetação predominante é Floresta Ombrófila. O relevo acidentado e o excesso de alumínio destes solos o limitam quanto ao uso agrícola (FUNDESPA, 2002).

Particularmente, o Cambissolo Álico apresenta textura argilosa e relevo intensamente ondulado. Na região, encontra-se associado a Latossolos e Podzólico Vermelho Amarelo (FUNDESPA, 2002).

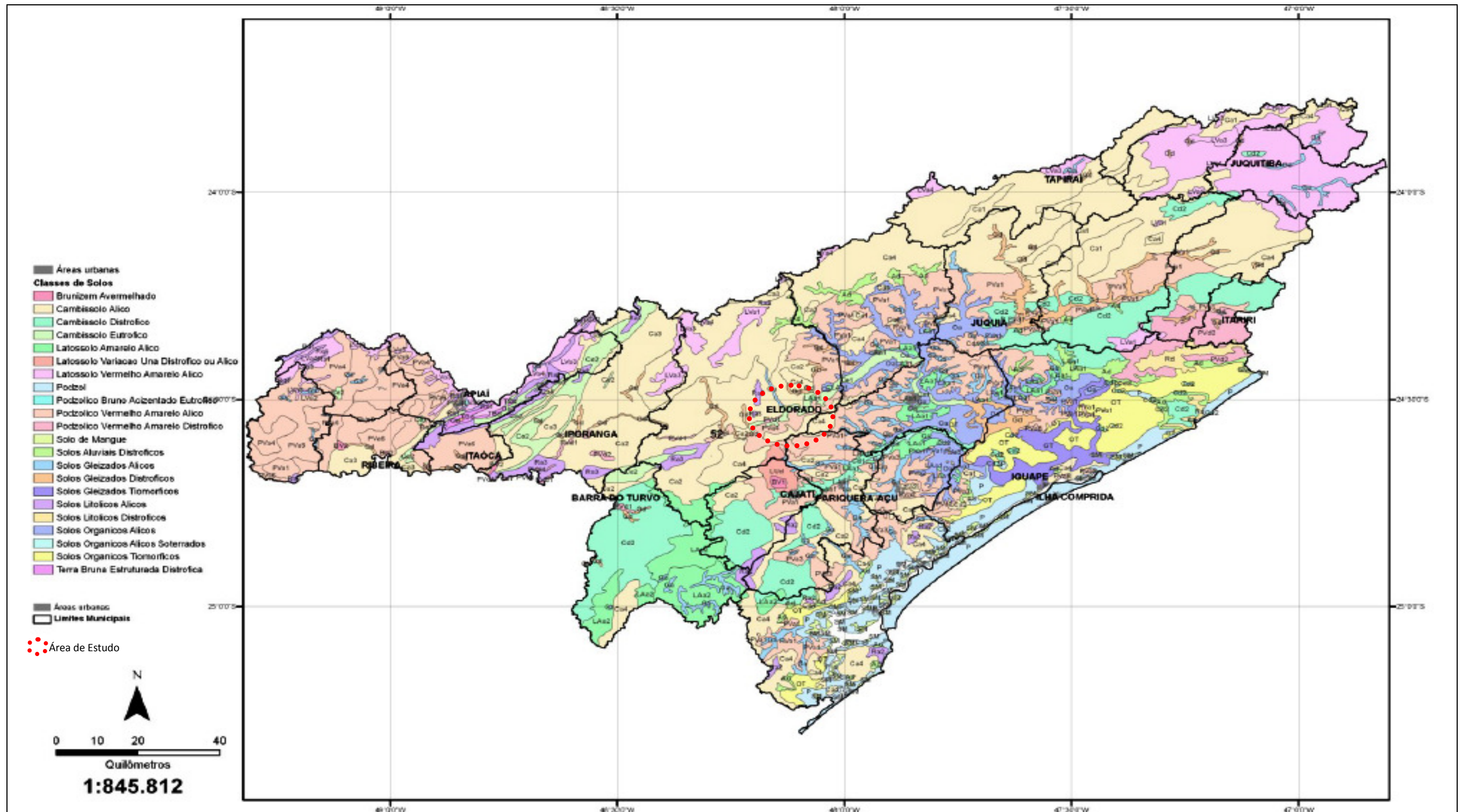


Figura 4.5 – Mapa pedológico do Vale Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Adaptado de Dalmas (2008).

Segundo Dalmas (2008), os Latossolos de textura média são constituídos por material mineral com teor relativamente elevado de areias, o que lhes confere estrutura de poros com macroporos preponderantes, aumentando sua permeabilidade. Alguns solos desta classe são, ainda, classificados como pouco filtrantes em função de sua baixa retenção de água. Apresentam, geralmente, grande espessura, o que, entretanto, não limita a possibilidade de contaminação de aquíferos. Oliveira (2005 apud Dalmas, 2008) explica que mesmo os latossolos com maior teor de argila em sua composição apresentam comumente valores de porosidade entre 50 e 60%, com baixa reatividade da fração argilosa. São destacados por Dalmas (2008) como latossolos da região: Latossolo Amarelo Álico, Latossolo Vermelho-Amarelo Álico e Latossolo Amarelo, além do Latossolo Bruno, que, em certos casos, são subordinados ao Argissolo Vermelho-Amarelo.

O Latossolo Vermelho Amarelo Álico, identificado em Eldorado Paulista, apresenta baixos teores de óxidos, em geral inferior a 8%, e coloração condizente com sua denominação, vermelho amarelada. É normalmente encontrado como intermediário para Cambissolos, em superfícies dissecadas antigas de altos planaltos, sendo pouco profundo.

Os solos Podzólicos, ou Argissolos, são geralmente muito profundos e apresentam como principais características o incremento do teor de argila com a profundidade e baixa capacidade de troca catiônica (CTC). A cor característica, vermelho, deve-se à presença de minerais oriundos de rochas básicas ou enriquecidas em minerais ferromagnesianos, conferindo aos solos desta coloração maior quantidade de micronutrientes e cátions trocáveis. Oliveira (1999) divide os Argissolos em Argissolos Vermelho-Amarelo e Argissolos Vermelhos.

O Podzólico Vermelho Amarelo é um solo encontrado na região de relevo montanhoso e ondulado a fortemente ondulado, de profundidade variável. Pode ser distrófico, com saturação de bases inferior a 50%, ou eutrófico, com saturação por bases igual ou superior a 50%. Esse solo apresenta geralmente notável diferenciação de horizontes, salientado o horizonte B textural, enriquecido de argila iluviada, do horizonte A (OLIVEIRA, 1999).

Na área do Vale do Ribeira é encontrado ainda, segundo Dalmas (2008), o solo Podzólico Bruno-Acinzentado Eutrófico, reclassificado pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) como Luvisolo Háplicos (EMBRAPA, 2005). São constituídos por argila de alta atividade, alta saturação por bases e baixa permeabilidade do horizonte B, o que favorece processos erosivos (OLIVEIRA, 1999 apud DALMAS, 2008). Oliveira (op. cit.) cita que em geral, os Luvisolos são compostos por material de textura arenosa ou média em superfície.

O chamado Brunizém Avermelhado foi reclassificado em 1999 pelo SiBCS (EMBRAPA, 1999 apud DALMAS, 2008) como Chernossolos. Por apresentarem elevadas capacidade de troca catiônica e saturação por bases, são muito férteis (DALMAS, op. cit.).

Os Espodossolos, reclassificação do Podzol (EMBRAPA, 2005), possuem, geralmente, textura arenosa, conferindo-lhes permeabilidade, porosidade e taxa de decomposição de matéria orgânica elevadas. Pontualmente apresentam textura média no horizonte B e raramente apresentam textura argilosa.

Os Solos de Mangue, de acordo com Dalmas (2008), são geralmente encontrados em planícies aluviais sujeitas a inundações e comumente apresentam em sua composição material sulfídrico, conferindo-lhes elevada acidez. Foram reclassificados pelo SiBCS como Gleissolos Tiomórficos e Gleissolos Sálidos (EMBRAPA, 2005).

Dalmas (2008) explica que os Solos Aluviais, chamados de Neossolos Flúvicos (EMBRAPA, 2005), são formados em sedimentos aluviais, apresentando decréscimo irregular do teor de carbono orgânico em profundidade. Predominam os solos profundos e apresentam textura argilosa, média ou arenosa.

Os Solos Gleizados, também reclassificados pelo SiBCS (EMBRAPA, 2005), conhecidos atualmente como Gleissolos, são solos hidromórficos muito encontrados em planícies aluviais, onde o nível freático é elevado, aumentando a probabilidade de sua contaminação (DALMAS, 2008).

Neossolos Litólicos, nova denominação dos Solos Litólicos (EMBRAPA, 2005), ocorrem muitas vezes em relevo fortemente ondulado a montanhoso e com rochas expostas. Apresentam grande fragilidade e susceptibilidade à erosão.

Finalmente, os Solos Orgânicos, reclassificados como Organossolos (EMBRAPA, 2005), são pouco evoluídos, compostos por materiais orgânicos, de coloração escura e elevados teores de carbono orgânico, o que lhes confere densidade aparente muito baixa, alta porosidade e baixa capacidade de suporte, além de elevado poder tampão e capacidade de retenção de água (DALMAS, 2008).

4.4. Clima

A **Figura 4.6** apresenta a classificação climática de Köppen no Estado de São Paulo, com destaque à área de interesse.

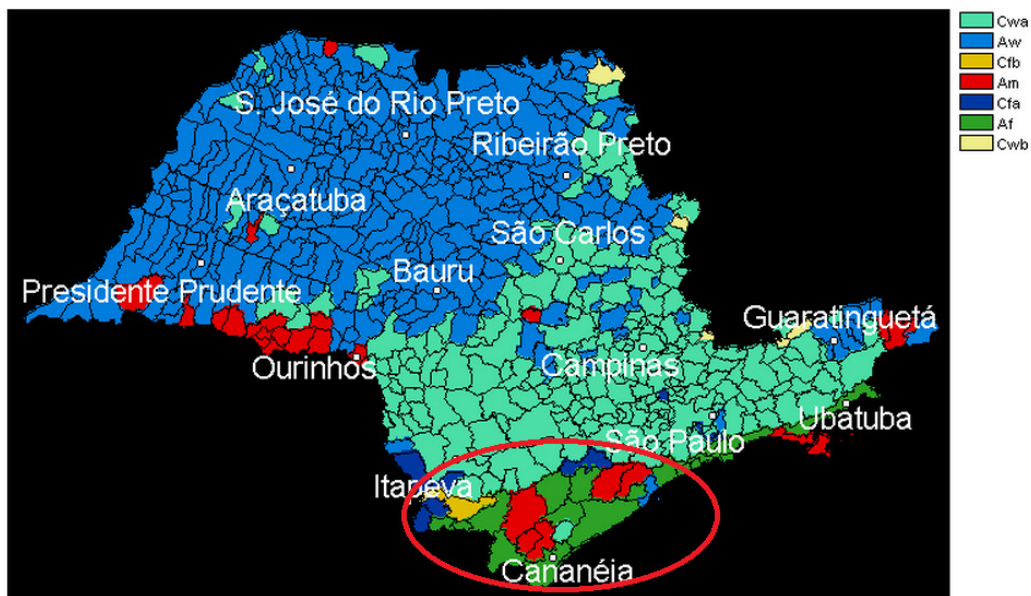


Figura 4.6 – Classificação de Köppen no Estado de São Paulo com região do Vale do Ribeira destacada. Modificado de Miranda et al. (2007).

Na região do Vale do Ribeira, como pode ser observado na Figura 4.6, registra-se clima do tipo *Am*, *Af* e *Cwa*, conforme a classificação de Köppen. Miranda et al. (2007) explica que o primeiro caracteriza-se como tropical chuvoso com inverno seco, onde no mês mais frio a temperatura média é superior a 18°C e no mês menos chuvoso a precipitação é inferior a 60 mm. O segundo tipo, *Af*, é

o tropical chuvoso sem estação seca, com precipitação média do mês mais seco superior a 60 mm. Já o clima tipo *Cwa* é tropical de altitude, com chuvas no verão e inverno seco. Neste último, a temperatura média do mês mais quente é superior a 22°C.

Cunha (2010) relata que na região foi registrada precipitação média anual de 1.660 mm e temperaturas médias diárias entre 18,3°C e 26,4°C. Setembro a abril configura o período mais chuvoso do ano, com destaque para janeiro como mês de maior pluviosidade e agosto como mês de menor pluviosidade.

O Comitê de Bacias Hidrográficas (CBH-RB, 2011) detalham a pluviosidade da região, explicando que na parte inferior da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul a precipitação média anual é de cerca de 1.900 mm, alcançando 2.000 mm/ano nas encostas da Serra do Mar e 2.300 mm/ano em Iguape. FUNDESPA (2002) ressalta a relação entre a geomorfologia e o regime hídrico.

4.5. Histórico da Mineração

Um dos motivos que confere relevância nacional ao Vale do Ribeira diz respeito ao seu vasto e elevado potencial mineral, abrangendo minerais ferrosos, minerais preciosos, minerais metálicos não ferrosos e outros. Seu histórico de mineração foi impulsionado pela descoberta de ouro na região, por volta de 1675 e ainda hoje confere à região posição de importante polo minerador de São Paulo. Assim como em muitas outras áreas do Brasil, foi a exploração do minério de ouro que compeliu a colonização e ocupação histórica da região. Porém, a quantidade de ouro ali existente era limitada. Outros minérios tiveram maior importância para a área, que ganhou destaque pela produção de Pb, Ag e Zn. A partir de 1936, o minério extraído no Vale do Ribeira passou a ser beneficiado localmente. Na região, foi também explorada apatita, para produção de fertilizante, e calcário, visando à produção de cimento. Por fim instalou-se a extração de areia do leito do rio Ribeira, que se estende até os dias atuais (SÁNCHEZ, 2002).

De acordo com Sánchez (2002), o legado mineiro do Vale do Ribeira, apesar de configurá-lo como um centro minerador regional, é praticamente ignorado.

Por esse motivo não existe um levantamento sistemático do patrimônio da mineração, assim como são pouco divulgados os impactos sociais e passivos ambientais resultantes de quase três séculos de mineração. O autor aponta os seguintes ativos relevantes do patrimônio remanescente:

- Mina de Furna, no município de Iporanga – SP, onde ocorria a exploração e beneficiamento de minério de Pb e Ag e da qual fazem parte as galerias subterrâneas do Lageado;
- Morro do Chumbo, também em Iporanga;
- Antiga usina de chumbo do IPT, no município de Apiaí – SP;
- Morro do Ouro, onde situam-se galerias abandonadas e remanescentes da usina de beneficiamento, na zona urbana de Apiaí;
- Mina do Rocha, no Paraná;
- Usina de beneficiamento de minério de Pb da Mina do Rocha (PR);
- Usina metalúrgica Plumbum, em Adrianópolis – PR.

No período de 1918 a 1995 a região do Vale do Ribeira possuía nove minas, das quais três localizavam-se no Estado de São Paulo, denominadas Espírito Santo, Furnas e Lajeado, e as outras seis localizadas no Estado do Paraná, denominadas Barrinha, Canoas, Panelas, Paqueiro, Perau e Rocha. Nessa época, a produção de minério de Pb, Ag e Zn alcançou cerca de 3 Mt. A região possuía ainda a Usina Metalúrgica de Panelas (Plumbum), no município de Adrianópolis – PR, responsável por 1/3 da produção nacional de Pb primário no referido período (CORSI e LANDIM, 2003).

A jazida de galena (PbS) localizada no município de Adrianópolis foi responsável, segundo Kummer et al. (2011), por 55% da produção de Pb da região do Vale do Ribeira.

Segundo Cassiano (2001 apud ANDRADE et al., 2009), após quase 50 anos da exploração de minério de Pb, a mineradora atuante na região, Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., encerrou repentinamente suas atividades

deixando para trás cerca de 0,177 Mt de rejeito a céu aberto e seus ativos ali instalados, sem qualquer trabalho de adequação e recuperação visando minimizar os impactos ambientais decorrentes da atividade minerária, que atuam como fonte de contaminação até os dias atuais.

Corsi e Landim (2003) relatam aporte dos metais potencialmente tóxicos explorados na região para a rede de drenagem local e regional em praticamente todas as minas. Andrade (2009 apud KUMMER et al., 2011) coletou água das redes de drenagem e encontrou concentrações de Pb acima do preconizado pela Resolução CONAMA 375/05, além de altos teores nos sedimentos. Em estudo desenvolvido entre 1999 e 2000, Cunha (2003) detectou no sangue de 70% das crianças em idade escolar da região de Adrianópolis teores de Pb três vezes superior aos limites permitidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pelo U.S. Center of Disease Control (CDC).

4.6. Contaminação por Chumbo

Diversos estudos relatam elevadas concentrações de Pb no solo, água e sedimentos da região do Vale do Ribeira (SP/PR).

Andrade et al. (2009) analisaram amostras de solo de superfície (entre 0 e 40 cm) de 4 diferentes áreas: mata nativa, como referência; local onde foram encontrados rejeitos da mineração de Pb; local próximo à chaminé do empreendimento de mineração e metalurgia da região (Plumbum) e; local de intenso descarte de rejeitos finos. Para a área de referência (mata nativa) o maior teor de Pb encontrado foi de $439,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, para as demais áreas encontrou-se teores mais elevados de $9.823,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ no solo localizado próximo à chaminé e $4.504,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ no solo onde foi identificada disposição de rejeitos.

Corsi e Landim (2003) estudaram sedimentos de corrente nos ribeirões Grande, Perau e Canoas e no córrego Barrinha, no município de Adrianópolis (PR). Empregando o método da extração química sequencial, os autores concluíram que o Pb encontrado nos sedimentos encontra-se em maior parte

associado aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, seguido pela matéria orgânica, carbonatos, material residual e, em menor quantidade, adsorvido. Dentre as 41 amostras de sedimentos coletadas nos ribeirões e no córrego, o maior teor de Pb determinado foi de 197 mg.L^{-1} , enquanto o menor teor foi equivalente a 38 mg.L^{-1} .

Guimarães e Sígolo (2008) analisaram resíduos da usina de metalurgia e mineração presente na região de Adrianópolis (PR) e constataram teor de Pb da ordem de $34.018 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Em seu estudo, Buschle et al. (2010) identificaram na região de Adrianópolis (PR) teores de Pb bastante elevados, com máximo de $24.755,6 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Paoliello (2002) estudou a exposição humana ao Pb na região do Vale do Ribeira e detectou nos indivíduos expostos ao metal concentrações de chumbo da ordem de $11,25 \text{ } \mu\text{g.dL}^{-1}$ no sangue das crianças e cerca de $8,80 \text{ } \mu\text{g.dL}^{-1}$ nos adultos, contra $1,80 \text{ } \mu\text{g.dL}^{-1}$ na população adulta e infantil não exposta.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Resíduos e Contaminação

Entende-se por contaminante as substâncias orgânicas ou inorgânicas em “concentrações acima do background que não irão gerar desequilíbrio ecológico” (BOSCOV, 2008). Yong (2001) define poluentes como “os contaminantes julgados como ameaças ao meio ambiente e à saúde pública”. Uma área contaminada é definida, de acordo com CETESB (2011), como “o local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que ali foram depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, de forma planejada, acidental, ou até mesmo natural”.

Quando se trata da contaminação por inorgânicos, o foco, em geral, são os metais potencialmente tóxicos. Isso porque esses elementos são uma das bases para o desenvolvimento de uma sociedade (SALOMONS, 1995).

Nordberg et al. (2007) afirmam que, de modo geral, a origem mais comum dos metais potencialmente tóxicos encontrados no solo é a deposição atmosférica, especialmente em locais onde há atividades de fundição. Os autores afirmam, entretanto, que em algumas áreas, atividades específicas são determinantes na liberação de metais potencialmente tóxicos para o solo. Testa (1997) cita algumas dessas atividades como mineração, fundição, fabricação de aço, produção de baterias e demolição. No solo, os metais podem ser acumulados, ficando ali armazenados por longos períodos.

Salomons (1995) explicam que atividades como fertilização, aplicação de pesticidas, poluição industrial e disposição de resíduos afetam as características do solo tanto física quanto quimicamente, promovendo modificações no comportamento dos metais no solo. Dentre as possíveis alterações no solo, as mais importantes são acidificação, alcalinização, salinização e perdas de matéria orgânica. A modificação das propriedades do solo pode reduzir a retenção de contaminantes e aumentar a sua

disponibilidade para incorporação por organismos vivos, fato esse que causou e causa muito impactos adversos ao meio ambiente e à saúde.

De acordo com Salomons (1995), diversas atividades antropogênicas alteram amplamente os ciclos geoquímicos naturais dos metais potencialmente tóxicos. Por esses elementos não sofrerem degradação, sua acumulação na pedosfera e na litosfera é motivo de grande preocupação.

Testa (1997) explica que a atividade de mineração gera resíduos ricos em óxidos e hidróxidos de metais, os quais são sensíveis a alterações de pH. A exposição destes resíduos a condições ligeiramente ácidas pode resultar na dissolução dos óxidos e hidróxidos e conseqüente mobilização dos metais, o que agrava a situação da contaminação, uma vez que este contaminante será capaz de atingir maiores distâncias, alcançando cursos de águas e populações.

A **Figura 5.1** apresenta as várias maneiras de contaminação por metais a partir de sua exploração em larga escala.

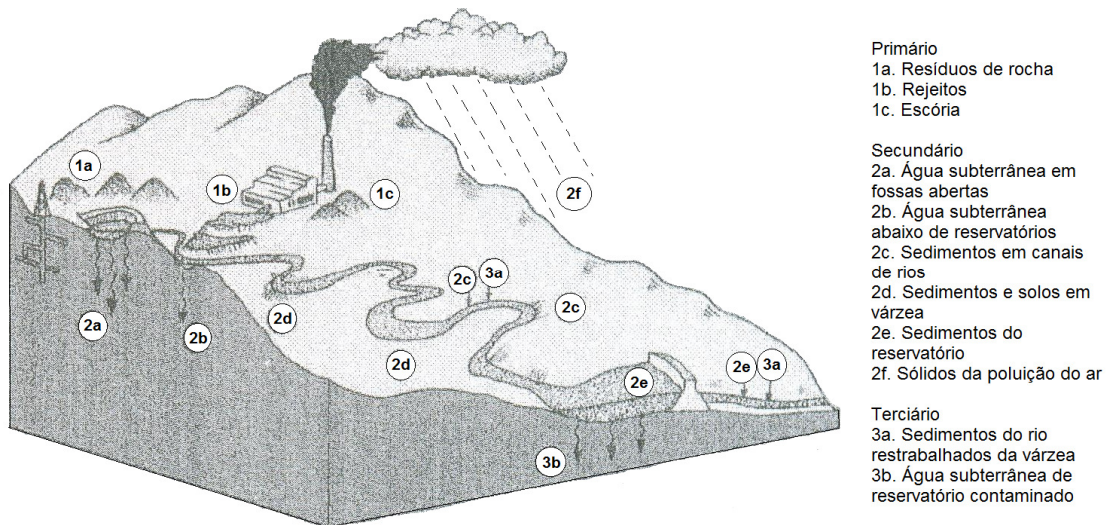


Figura 5.1 – Tipos de contaminação resultantes da extração de metal em larga escala. Modificado de Moore e Luoma (1990).

5.2 Contaminantes no Solo

O comportamento de contaminantes no solo, segundo Salomons (1995), deriva de reações complexas entre micro e macro íons e outros diferentes constituintes do solo em seus diversos estados (sólido, líquido e gasoso). Os autores elencam as cinco principais características que regem o transporte de contaminantes no solo, a saber:

- Distribuição heterogênea dos constituintes do solo;
- Alterações temporais e espaciais das principais variáveis do solo;
- Transformações na forma do elemento (contaminante);
- Transições entre fases;
- Fluxo de água;
- Bioacumulação.

Nash et al. (1996) esclarecem que, na maioria dos casos, a solubilidade de metais potencialmente tóxicos é mais importante do que sua concentração em si. Isso porque metais insolúveis e não reativos não apresentam grande perigo ao meio ambiente, a não ser que sua especiação seja alterada.

Velde (1992) acrescenta que conhecendo as propriedades dos solos é possível avaliar a interação e perigo potencial representado pela substância química em questão.

O sistema natural do solo é extremamente sensível às alterações climáticas. Sendo assim, Salomons (1995) explicam que o comportamento específico de um contaminante, se vai acumular ou migrar, só pode ser previsto para um dado tipo de solo e condições climáticas. Portanto, além dos fatores citados acima, aspectos climatológicos também influenciam a mobilidade, especiação e biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos.

Contaminantes, ao entrarem em contato com solo, provocam mudanças em suas propriedades. Sharma e Lewis (1994) ressaltam a importância da condutividade hidráulica do solo. Os autores elencam três principais formas dos metais potencialmente tóxicos afetarem essa propriedade, a saber:

- Dissolução dos minerais do solo, causada por ácidos e bases do lixiviado que podem causar a redução de certas partículas do mineral para a forma líquida;
- Alterações na estrutura da argila, que podem ser em decorrência da troca catiônica ou da reposição da água adsorvida pela percolação de fluidos orgânicos;
- A precipitação de metais, sais e carbonatos pode bloquear os poros do solo, reduzindo o coeficiente de permeabilidade, entretanto esse processo é reversível sob alterações de temperatura, pH e concentração do soluto.

A forma química em que se encontra o contaminante, ou seja, a especiação do metal potencialmente tóxico é determinante para a formulação de seu comportamento. Salomons (1995) explicam que o termo especiação remete às várias formas ou espécies químicas que um elemento pode assumir. Essas várias espécies em que o metal pode ocorrer interagem de maneira específica com os diferentes sistemas, assumindo assim determinado comportamento. Os autores citam como exemplo que espécies sólidas tendem a ser menos móveis do que formas dissolvidas ou coloidais. A **Figura 5.2** ilustra a especiação geoquímica de metais potencialmente tóxicos.

Interações entre reações químicas heterogêneas e aquosas e entre coagulação de partículas e o fenômeno da floculação regem a mobilidade de metais potencialmente tóxicos. Assim, hidrólise e complexação de dissolutos tendem a aumentar a solubilidade e, conseqüente, mobilidade dos elementos enquanto precipitação e adsorção tendem a retardar o transporte e reduzir sua disponibilidade (Salomons, 1995).

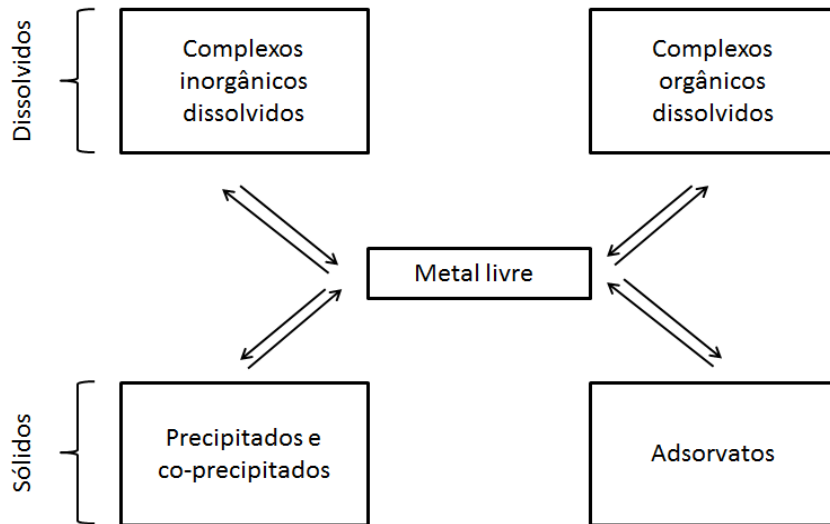


Figura 5.2 – Especiação geoquímica de metais potencialmente tóxicos (todos esses processos são propensos a reações concomitantes com outros cátions, inclusive H^+). Fonte: Salomons (1995).

Dentre os elementos que afetam a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos recebe destaque a matéria orgânica insolúvel, conforme demonstrado por Zimdahl e Skogerboe (1977) apud Adriano (1986). Os autores mostraram que reações envolvendo a matéria orgânica promovem a fixação de metais, porém, pode ocorrer também a formação de complexos solúveis entre o íon metálico e a matéria orgânica, aumentando assim a mobilidade do íon (STEVENSON e WELSCH, 1979; SAAR e WEBER, 1980 apud ADRIANO, 1986).

A matéria orgânica solúvel é conhecida como ácido húmico e é a responsável pela complexação dos metais, de grande importância para a retenção desses elementos no solo. De acordo com Bloom (1981, apud ADRIANO, 1986), a preferência de complexação de íons bivalentes pelo ácido húmico e turfa se dá na ordem: $Cu > Pb \gg Fe > Ni = Co = Zn > Mn = Ca$. Stevenson e Fitch (1969) apud Adriano (1986) atribuem essa capacidade de complexação aos seus grupos funcionais com alto teor de oxigênio, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos.

Enquanto ácido húmico e turfa são agentes complexantes naturais, existem agentes quelantes sintéticos. Porém, a estabilidade dos complexos formados com os sintéticos é inteiramente dependente do pH do solo.

Alterações de pH ainda podem trazer outras implicações na retenção de metais. Segundo Cavallaro e McBride (1980 apud ADRIANO, 1986), aumentando-se o pH de um solo pode ter lugar a formação de produtos de hidrólises, cujas afinidades para cargas permanentes e outros locais de troca são diferentes. Pode ocorrer também a hidrólise ou precipitação de íons Al^{3+} que ocupam posições de troca criando maior possibilidade de substituições iônicas. Além disso, existem constituintes do solo que são dependentes do pH, como óxidos de Fe e Al e a própria matéria orgânica, podendo fomentar uma adsorção extremamente subordinada às condições de pH.

No solo, os metais podem ser acumulados, ficando ali armazenados por longos períodos. Porém a liberação das espécies sorvidas, fenômeno conhecido como dessorção, pode ocorrer mediante alterações dos atributos químicos e físicos dos solos, disponibilizando novamente os elementos.

5.3 Transporte de Contaminantes

Bourg e Loch (1995) elegem a água como principal vetor no transporte de metais potencialmente tóxicos na litosfera. Os autores explicam que os sólidos presentes no meio podem reter significativa quantidade de metais, atuando como reservatórios destes elementos.

O movimento dos poluentes no solo se dá por meio do transporte de solutos na água do subsolo, ou seja, transporte de massa em meios porosos. Tal movimento é governado por uma gama de processos físicos, químicos e biológicos.

Segundo Buschle et al. (2010), a compreensão da cinética de liberação de metais para o meio é de extrema importância na investigação e qualificação de áreas contaminadas. Conhecendo os mecanismos de transporte do contaminante no solo é possível inferir, não só os teores acumulados, mas também a taxa de dessorção da substância para a solução do solo. O movimento de contaminantes em um meio determina a quantidade de poluentes transportados e a extensão atingida (ZUQUETTE et al., 2008).

Os principais dispositivos que regem o deslocamento de um soluto no solo são: advecção, dispersão mecânica, difusão, reações químicas entre soluto e sólido e reações químicas do próprio soluto (Boscov, 2008). Zuquette et al. (2008) destacam ainda capilaridade, volatilização, complexação, bioacumulação, biodegradação. Dentre as reações químicas, destaca-se o fenômeno da adsorção/dessorção.

Fagundes e Zuquette (2009) citam a sorção como elemento principal para avaliação dos processos de atenuação e retardamento de contaminantes, bem como da atenuação natural.

A **Figura 5.3** apresenta os possíveis mecanismos de migração de contaminantes no solo, dos quais serão detalhados os de maior relevância.



Figura 5.3 – Mecanismos de migração de contaminantes pelo solo. Fonte: Moncada (2004 apud MELO et al., 2004).

Os principais aspectos químicos com relação ao deslocamento de contaminantes em um solo são os relativos às especiações das substâncias, que reagem com a fase sólida através de oxidação e redução ou dissolução e precipitação, e os relativos à interação entre o poluente e os sólidos do solo, por meio de adsorção e dessorção, troca iônica e complexação (ZUQUETTE et al., 2008).

5.3.1 Advecção

Bosco (2008) explica que advecção é o processo em que a água em movimento transporta o soluto, sem interferir em sua concentração. Esse fenômeno é tido como um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico.

Segundo Fagundes e Zuquette (2009), a advecção é causada por um fluxo hidráulico e, por isso, é diretamente dependente da velocidade de percolação. Esse processo é tido como o de maior influência no avanço das frentes de contaminação.

A advecção é regida pela velocidade média com que um fluido passa pelos poros de um meio (v_s), descrita pela relação apresentada pela **Equação 1** (SHARMA e LEWIS, 1994).

$$v_s = \frac{v}{n} = \frac{vd}{n} = \frac{Q}{An} \quad (\text{Equação 1})$$

onde n é a porosidade do meio, v_d é a velocidade de descarga do fluido, Q é a descarga pela área A .

Sharma e Lewis (1994) explicam que, de acordo com a Lei de Darcy, a **Equação 2** é válida.

$$vd = k \cdot \frac{\Delta h}{\Delta L} = ki \quad (\text{Equação 2})$$

onde h é a perda de carga, L é a distância, i é o gradiente hidráulico e k é a condutividade hidráulica.

Das Equações 1 e 2, Sharma e Lewis (1994) encontraram a **Equação 3**.

$$v = \frac{ki}{n} \quad (\text{Equação 3})$$

comprovando a dependência entre a advecção e o gradiente hidráulico.

5.3.2 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica engloba os processos de dispersão mecânica e difusão molecular.

Enquanto a dispersão hidrodinâmica ocorre em escala macroscópica, a dispersão mecânica e difusão molecular ocorrem em escala microscópica, ou seja, dentro do volume de vazios do solo. No evento da dispersão hidrodinâmica, o fluido tende a se espalhar para além do seu caminho de fluxo, sendo decorrente tanto da dispersão mecânica quanto da difusão (BOSCOV, 2008).

5.3.2.1 Dispersão Mecânica

Fagundes e Zuquette (2009) descrevem a dispersão mecânica como “*o transporte causado por diferentes gradientes de concentração de espécies químicas do meio*”.

A dispersão mecânica ou hidráulica, segundo Boscov (2008), é a mistura mecânica causada unicamente pelo movimento do líquido e ocorre simultaneamente à advecção, seu efeito é análogo ao efeito da turbulência em regime de águas superficiais. Esse evento pode ser descrito como o espalhamento do fluido na direção dos vazios e do fluxo médio e causa a redução de concentração do soluto conforme o fluido atinge volumes maiores.

5.3.2.2 Difusão Molecular

A difusão é o processo pelo qual constituintes iônicos ou moleculares se movem em razão de sua energia térmico-cinética na direção do gradiente de concentração e em sentido oposto a este. Esse fenômeno causa um fluxo de partículas de soluto no nível microscópico das regiões de maior para as de menor concentração (BOSCOV, 2008).

Outra descrição é encontrada em Fagundes e Zuquette (2009): a difusão molecular “*está relacionada ao espalhamento longitudinal e transversal à direção principal de fluxo, gerando uma diluição gradual dos poluentes*”.

A difusão se dá em nível microscópico. Boscov (2008) explica que o fenômeno da difusão é totalmente independente de movimentos hidráulicos da solução, relacionando-se apenas com a inconstância na concentração de soluto na fase líquida. A difusão cessa quando os gradientes de concentração deixam de existir.

5.3.3 Reações Químicas

O solo por si só possui capacidade de atenuação de metais potencialmente tóxicos que depende de suas propriedades biogeoquímicas (BOURG, 1993 apud SALOMONS, 1995).

As reações químicas e bioquímicas que operam como agentes atuantes na concentração do soluto são, conforme enuncia Boscov (2008): adsorção e dessorção, reações ácido-base, dissolução e precipitação, reações de oxidação e redução, complexação, degradação, síntese microbiana, decaimento radioativo, entre outros. As alterações de concentração causadas pelas reações podem ocorrer apenas na fase líquida ou pela transição de soluto para sólido ou para a fase gasosa.

5.3.3.1 Oxirredução

De acordo com Salomons (1995), a transformação degradativa da matéria orgânica e as reações de oxido-redução abrangendo óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e sulfetos, decorrentes da atividade microbiológica do solo, possuem efeitos consideráveis sobre o comportamento dos metais no solo. Essas reações são correlatas ao pH e às condições de oxidação do ambiente. O autor apresenta como exemplo Fe e Mn amorfos ou sólidos cristalinos, que em meios alcalinos e oxidantes são adsorventes ou matrizes de co-precipitação mais fortes. Já em ambientes redutores, os metais são retirados, segundo explica o autor, das soluções sob a condição de sulfetos.

O potencial de oxirredução, conhecido como Eh, e o pH se mostram, de fato, bastante influentes na solubilidade de metais potencialmente tóxicos. Salomons (1995) citam que em ambientes levemente oxidantes ou levemente redutores e com pH médio a ácido, quando Fe III e Mn IV são reduzidos a espécies solúveis as superfícies reativas de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são solubilizadas. Sob as mesmas condições, porém pH sutilmente alcalino, os mesmo elementos, que antes eram solubilizados, precipitam como carbonatos. Estes fenômenos são ilustrados na **Figura 5.4**.

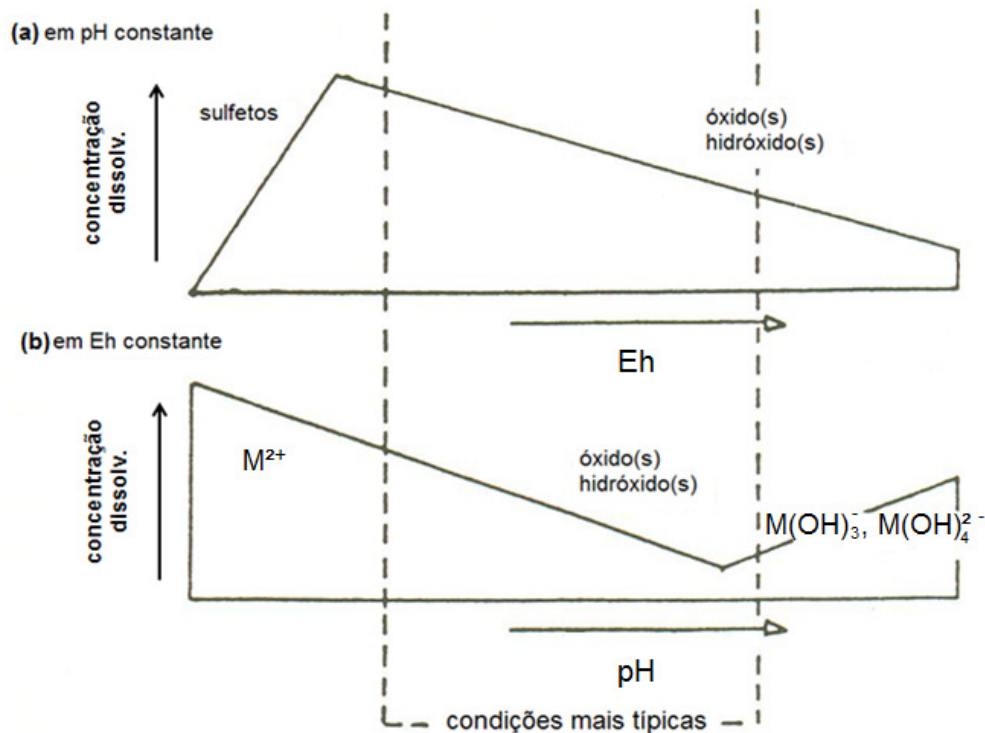


Figura 5.4 – Efeito do Eh (a) e pH (b) na solubilidade de metais potencialmente tóxicos. Modificado de Bourg e Kedziorek (1994) apud Salomons (1995).

Salomons (1995) resumiram os três principais processos que induzem mudanças na especiação dos elementos, alterando, conseqüentemente, sua solubilidade e decorrente mobilidade, a saber:

- Diminuição do pH, que pode dissolver e/ou desadsorver metais da fase sólida;
- Alteração das condições de redução, para induzir o potencial redox para moderado a alto;

- Aumento da concentração de sais inorgânicos, criando competição pelos cátions dos sais para reações heterogêneas e complexação de dissolutos com os ânions.

5.3.3.2 Adsorção

Zuquette et al. (2008) define adsorção como “*a acumulação de um ente químico em uma interface entre fases de matéria*”. Este processo está diretamente relacionado às cargas eletrostáticas do solo, dada por seus componentes minerais e matéria orgânica (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009).

A adsorção, reação química de maior destaque, ocorre quando uma substância, denominada adsorvato, se acumula na interface sólido-líquido. Salomons (1995) explicam que este fenômeno ocorre quando partículas fornecem superfícies disponíveis para que aconteçam reações com o soluto. Boscov (2008) relata que este fato se sucede pela existência de forças, físicas ou químicas, que atraem o adsorvato à superfície do sólido. As forças físicas implicam na adsorção física, que ocorre em decorrência de forças eletrostáticas, ou seja, ligação de hidrogênio, forças de Van der Waals, atração e repulsão eletrostática segundo a Lei de Coulomb e interações dipolo-dipolo. A adsorção química é uma ligação química, normalmente covalente, entre átomos superficiais e a molécula. O fenômeno da adsorção não é permanente, sendo a adsorção física mais facilmente anulada, em relação à química (BOSCOV, 2008).

Giles et al. (1974) esclarecem que os três estados da matéria, gás, líquido e sólido (dissolvido), são sujeitos ao fenômeno da adsorção, podendo constituir um adsorvato, sendo que os dois últimos, necessariamente devem estar em solução. Segundo Nascimento e Fontes (2004), os principais fatores que influenciam na adsorção de metais são: pH, teor de matéria orgânica, composição mineralógica e granulometria, além da competição entre íons pelos sítios de sorção.

A taxa de adsorção, de acordo com Zuquette et al. (2008), é relativa à carga eletrostática dos sólidos do solo. Fagundes e Zuquette (2009) explicam que,

quando um soluto em fase aquosa percola um meio, íons e moléculas podem ser adsorvidos à superfície das partículas minerais e de matéria orgânica. Porém, este processo ocorre de forma limitada, até que seja atingida a condição de equilíbrio. Após este momento, o processo pode ser retomado por alterações nas condições do sistema líquido contaminante/meio, principalmente, relativos aos chamados atributos controladores: temperatura, pressão e pH.

A adsorção iônica é a forma mais expressiva deste fenômeno. Nada mais é do que a adsorção de íons à superfície dos argilominerais. Alguns fatores influenciam diretamente a troca iônica. Boscov (2008) cita alguns fatores determinantes que influenciam diretamente a troca iônica, a saber:

- Valência: a troca ocorre com maior facilidade quanto maior a valência do íon;
- Raio iônico do íon hidratado: quanto menor a dimensão espacial do íon, mais facilmente este será adsorvido e mais dificilmente será desorvido. Este fator cria uma ordem de adsorção preferencial para alguns cátions, a saber, em ordem decrescente: cátions monovalentes – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; cátion divalentes – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; os íons de hidrogênio são exceção;
- Concentração: elevadas concentrações de íons facilitam a adsorção;
- Tipo de argilomineral: alguns argilominerais, como ilita, caulinita e clorita, são capazes de adsorver apenas a sua superfície externa, enquanto outros, como esmectita e vermiculita, adsorvem também entre suas camadas;
- Afinidade: alguns íons não seguem a ordem de prioridades citada aqui, ficando sua adsorção regida por características específicas.

À reação contrária à adsorção dá-se o nome de desorção, também encontrada em literatura como desadsorção. Nele, as espécies químicas anteriormente adsorvidas são liberadas. Esse processo pode ser decorrente da redução da concentração do soluto no fluido ou por deslocamento em virtude de competição entre espécies químicas.

O fenômeno da adsorção é intrinsecamente ligado à superfície específica das partículas. Dessa forma, quanto menor a partícula de solo, maior será sua capacidade de adsorção e, por conseguinte, maior será sua capacidade de retenção de elementos traço poluentes.

O modo mais comum de representar a adsorção é através das isotermas de sorção. Para metais potencialmente tóxicos, existem diversos tipos de isotermas, entretanto Salomons (1995) alertam que uma isoterma dificilmente será linear e sua posição é intimamente ligada à química da água. Dessa forma, a isoterma determinada para um sólido e metal específicos sob determinados parâmetros químicos da água não poderá ser extrapolada para outras situações. Uma justificativa simples para esse fato pode ser encontrada na influência das condições químicas da água na especiação dissolvida, onde pode ocorrer competição de outros cátions, complexação de dissolutos, hidrólises, entre outras reações que interferem na adsorção de um elemento.

5.3.3.3 Precipitação

O fenômeno da precipitação consiste na transferência de soluto, o contaminante, da fase aquosa para a superfície das partículas. Esta reação gera uma substância diferente, acarretando em uma nova fase sólida cristalina (ZUQUETTE et al., 2008).

A precipitação reduz a mobilidade de metais no solo. Esta reação é dependente da química da água, regida pelas interações com sólidos do meio poroso por onde a água transita. A precipitação restringe a solubilidade dos metais, estabelecendo limites máximos para sua concentração na solução do solo (SALOMONS, 1995).

Zuquette et al. (2008) explicam que a precipitação pode ocorrer em duas fases, nucleação e crescimento da partícula, formando-se na superfície da fase sólida ou nos poros interpartículas.

Os principais fatores que regem este processo são pH, Eh e a concentração do soluto.

5.3.3.4 Complexação

Salomons (1995) relatam que são várias as reações que facilitam a mobilidade de metais potencialmente tóxicos no solo. Dentre elas, destacam-se complexação inorgânica, incluindo hidrólise, e complexação orgânica. Essas reações aumentam a solubilidade dos metais potencialmente tóxicos, facilitando sua migração e potencializando o alcance da contaminação.

Os complexos são formados por um íon metálico e um agente quelante, também conhecido como complexante, e configuram uma forma mais solúvel do que o íon por si só. Para a complexação inorgânica, segundo explicam Salomons (1995), o agente quelante mais eficiente é o cloreto.

5.3.3.5 Reações ácido-base

Yong e Mulligan (2004) explicam que reações envolvendo metais potencialmente tóxicos, partículas do solo e também ligantes, podem ser consideradas reações ácido-base se há a transferência de elétrons, onde o ácido é o doador e a base o receptor. Hidrólises com íons metálicos são influenciadas principalmente pelo pH do meio, tipo, concentração e estado de oxidação dos cátions metálicos, potencial redox do ambiente e temperatura.

5.3.3.6 Demais reações de retardamento e aceleração

Dyminsk (2006) explica de forma resumida as reações de retardamento e aceleração, a saber:

- Co-solvência: dissolução do contaminante em mais de um solvente;
- Ionização: aumento da mobilidade do contaminante na água através da dissociação de ácidos e bases;
- Sorção biológica: partição do contaminante entre solução e matéria orgânica, retendo substâncias orgânicas na matéria orgânica do solo.

Thomé e Knop (2001) retratam a filtração como a retenção de partículas em suspensão de menor dimensão na estrutura do solo.

5.3.3.7 Demais reações de degradação ou decaimento

A volatilização pode ser explicada como a difusão do contaminante sob a forma de gás (Dyminsk, 2006). Já a hidrólise, explicada por Thomé e Knop (2001), é a troca de um grupo aniônico da substância por uma hidroxila, ou seja, a reação entre o contaminante e a água. Os autores também retratam a metabolização, que é um processo que envolve reações como oxidação, redução, desalogenação e hidrólise, para transformar moléculas orgânicas em outras menores.

5.3.4 Adsorção

5.3.4.1 Batch Equilibrium Test

Ensaio de equilíbrio em lote (*Batch Equilibrium Test*) são uma forma rápida de estimar a capacidade máxima que um solo apresenta na de retenção de um contaminante (JESSBERGER, 1977 apud ZUHAIRI, 2003). São amplamente empregados para avaliar a sorção de um determinado contaminante por materiais geológicos, dentre outros motivos, por permitirem maior controle das condições físico-químicas do ambiente, como pH, Eh e condutividade elétrica.

Zuquette et al. (2008) define BET como a “*reação de um material geológico e uma solução aquosa, com composição conhecida, para uma temperatura e pressão e para um período de tempo*”.

Zuhairi (2003) caracteriza o BET como um ensaio extremo por quebrar completamente a estrutura do solo, ao inseri-lo em uma suspensão, pois, desta forma, as superfícies disponíveis para sorção da fração argila ficam completamente expostas. Zuquette et al. (2008) reforçam esta afirmação, explicando que o BET considera uma situação potencial, em que todas as

partículas do solo estão capacitadas para o contato com o contaminante, resultando, assim, em valores máximos.

O ensaio de equilíbrio em lote pode ser descrito como o contato e agitação contínua de um material geológico (adsorvente) com soluções contaminantes em concentrações diversas (onde o soluto é o adsorvato). Após esta etapa, a solução é filtrada e quimicamente analisada para determinar mudanças na concentração do soluto. O BET pode ser realizado de duas formas: variando-se a concentração de soluto em solução e mantendo constante a massa de solo, ou empregando diferentes razões solo/solução, mantendo uma mesma concentração de contaminante (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009).

O tempo de contato é o período necessário para que o equilíbrio físico-químico do sistema se estabeleça. É um fator determinante para o sucesso do ensaio de equilíbrio em lote, devendo ser suficiente para que o máximo de sorção do contaminante ocorra. Entretanto, é preciso atentar ao fato de que tempos muito extensos dão lugar para que outros processos, que não a sorção, ocorram (ZUQUETTE et al., 2008).

Roy et al. (1992) ressalta as propriedades que podem afetar os resultados do BET. Segundo os autores são relevantes para os resultados do ensaio: tempo de contato, temperatura, método de mistura, razão solo/solução, teor de umidade do adsorvente, pH da solução, hidrólise, constituintes do solo, carbono orgânico dissolvido, volatilidade, fotodegradação e biodegradação.

A determinação da adsorção característica de materiais argilosos é realizada plotando isotermas de sorção, que possibilitam a modelagem do fenômeno sorcivo, servindo, assim, como ferramenta de previsão.

5.3.4.2 Isotermas de Sorção

Segundo Zuquette et al. (2008), isoterma de sorção é “*a relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio*”. Fagundes e Zuquette (2009) entendem que uma isoterma de sorção traduz a relação entre um soluto entre duas fases separadas de equilíbrio, sob temperatura constante.

Empregadas na determinação da capacidade de adsorção de materiais argilosos, as isotermas de sorção podem ser classificadas em quatro categorias, de acordo com as inclinações iniciais das isotermas e suas curvaturas, a saber: S – sem forma sigmoidal; L – do tipo Langmuir; H – alta afinidade e; C – partição constante. As isotermas são, ainda, subdivididas em quatro subgrupos, conforme apresenta a **Figura 5.5** (GILES et al., 1974).

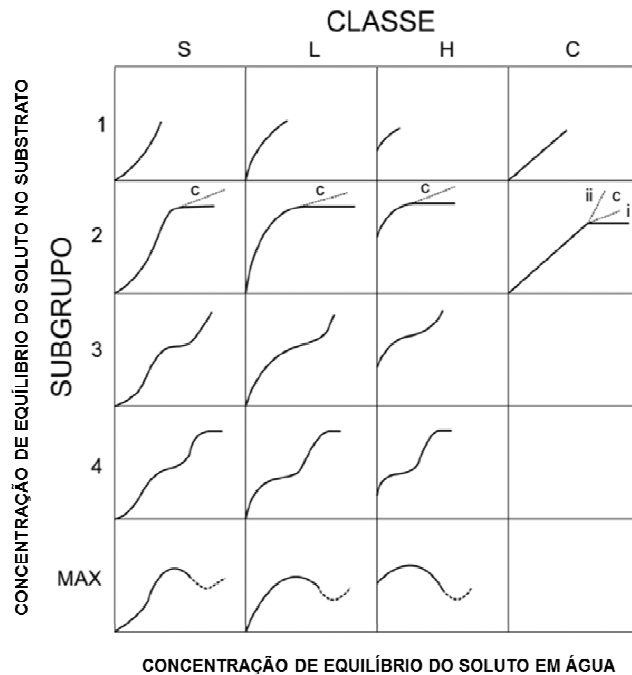


Figura 5.5 – Categorias e subgrupos de isotermas de sorção. Fonte: Fagundes e Zuquette (2009).

Segundo Giles et al. (1974), nas isotermas L e C, o coeficiente angular da reta formada (nas equações lineares) representa o incremento da concentração de soluto na fase externa do substrato.

Zuhairi (2003) explica que as isotermas de sorção são feitas plotando a quantidade de metal sorvido (S) pela concentração de equilíbrio dos metais na solução (C_{eq}). A quantidade de contaminante removido da solução por grama de solo é calculada através da **Equação 4** (ZUHAIRI, 2003).

$$S = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V \cdot 1000}{M} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde S é a quantidade de contaminante sorvido, C_0 é a concentração inicial da solução (antes de entrarem contato com o solo), C_{eq} é a concentração de equilíbrio da solução (após realização do experimento), V é o volume de solução empregado no ensaio e M é a massa de solo.

Das categorias de isotermas de sorção elencadas por Giles et al. (1974), as mais empregadas são a classe L, matematicamente simplificada pelas equações de Langmuir e Freundlich, e a classe C, traduzida pelo modelo Linear (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009). Hinz et al. (1994 apud FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009) e Hinz (2001) defendem que a simplificação das isotermas por um modelo matemático é fundamental, pois permite obter modelações razoáveis de transporte de contaminantes para a previsão do comportamento de tais poluentes em materiais geológicos.

O modelo Linear, de acordo com Zuhairi (2003); Covelo et al. (2007), é aplicável apenas em isotermas que envolvem baixas concentrações de contaminantes. O autor afirma que maiores concentrações geram sorções não-lineares e complexas.

Os dados de adsorção são limitados linearmente pela **Equação 5**.

$$S = K_d \cdot C_{eq} \quad (\text{Equação 5})$$

As isotermas de sorção Lineares permitem a determinação do coeficiente de distribuição K_d , que indica a retenção do contaminante pelos sólidos do solo (Zuhairi, 2003).

O coeficiente de distribuição (K_d) é diretamente proporcional à adsorção, isto é, demonstra maiores valores com o aumento das reações de adsorção. Entretanto, segundo EPA (1999), em casos onde a precipitação do metal é elevada, os valores de K_d podem refletir este fenômeno no lugar da adsorção.

A isoterma de Freundlich é uma evolução do modelo Linear, permitindo uma melhor caracterização de processos sorcivo que se apresentem curvilíneos. É empregada através da **Equação 6** (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009).

$$S = K_f \cdot C_{eq}^N \quad (\text{Equação 6})$$

Onde K_f é o coeficiente de partição de Freundlich [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] e N é o coeficiente exponencial de Freundlich.

O coeficiente N caracteriza o tipo de sorção ocorrido no processo, sendo que a sorção é dita favorável quando $N > 1$; desfavorável para $N < 1$; e linear para $N = 1$ (podendo empregar, neste último caso, o modelo Linear).

Fagundes e Zuquette (2009) explicam que, para simplificar a modelagem da equação de Freundlich, pode-se utilizar sua forma logarítmica, por meio da regressão dos parâmetros, representada pela **Equação 7**.

$$\log S = N \cdot \log C_{eq} + \log K_f \quad (\text{Equação 7})$$

Empregando esta formulação, N é obtido pelo coeficiente angular da reta formada, enquanto $\log K_f$ é a interceptação da reta no eixo das ordenadas.

Segundo Zaihiri (2003), o modelo de Langmuir assume três importantes conceitos: a energia de adsorção independe da cobertura da superfície e é constante; a adsorção ocorre em sítios localizados sem interação com os diversos íons da solução e; a adsorção máxima ocorre quando a superfície da partícula de argila é coberta por uma camada única de cátions.

Através do modelo de Langmuir, o fenômeno da sorção pode ser traduzido pela **Equação 8** (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009).

$$S = \frac{S_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde S_m é a quantidade máxima de soluto adsorvido pelo material geológico [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] e b é uma constante de adsorção relativa à energia de ligação [$\text{cm}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$].

Para facilitar a obtenção dos parâmetros de Langmuir (S_m e b), Fagundes e Zuquette (2009) explicam que dois procedimentos de linearização podem ser empregados, denominados Langmuir I e Langmuir II. Tais modelos são obtidos pelos diagramas de C_{eq}/S versus C_{eq} e $1/S$ versus $1/C_{eq}$, e são expressos pelas **Equações 9 e 10**, respectivamente.

$$\frac{C_{eq}}{S} = \frac{1}{S_m \cdot b} + \frac{C_{eq}}{S_m} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{b \cdot S_m \cdot C_{eq}} + \frac{1}{S_m} \quad (\text{Equação 10})$$

Assim como no modelo de Freundlich, o coeficiente angular e a interceptação da reta no eixo das ordenadas fornecem os valores para obtenção dos parâmetros, equivalendo a, para Langmuir I, $1/S_m$ e $1/S_m \cdot b$, e , para Langmuir II, $1/b \cdot S_m$ e $1/S_m$, respectivamente.

Diversos autores (ZUHAIRI, 2003; LINHARES et al., 2008) defendem que a grande vantagem no emprego do modelo de Langmuir é que este modelo define a adsorção como um fenômeno finito.

5.4 Chumbo

O Pb é um metal altamente maleável, dúctil, mau condutor de eletricidade e muito resistente a corrosão. É muito utilizado em diversas partes da indústria. Seu baixo ponto de fusão se fez vantajoso para a construção de materiais nos últimos tempos devido à facilidade de trabalho e a sua durabilidade (ADRIANO, 1986). Segundo Robinson (1978 apud ADRIANO, 1986), os únicos metais não ferrosos que são mais utilizados do que o Pb são Al, Cu e Zn. Por ser o metal predominante em resíduos de diversas atividades, o Pb se tornou indicativo na avaliação da toxicidade potencial para humanos e para o meio ambiente (TESTA, 1997).

As indústrias automobilística e de construção foram as primeiras a utilizar o Pb. Robinson (1978 apud ADRIANO, 1986) comenta que esse metal é muito utilizado na soldagem na confecção de automóveis, caminhões e ônibus, em baterias veiculares e como aditivo de gasolina. Associado em ligas metálicas com Sr, Cu e Sn, o Pb também pode ser empregado em bainhas de cabos, pigmentos, canos, lâminas, tubos, munições, calafetagem e vernizes e na produção de vários componentes inorgânicos. E tipos específicos de Pb ainda podem ser utilizados como revestimento de proteção para estruturas de aço,

em artigos de vidro, cerâmicas, em tubos de televisores e ainda como escudo contra radiação (ADRIANO, 1986).

Adriano (1986) explica que dentre os metais potencialmente tóxicos com número atômico maior que 60 (o número atômico do Pb é 82), o Pb é o mais abundante na crosta terrestre, sendo encontrado em mais de 200 minerais. Porém poucos deles são conhecidos, sendo que o mais conhecido é a galena (PbS). O Pb possui, entretanto, a capacidade de ser acumulado na estrutura mineral, substituindo cátions como K, Sr, Ba e até mesmo Ca e Na. Desta forma, pode-se encontrar Pb também em minerais de silicato, como feldspatos e pegmatitos, que são exímios acumuladores do elemento. Outros locais em que se encontra Pb com facilidade são depósitos de carvão e xisto, especialmente xisto orgânico, e coligado ao Zn e Cd em depósitos de minérios.

O Pb pode ser encontrado naturalmente nos solos normais em valores totais de até $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, conforme explicita Adriano (1986), enquanto em solos orgânicos o valor pode ser até 3 vezes maior, porém esse valor varia bastante. É de suma importância saber o valor natural (*background*) de Pb em um solo para que se possa avaliar a ocorrência de contaminação.

De acordo com Alloway (1990 apud PIERANGELI et al., 2001), a mobilidade do Pb está relacionada a sua especiação na solução do solo, isto é, forma em que se apresenta, além das interações com a fase sólida do sistema.

Segundo Adriano (1986), são vários os fatores que determinam a distribuição do chumbo no perfil de solo, destacando-se processos pedogenéticos, efeitos climáticos e topográficos e atividade microbiana.

Análises estatísticas mostram que a matéria orgânica e a fração argilosa são os principais contribuintes para o fenômeno de adsorção do Pb (SOLDATINI et al., 1976 apud EPA, 1999).

A fixação de Pb pela matéria orgânica faz com que, nos perfis de solo, o metal se encontre em maiores quantidades no horizonte superficial, diminuindo com o aumento da profundidade. Um dos mecanismos que promove essa fixação é a

troca catiônica, onde os íons metálicos bivalentes substituem os íons H^+ da matéria orgânica, liberando dois íons H^+ para a solução (ADRIANO, 1986).

Segundo Covelo et al. (2007), a matéria orgânica presente no solo pode reter metais tanto por meio de interações iônicas, quanto por complexação, especialmente em se tratando do Pb.

McKenzie (1980), por outro lado, explica que a presença de outros elementos no solo como óxidos de Mn e Fe e até de Al influenciam significativamente na adsorção do Pb. O autor elucida que o óxido de Mn possui capacidade de adsorção muito maior do que o óxido de Fe e que o Pb é mais fortemente adsorvido por essa substância do que qualquer outro metal para uma extensa faixa de valores de pH, além de relatar notável dificuldade para remover o chumbo adsorvido no óxido de Mn.

Em seu estudo, McKenzie (1980) observou que grande quantidade de Pb fica retida nas camadas intermediárias da birnessita¹, resultando em uma maior remoção do metal do que seria possível se este fosse adsorvido nas monocamadas de superfície. Foi constatado, ainda, que em baixas concentrações, o Pb apresenta uma maior afinidade com a superfície da hematita do que com a goethita, mesmo este último argilomineral possuindo superfície específica elevada quando comparado à hematita. Pela resistência apresentada na extração do metal adsorvido à hematita, o autor sugere que este argilomineral também possui grande importância na retenção do Pb.

Com relação à adsorção, Covelo et al. (2007) relatam que óxidos de Fe e Mn são especialmente importantes na imobilização do Pb. Os autores destacam que o estado de oxidação do metal e seu raio iônico atuam na força da ligação solo-metal, que é maior quanto maior a valência do íon, e é indiretamente proporcional ao raio iônico das espécies.

EPA (1999) relata que as reações entre solo e Pb são influenciadas por constituintes aniônicos do solo como fosfatos, cloretos e carbonatos, reduzindo

¹ Óxido mineral composto por manganês associado a cálcio, potássio e sódio. Empregado no estudo de McKenzie (1980).

a adsorção pela formação de complexos e induzindo a precipitação de minerais de solubilidade limitada. O autor acrescenta que para uma dada faixa de pH (4 a 11), a adsorção do Pb aumenta com o aumento do pH.

Em sua pesquisa, EPA (1999) concluiu que quando a concentração de Pb em suspensões de solo excede 4 mg.L^{-1} com pH na faixa de 4 ou 2 mg.L^{-1} para pH igual a 8, o metal pode precipitar. Os autores sugerem que, na presença de fosfato ou cloreto, o limite da solubilidade do metal ocorre para concentrações inferiores a $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH equivalente a 4 e $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ para ambientes básicos, com pH igual a 8. Em ensaios em que a concentração do metal excede tais valores, é possível identificar a precipitação através da análise do parâmetro K_d (coeficiente de distribuição), que reflete este fenômeno com maior intensidade do que as reações de adsorção.

Singh e Sekhon (1977 apud EPA, 1999) determinaram para 7 solos alcalinos que os principais fatores que afetaram a adsorção de chumbo foram a fração argila, o teor de matéria orgânica e o carbonato de cálcio. Já Abd-Elfattah e Wada (1981 apud EPA, 1999) elegeram para seus solos que os principais constituintes que favoreceram a adsorção foram óxidos de Fe, haloisita, imogolita, alofana, matéria orgânica, caulinita e montmorilonitas, nesta ordem.

Em um estudo específico sobre a caulinita, Coles e Yong (2002) identificaram evidências de que este argilomineral foi capaz de adsorver tanto Pb bivalente (Pb^{2+}) quanto monovalente (PbCl^+). A ordem seletiva de adsorção identificada por estes autores, para soluções com pH entre 4 e 6, foi $\text{Pb}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Cd}^{2+}$. Para valores mais elevados de pH e de concentração de metal na solução, foi notado aumento da retenção de Cd em comparação ao Pb. Os autores concluíram que este o referido aumento se deve a menor competitividade entre os íons H^+ e os íons metálicos pelos sítios de adsorção, e pela formação de CdCl^+ para menores concentrações de sal, relativamente ao PbCl^+ .

Kummer et al. (2011) identificaram, a partir de extrações sequenciais de solo contaminado por Pb, que o metal apresentava-se em maior parte associado a carbonatos, seguido por frações residuais e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade.

Pierangeli et al. (2001) acrescentam, ainda, que a adsorção e dessorção de Pb pode ser influenciada pela concentração salina da solução do solo.

De maneira geral, EPA (1999) defende que, em concentrações traço, o Pb é fortemente adsorvido por solos, sendo que os valores do coeficiente de distribuição aumentam consideravelmente quando reduzida a concentração de Pb na solução.

Pehlivan et al. (2008) esclarecem que o efeito do pH é muitas vezes a variável que detém maior influência sobre a sorção do Pb. Os autores atribuem este fato, em parte, aos íons de H^+ , que são adsorvatos fortemente competitivos, além do pH da solução influenciar diretamente a ionização da superfície das partículas de solo.

Segundo Vilar et al. (2008), o cloreto de chumbo II ($PbCl_2$) possui baixa solubilidade. Holdich e Lawson (1987) relatam que a solubilidade do $PbCl_2$ é dependente da atividade dos íons de cloro e chumbo, que por sua vez reagem às condições termodinâmicas do meio.

Warren e Henein (1997) se referem ao cloreto de chumbo II como um sal relativamente insolúvel. Tais autores avaliaram a solubilidade do composto em dimetilsulfóxido e encontraram variação entre 0,1 e 0,125 mol.L⁻¹ para temperaturas entre cerca de 26,5 e 46,5°C.

Bourg e Loch (1995) abordam a influencia do pH e das condições de oxirredução na solubilidade e mobilidade de metais potencialmente tóxicos, comportamento evidenciado na **Figura 5.6**.

Os autores explicam que em condições redutoras, os cátions dos metais podem ser removidos de soluções se houver disponibilidade de enxofre. Destacam ainda que em condições oxidantes e levemente redutoras, com pH neutro ou moderadamente alcalino, os cátions dos metais potencialmente tóxicos podem ter sua solubilidade reduzida devido à precipitação de óxidos, hidróxidos e carbonatos.

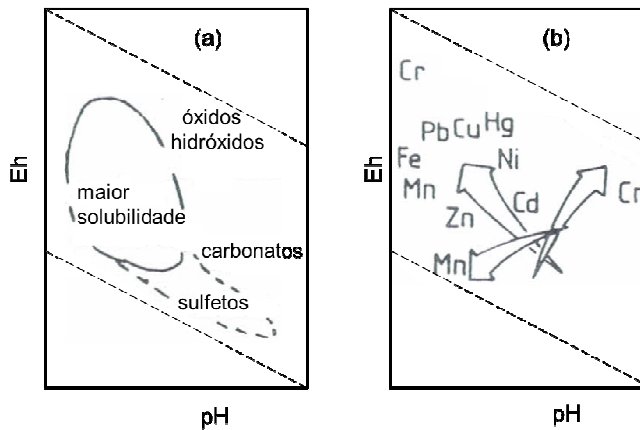


Figura 5.6 – Tendências da solubilidade de metais potencialmente tóxicos em relação ao pH e Eh (na ausência de matéria orgânica dissolvida ou sólida). (a) Principais minerais que controlam a solubilidade de metais potencialmente tóxicos. (b) Tendências de aumento da solubilidade (linhas pontilhadas indicam solubilidade e mobilidade maiores quando a disponibilidade de S é limitada). Modificado de Bourg e Loch (1995).

A **Figura 5.7** ilustra de maneira geral a influência das condições de pH na solubilidade de cátions e ânions de metais potencialmente tóxicos.

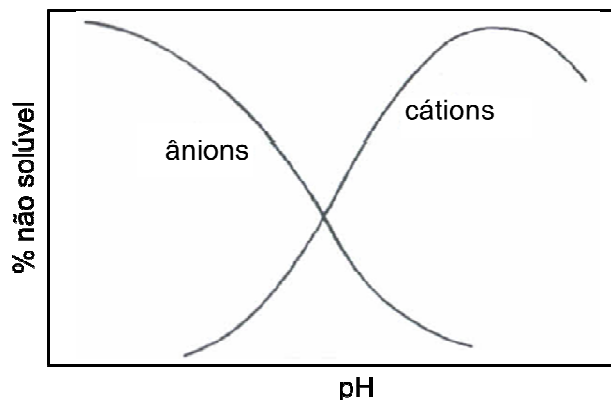


Figura 5.7 – Comportamento de adsorção e precipitação típico de cátions e ânions de metais potencialmente tóxicos como função do pH. Modificado de Bourg e Loch (1995).

Shuqair (2002) relata que para condições de pH entre 6 e 8, o Pb pode perder solubilidade em função da precipitação nas formas de carbonato (PbCO_3) e fosfato (PbPO_4).

A **Figura 5.8** mostra o efeito do pH na precipitação dos metais Zn, Cu e Pb em soluções com concentração de 300 meq.L^{-1} e em soluções de nitrato mistas com concentração de 100 meq.L^{-1} de cada metal (Zn, Cu e Pb).

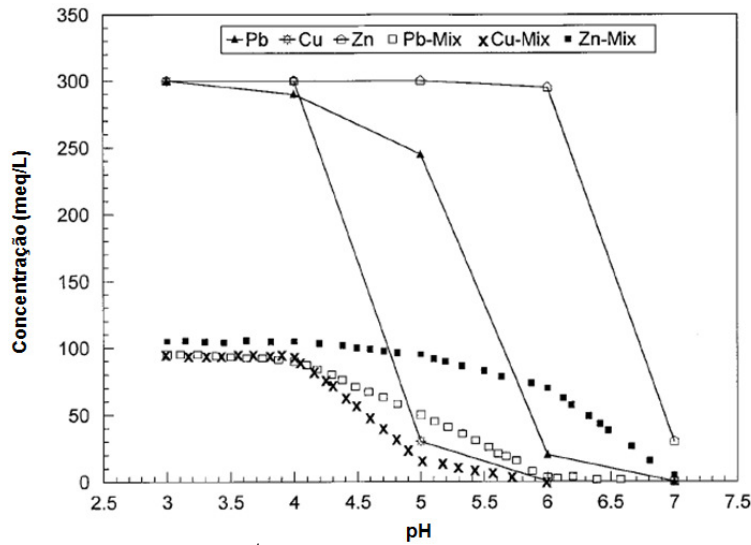


Figura 5.8 - Concentração (meq.L⁻¹) x pH: efeito do pH na precipitação de metais Pb, Cu e Zn. Modificado de Yong (2001).

O diagrama apresentado na **Figura 5.9** representa a relação geral entre precipitação e solubilidade e pH para complexos metal-hidróxidos, mostrando a sorção dos metais por frações do solo.

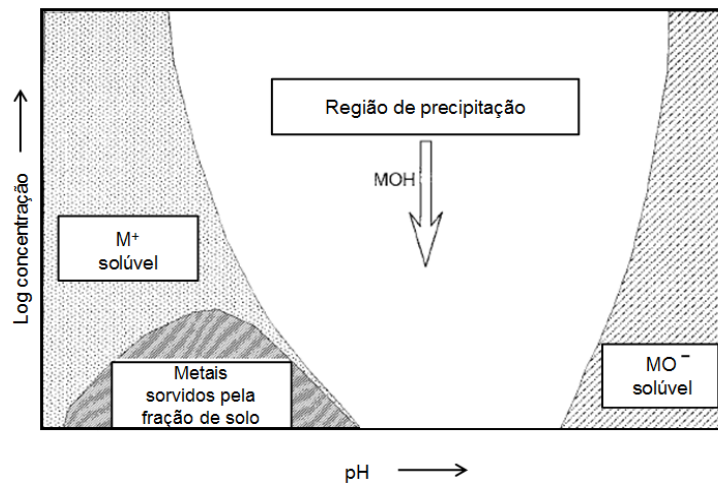


Figura 5.9 - Diagrama solubilidade-precipitação x pH para complexos metal-hidróxido. Modificado de Yong (2001).

A adsorção de Pb por solos, especialmente os argilosos, pode ser descrita para objetivos práticos através das isotermas de Langmuir e Freundlich.

5.5 Barreiras Selantes

Na tentativa de impedir que contaminantes provenientes de resíduos se dispersem pelo solo e, conseqüentemente, atinjam o nível freático, são

construídas as barreiras selantes, como já citado. Boscov (2008) explica que barreiras selantes podem ser construídas apenas com solo natural, solo compactado, misturas de solos com bentonita, materiais sintéticos ou, ainda, por combinações destes *liners*.

De acordo com Christensen et al. (1994), a barreira selante deve ser projetada especificamente para o tipo de material que será utilizado.

As barreiras selantes podem ser entendidas como uma camada isolante (BASSO, 2003). Tais barreiras normalmente são utilizadas para dois propósitos em repositórios de resíduos, a saber (SHARMA e LEWIS, 1994):

- Como cobertura, a fim de limitar a geração de lixiviado e contaminação da água superficial, formando uma barreira contra águas pluviométricas e outros líquidos percolantes;
- Como barreira de contenção do fluido químico gerado pela decomposição dos resíduos, a fim de impedir ou reduzir sua migração para o subsolo e água subterrânea.

De acordo com Basso (2003), a barreira de contenção de lixiviado tem a finalidade de garantir a separação física entre solo natural e resíduos e impedir a infiltração do lixiviado formado no interior do repositório, o que minimiza a migração de contaminantes para o meio ambiente. Já a cobertura deve, além de impedir a infiltração das águas da chuva, impedir o escape de gases potencialmente tóxicos, também gerados pela decomposição dos resíduos, evitar a erosão e agir como barreira isolante entre os resíduos e o ambiente externo. A **Figura 5.10** ilustra um esquema simples de repositório de resíduos com a cobertura e a barreira de contenção de lixiviado (encapsulamento).

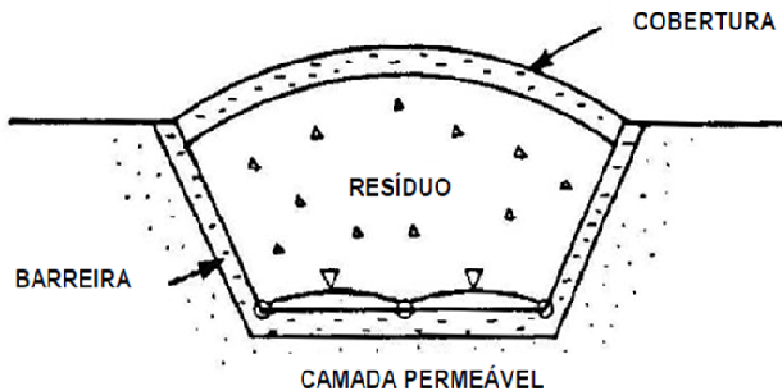


Figura 5.10 – Repositório de resíduos (ROWE, 1988 apud BASSO, 2003).

Yong (2001) divide as propriedades das barreiras em dois segmentos: propriedades relacionadas aos processos de transporte de contaminantes, como permeabilidade, porosidade, densidade, estrutura do solo, grau de saturação, entre outras; e propriedades relacionadas à resistência e compactação do solo, ou seja, suas propriedades físico-mecânicas que determinam a estabilidade da barreira.

As barreiras selantes destinadas à contenção do lixiviado devem apresentar como principais características: a) baixa condutividade hidráulica e b) compatibilidade química com o líquido lixiviado. Já as barreiras destinadas à cobertura devem atuar apenas para impedir que a água atinja os resíduos, conforme explicam Sharma e Lewis (1994), não requerendo compatibilidade química. Porém, esses *liners* são mais solicitados quanto à durabilidade e exposição, já que são sujeitos a fenômenos como desidratação e erosão.

A principal exigência para uma barreira selante é a baixa permeabilidade. A capacidade de transmissão de um fluido no solo é mensurada em termos da taxa de fluxo do fluido por volume representativo de solo (YONG, 2001). Desta forma, a condutividade hidráulica se faz a propriedade mais importante, sendo regida pela Lei de Darcy. Bueno e Vilar (1979) explicam que esta lei é extremamente importante para a percolação de líquidos no solo e estabelece o “movimento da água em meios porosos”. Os autores enunciam a Lei de Darcy para escoamento laminar, dada pela **Equação 11**.

$$v = k \cdot i \quad (\text{Equação 11})$$

Onde v é a velocidade de descarga, k é o coeficiente de permeabilidade de Darcy e i é o gradiente hidráulico que representa a perda de carga h que decorre da percolação de água para a distância L .

Sharma e Lewis (1994) explicam que Lei de Darcy estabelece uma relação empírica entre a taxa de fluxo (q) por uma área (A) e o gradiente hidráulico (i), que é a força motriz. A referida relação pode ser observada na **Equação 12**.

$$q = k \cdot i \cdot A \quad (\text{Equação 12})$$

onde k é o coeficiente de permeabilidade ou de condutividade hidráulica.

O coeficiente de permeabilidade, segundo Sharma e Lewis (1994), é dependente de condições tanto do meio poroso quanto do fluido. Desta forma, Olson e Daniel (1981) e Mitchell (1993) apud Sharma e Lewis (op. cit.) reformularam a Equação 4, resultando na **Equação 13**.

$$q = K \cdot \frac{\gamma}{\mu} \cdot i \cdot A \quad (\text{Equação 13})$$

onde K é a permeabilidade intrínseca, γ é o peso específico do fluido que permeia e μ é a viscosidade do fluido. Sendo que $k = K\gamma/\mu$.

Existem ainda outras formas de expressar a condutividade hidráulica que evidenciam sua dependência com diversos fatores do meio e do fluido. Uma delas é a equação de Kozeny-Carman, que envolve fatores como formato do poro (k_o), tortuosidade do caminho do fluido (T), área específica da partícula de solo (S_o), peso específico do fluido (γ), viscosidade do fluido (μ) e índice de vazios (e) (Sharma e Lewis, 1994). Essa relação pode ser vislumbrada na **Equação 14**.

$$k = \frac{1}{k_o \cdot T^2 \cdot S_o^2} \cdot \frac{e^3}{1+e} \quad (\text{Equação 14})$$

A condutividade hidráulica é intrinsecamente dependente das propriedades do solo. Sharma e Lewis (1994) apresentam as principais propriedades relacionadas à condutividade hidráulica, a saber: dimensão das partículas,

índice de vazios, composição, estrutura e grau de saturação. A influência da dimensão das partículas pode ser explicada pelo fato de que menores partículas produzirão menores vazios, gerando uma menor condutividade hidráulica. Portanto, menor índice de vazios também resulta no decréscimo da condutividade hidráulica. A composição altera a permeabilidade pela superfície específica e pela troca de íons, ambas de forma inversa (quanto maior a superfície específica e a troca iônica, menor a condutividade hidráulica). Estruturas floculadas apresentam maior permeabilidade por possuírem mais vazios. O grau de saturação também tem relação inversa com a condutividade hidráulica.

Sharma e Lewis (1994) atentam para o fato de que aspectos da substância química, ou seja, do fluido também interferem na condutividade hidráulica de um solo. Na verdade, esses fatores e propriedades, em sua maioria, são interdependentes. Um bom exemplo é a espessura da camada difusa que influencia a estrutura do solo que, por sua vez, influencia a permeabilidade. O líquido altera essa espessura através de sua constante dielétrica, valência de seus cátions, concentração eletrolítica, dentre outros fatores.

Sharma e Lewis (1994) explicam que, em se tratando de barreiras selantes de solo, os principais aspectos a considerar são:

- Tipo de solo;
- Teor de umidade;
- Densidade;
- Grau de saturação;
- Preparação do solo;
- Quebra de torrões de solo;
- Espessura da barreira;
- Suporte;
- Procedimentos de construção;
- Influências do meio ambiente.

Leite (2001) explica que para a construção de barreiras selantes de solo, teoricamente, é possível empregar qualquer material natural que apresente

baixa permeabilidade, já que esta propriedade é indispensável. Porém, existem diversos fatores limitantes, que reduzem o número de materiais com potencial para esta utilização. Desta forma, a argila é vastamente empregada em obras ambientais. Entretanto quando o material argiloso não é disponível na região ou não é economicamente viável, é possível utilizar misturas de solos menos finos com bentonita (SHARMA e LEWIS, 1994). Christensen et al. (1994) explicam que bentonita é uma expressão geral que indica minerais capazes de expandir quando em contato com água. A **Tabela 5.2** apresenta diversos usos da argila para controle de contaminação/poluição e proteção do meio ambiente.

Tabela 5.2 – Aplicações das argilas para o controle de contaminação/poluição e proteção do meio ambiente. Modificado de Churchman et al. (2006).

Contaminantes	Uso atual ou potencial	Pré-tratamentos requeridos	Propriedades relevantes da argila
Cátions de metais potencialmente tóxicos e cátions simples	Real, principalmente passivo (<i>liners</i> , solos)	Normalmente nenhum; ocasionalmente alguma modificação orgânicas e inorgânicas	Carga, superfície específica, grupos reativos da superfície
Cátions orgânicos e biológicos	Potencial para tratamento para água e águas residuais e controle de pesticidas	Geralmente nenhum, exceto saturação de cátion	Carga, superfície específica, especialmente entre as camadas
Moléculas orgânicas não-iônicas	Real para tratamento para água e águas residuais; potencial para barreiras de rejeitos e controle de pesticidas	Saturação de cátions, modificações orgânicas e inorgânicas	Carga
Ânions	Real para tratamento para água e águas residuais; potencial para controle de lixiviado e pesticidas	Modificações orgânicas apropriadas	Carga
Turbidez e tratamento residual de substâncias químicas	Real para tratamento de água potável, águas residuais e esgoto	Geralmente nenhum	Coloides, de dimensões à carga, carga, superfície específica
Lixiviados	Real para <i>liners</i> de rejeitos e armazenamento de lixo radioativo	Geralmente nenhum, exceto saturação de cátion	Capacidade de expansão, carga, superfície específica, grupos reativos da superfície

Grim (1965) define a argila como um material natural, terroso, de granulação fina, que, em presença de certa umidade, desenvolve plasticidade. Sharma e

Lewis (1994) acrescentam que a argila, além da plasticidade também apresenta coesão. Segundo Grim (1965), este material é composto basicamente por sílica, alumina e água, porém é comum encontrar também na composição desses minerais ferro, álcalis e alcalino-terrosos. Segundo o autor, as argilas são resultantes do intemperismo, formadas por ações hidrotermais em associação com outros elementos ou, ainda, pela sedimentação. Em geral, sua síntese ocorre sob elevadas pressões e temperaturas, na presença de álcalis e ácidos, a partir de óxidos, hidróxidos e diferentes minerais, com destaque ao feldspato. A alteração hidrotérmica ocorre sob a ação de líquidos e gases em temperaturas elevadas, especialmente vapor superaquecido ou soluções aquosas (BATEMAN, 1959 apud SANTOS, 1989). Grim (1965) explica que as alterações de argilas decorrentes de ações hidrotermais são normalmente produto de nascentes de água quente e gêiseres e encontram-se, geralmente, próximas de depósitos metalíferos. O processo de intemperismo que dá origem a argilas depende dos seguintes fatores: rocha de origem, clima (temperatura e pluviosidade), topografia, vegetação e tempo. Santos (1989) acrescenta que no processo de alteração por intemperismo, os elementos alcalinos e alcalino-terrosos presentes na rocha matriz são de fundamental importância. Em função de todos os fatores que influenciam a alteração de rochas, de uma mesma rocha matriz podem ter origem os mais variados minerais. A sedimentação é difícil de estudar. Especialistas afirmam existir uma correlação entre a idade geológica do sedimento e o tipo de argilomineral predominante nele. Desta forma, os sedimentos são divididos em recentes e antigos. Os sedimentos recentes são compostos, em sua maioria, por misturas complexas de materiais pouco cristalizados. Já os sedimentos antigos possuem uma grande variedade de tipo, origem e idade geológica (GRIM, 1965). Velde (1992) esclarece o ciclo de alteração dos argilominerais, visto na **Figura 5.11**, ilustrando a formação do solo e erosão, sedimentação após transporte fluvial, diagênese superficial e subterrânea e metamorfismo, que transforma argilas em micas e outros minerais não argilosos. O ciclo mostra que as rochas metamórficas podem ser posteriormente levadas à superfície e formar solos argilosos, reiniciando o ciclo. A alteração hidrotermal dá origem à argila a partir de rochas cristalinas transformando antigos minerais pela

interação de soluções químicas agressivas. O autor atenta para o fato de que os processos de alteração hidrotermal e intemperismo são parecidos na natureza, porém diferem no regime de temperatura.

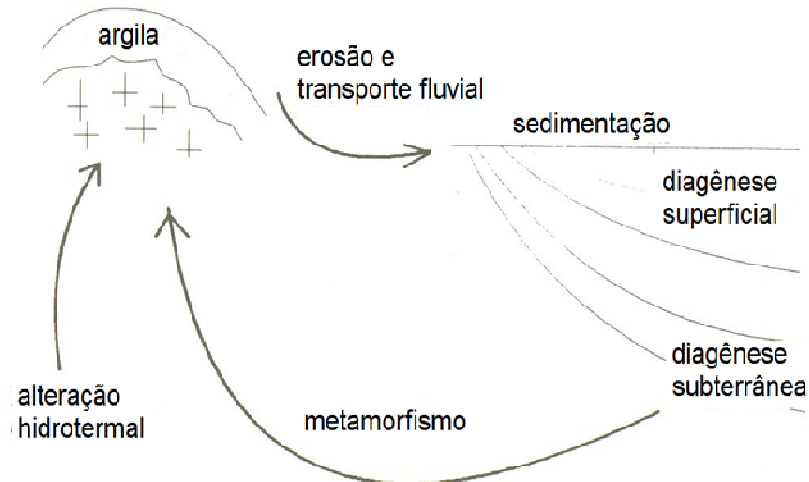


Figura 5.11 – Ciclo da argila. Modificado de Velde (1992).

As partículas constituintes do mineral de argila possuem dimensões diminutas, porém existem divergências quanto ao tamanho máximo dessas partículas. Em geologia, a inclinação é adotar 2 μm como maior dimensão de uma partícula de argila (GRIM, 1965). Desta forma, fração argila é a parte do solo formada apenas por partículas de diâmetro inferior a 2 μm .

Boscov (2008) explica que nas últimas décadas tem se pesquisado mais sobre a habilidade do solo em reter contaminantes e conclui-se que essa capacidade do solo se dá, principalmente, pelos argilominerais nele presentes. Segundo Santos (1989), a argila é constituída por partículas de um ou mais argilominerais e por teores de outros materiais e minerais, como matéria orgânica, sais solúveis, e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros, podendo ainda conter minerais amorfos.

Para que um material seja definido como argila, Santos (1989) explica que este deve se caracterizar por:

- a) Constituir-se essencialmente por argilominerais, normalmente cristalinos;

- b) Possuir grande parte de suas partículas com diâmetro igual ou inferior a 2 μm ;
- c) Tornar-se plástica após pulverização e umedecimento, com exceções, ser dura e rígida após secagem e adquirir dureza de aço após queima em temperatura superior a 1000 $^{\circ}\text{C}$;
- d) Possuir uma capacidade de troca catiônica entre 3 e 150 meq.100g⁻¹ de argila.

Segundo o Comité International pour l'Etude des Argiles, citado por Santos (1989), pode-se definir argilominerais cristalinos como "*silicatos hidratados de reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados em forma hexagonal, condensados por folhas ou camadas octaédricas*".

A propriedade mais importante da argila, segundo Velde (1992), é a expansão, ou seja, capacidade de alterar seu volume através da absorção de moléculas de água ou outros íons polares. Dessa forma, explica o autor, é possível dividir os minerais de argila em expansivos e não expansivos. O autor estabelece como a segunda propriedade mais importante a estrutura e composição, que são utilizadas inclusive para classificar os argilominerais.

Os argilominerais são os coloides de maior importância do solo e determinam ou influenciam várias das suas propriedades. Coloides são partículas de tamanho diminuto cujo comportamento é regido por forças de superfície (BOSCOV, 2008). Ostwald (1937 apud SANTOS, 1989) é mais específico, definindo coloide como um sistema disperso que possui partículas com dimensões entre 0,1 μm e 0,001 μm . As pequenas dimensões dessas partículas garantem às argilas uma grande área superficial, que é definida como a superfície externa das partículas em relação ao peso específico. A essa superfície é atraída água, formando um reservatório de água no ambiente. Velde (1992) explica que a camada de água adsorvida à superfície confere à argila uma maior tendência de se manter em suspensão em meio aquoso, podendo ser facilmente transportada. Algumas argilas podem absorver a água além de adsorvê-la, ou seja, incorporá-la em sua estrutura cristalina.

Segundo Boscov (2008), essas pequenas partículas possuem, em relação a sua área superficial, carga elétrica elevada, possibilitando assim que íons formem uma camada adsorvida que pode sofrer substituições, configurando uma composição inconstante a essa camada. Em geral, a carga elétrica presente na superfície dos argilominerais é negativa, atraindo assim cátions e moléculas polares, como a água. Daí surge uma das características mais importantes no estudo da capacidade de retenção dos solos: a capacidade de troca catiônica (CTC).

A interação das partículas de argila com a água é de extrema importância, pois governa diversos dos fenômenos e propriedades atribuídos a esse mineral. Sharma e Lewis (1994) explicam que as partículas de argilas são negativamente carregadas, atraindo cátions a sua superfície onde são mantidos firmemente adsorvidos. Porém, restam íons, entre ânions e cátions, na forma de precipitados de sais. Estes passam a se movimentar em resposta às cargas de atração e repulsão. Este processo resultará em uma alta concentração de cátions próximo à superfície das partículas e alta concentração de ânions a certa distância dela. A superfície e as cargas positivas adjacentes a ela formam a chamada dupla camada difusa. A **Figura 5.12** representa este fenômeno.

Santos (1989) enuncia ainda outras propriedades de maior importância da argila, a saber: plasticidade, resistência mecânica úmido e a seco, retração linear de secagem, compactação e viscosidade de dispersões coloidais aquosas e destaca que essas propriedades são desenvolvidas na presença de água. Isto ocorre porque, conforme mostrado por GRIM em 1965, citado por Santos (1989), a água adsorvida na superfície dos argilominerais possui propriedades diferentes da água líquida, isto é, a água adsorvida possui moléculas acomodadas em uma estrutura rígida que é dependente da natureza do argilomineral e dos cátions ou ânions adsorvidos em sua superfície.

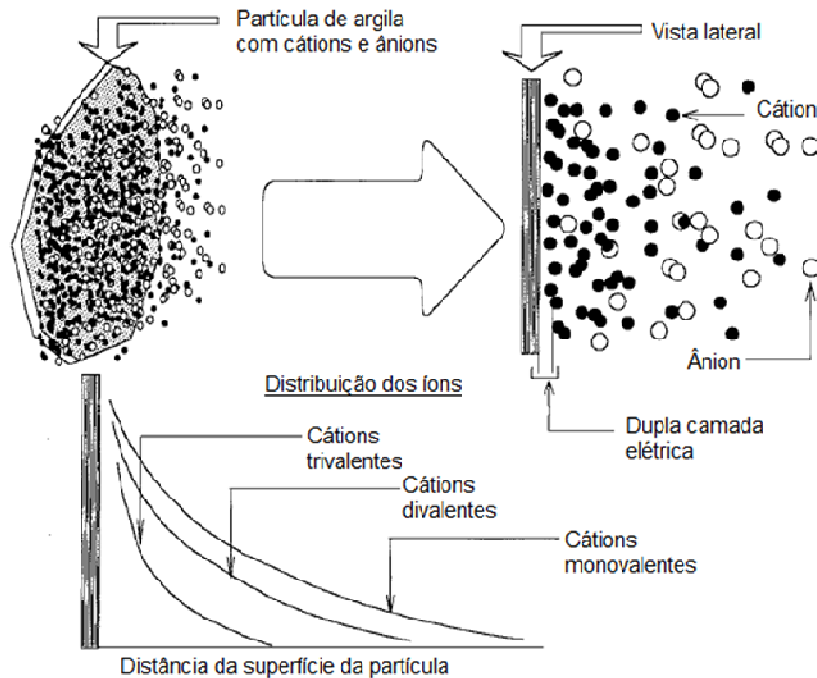


Figura 5.12 – Esquema representativo da dupla camada difusa e distribuição de cátions adjacentes à superfície da partícula. Modificado de Yong (2001).

As propriedades dos argilominerais são regidas por alguns fatores específicos. Grim (1965) expõe esses fatores: composição do argilomineral; matéria orgânica; íons trocáveis e sais solúveis; distribuição granulométrica. Os fatores citados não são os únicos a influenciar o comportamento das argilas, mas são os principais. O solo é um sistema muito complexo e elementos que possam influenciar sua estrutura ou suas partículas acabam por estimular mudanças em suas propriedades. A **Tabela 5.3** apresenta as principais características físicas e químicas dos argilominerais.

A troca iônica é de suma importância para o uso da argila na retenção de contaminantes. A reação de troca é um processo estequiométrico. A sorção de ânions e cátions pelas partículas de solo ocorre apenas em meio aquoso. Na parte externa da sílica-alumina da unidade estrutural são mantidos os íons trocáveis, de forma que as substituições não afetam a estrutura do argilomineral.

Tabela 5.3 – Características físicas e químicas importantes dos argilominerais. Modificado de Murray (2007)

Propriedades Mais Importantes dos Argilominerais
Porcentagem de grãos (> 44 µm)
Tamanho, forma e distribuição das partículas
Mineralogia
Superfície específica e carga
pH
Capacidade de troca iônica
Cor e brilho
Capacidade de sorção
Reologia
Propriedades cerâmicas
Dispersabilidade

Mais relevante do que a troca iônica, quando o foco são os argilominerais, é a troca catiônica. A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade amplamente estudada e restrita à fração de argila do solo. Existem três justificativas para a ocorrência deste fenômeno. A primeira refere-se aos vínculos quebrados nas arestas da sílica-alumina, que deixam cargas desbalanceadas, propiciando, assim, a adsorção de cátion para restabelecer o equilíbrio. O segundo motivo para que a troca aconteça são as substituições de alumínio trivalente por silício tetravalente na folha tetraédrica que ocorrem dentro da estrutura. Essas substituições resultam em um desequilíbrio de cargas no interior da estrutura do argilomineral. Nem todos os argilominerais estão sujeitos a esse evento, que é mais comum em partículas com superfícies clivadas e em montmorilonitas e vermiculitas, representando até 80% de toda a troca catiônica desses grupos. A terceira justificativa para que ocorram trocas catiônicas são as hidroxilas expostas. O hidrogênio dessas hidroxilas pode ser substituído por cátions permutáveis. Esta justificativa é particularmente importante para caulinitas e haloisitas (GRIM, 1965). Santos (1989) explica que os íons trocáveis influem diretamente sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila.

As relações existentes entre a massa e o volume do sistema de solo também são de suma importância. Essas relações definem várias propriedades relevantes para o emprego do solo como barreira selante. A **Figura 5.13**

apresenta o diagrama de fases do solo e a **Tabela 5.4** apresenta índices de massa-volume estabelecido pela relação entre as massas e volumes das diferentes fases do solo.

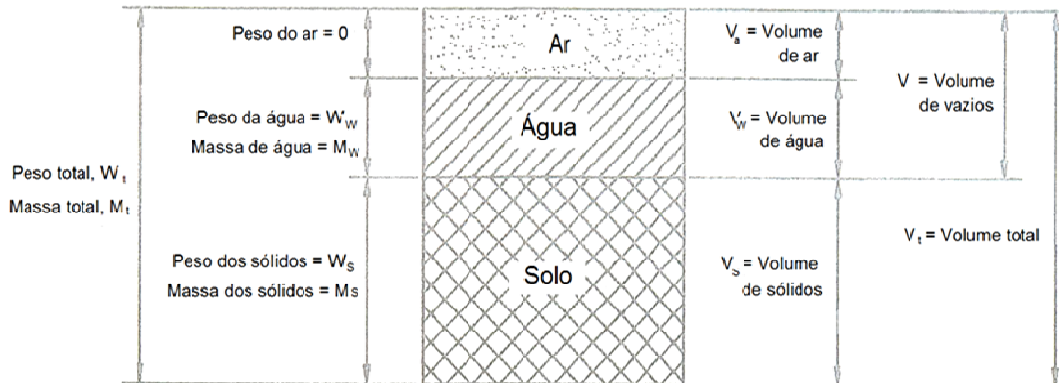


Figura 5.13 – Diagrama de fases do solo. Modificado de Sharma e Reddy (2004).

Tabela 5.4 – Relações de massa e volume do solo. Modificado de Sharma e Reddy (2004).

Índice	Definição	Unidade
Volume de vazios, V_v	V_v / V_s	adimensional
Porosidade, n	$V_v / V_t \times 100$	%
Grau de saturação, S_r	$V_w / V_v \times 100$	%
Teor de umidade, w	$M_w / M_s \times 100$	%
Massa específica total, ρ_t	M_t / V_t	g.cm^{-3}
Massa específica seca, ρ_d	M_s / V_t	g.cm^{-3}
Massa específica saturada, ρ_{sat}	M_t / V_t quando $S = 100\%$	g.cm^{-3}
Massa específica submersa, ρ_{sub}	$\rho_{sat} - \rho_w$	g.cm^{-3}
Massa específica dos sólidos, ρ_s	M_s / V_s	g.cm^{-3}

Para melhorar as propriedades do solo, emprega-se a compactação. Sharma e Reddy (2004) definem compactação com o aumento da densidade de um solo não saturado obtido através da redução do volume de vazios. Boscov (2008) expõe que a camada de argila compactada, conhecida como CCL (compacted clay liner), exerce as funções de contenção e atenuação de contaminantes. Sharma e Lewis (1994) apresentam como principais fatores que determinam o sucesso de uma barreira compactada são distribuição dos poros, mineralogia da argila, teor de umidade e método empregado. Christensen et al. (1994) explicam a dependência entre a condutividade hidráulica apresentada pelo solo, a compactação e o teor de umidade empregado. Segundo o autor, isso

ocorre porque, com o esforço da compactação, existe um aumento da massa específica e do teor de umidade. Porém essa interdependência não é linear, produzindo, assim, um ponto de máxima massa específica para determinado esforço de compactação em certo teor de umidade que leva a menor condutividade hidráulica naquelas condições. A relação entre a condutividade hidráulica, compactação e arranjo das partículas de solo, sugerida por Lambe (1958 apud SHARMA e LEWIS, 1994) é evidenciada na **Figura 5.14**.

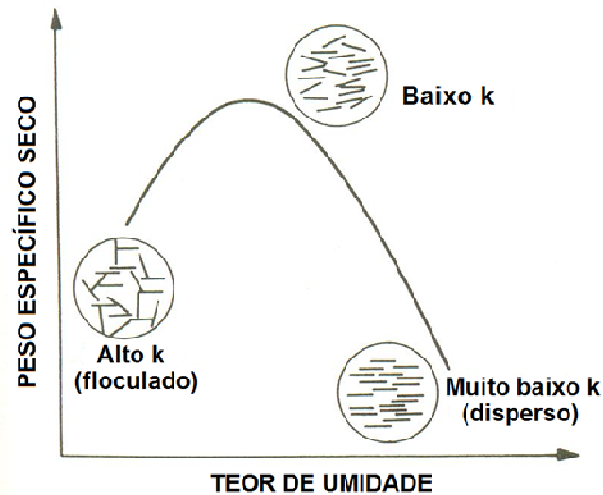


Figura 5.14 – Relação entre condutividade hidráulica, compactação e arranjo das partículas de solo. Modificado de Lambe (1958).

Segundo Boscov (2008), a aplicação de uma camada única de solo compactado só é possível mediante algumas circunstâncias específicas, a saber: solo constituinte da barreira com alta capacidade de retenção de contaminantes, nível de água profundo com amplas camadas de solo não-saturado e condições hidrogeológicas e climáticas favoráveis. Christensen et al. (1994) esclarecem que um dos benefícios de se utilizar sistemas de barreira dupla é que se pode quantificar o desempenho do sistema.

Alguns fatores podem comprometer a eficiência da barreira argilosa compactada. Christensen et al. (1994) sugerem como elementos determinantes no desempenho das barreiras a metodologia e execução da construção, resíduo que origina o lixiviado, qualidade do material empregado na barreira e o transporte de contaminantes. O autor diz que deve ser tomado o máximo

cuidado com a execução da barreira, principalmente quanto à compactação e teor de umidade. Boscov (2008), por sua vez, expõe que o maior problema, quanto ao solo, é a incompatibilidade química do solo com o líquido contaminado, que pode alterar as propriedades do solo, incluindo alterações na compressibilidade e resistência, aumentando sua condutividade hidráulica. Quando se trata de solo compactado, a preocupação é quanto ao surgimento de trincas de secagem, expansão ou resultantes de recalques diferenciais. Para resolver ou evitar estes problemas deve-se pesquisar previamente a compatibilidade entre solo e contaminante e adotar métodos construtivos que impeçam ou reduzam o aparecimento das trincas.

Boscov (2008) explica que as partículas de argilominerais dificilmente são solubilizadas por substâncias químicas, porém a estrutura do solo pode sofrer alterações acarretando sérios problemas aos *liners*. Forças de repulsão entre as partículas do solo, que podem ser alteradas pelas espécies químicas, controlam eventos como floculação, dispersão, contração e expansão, influenciando a permeabilidade. Claro que existem ainda outros fatores condicionantes para que essa mudança de fato ocorra, como a constante dielétrica do fluido, a temperatura, concentração eletrolítica na água intersticial, valência e tamanho do cátion, pH do fluido e a capacidade de troca aniônica do solo, ou seja, de adsorver ânions. Christensen et al. (1994) sugerem que é possível aumentar a eficiência da barreira mineral através da implantação de duas camadas de solo, de forma que a primeira desempenhe a função de sorção e a segunda garanta a condutividade hidráulica.

Em suma, baixa permeabilidade, compatibilidade química em longo prazo com os contaminantes, alta capacidade de retenção de contaminantes, baixo coeficiente de difusão, alta capacidade de suporte e baixa compressibilidade são os principais requisitos de um *liner* de argila compactada (BOSCOV, 2008).

Para atender aos requisitos de uma barreira selante, existem algumas especificações quanto à composição do solo. Altos teores de argila expansiva devem ser evitados em virtude de sua capacidade de contração frente a substituições iônicas (GRAY, 1989; MADSEN e MITCHELL, 1989 apud CHRISTENSEN et al, 1994). Gordon, 1989 e Williams, 1987 (apud

CHRISTENSEN et al, 1994) recomendam que o índice de plasticidade (IP) seja, no mínimo, 15.

Por plasticidade entende-se, segundo Grim (1965), a propriedade que um material adquire, com certo teor de umidade, que permite ao material que se deforme sob a aplicação de pressão e não retorne a sua forma inicial quando a força aplicada é removida. Santos (1989) acrescenta que esta propriedade é produto das forças de atração entre as partículas do solo e da ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares. O autor ainda explica que esta propriedade apenas se desenvolve quando a água forma uma película de “água rígida” sobre toda a superfície do argilomineral, enquanto a água “líquida” ou não orientada facilita o deslizamento quando uma força é aplicada. A soma das águas “líquida” e “não-líquida” em relação à massa de argila seca é o próprio limite de plasticidade de Atterberg (GRIM, 1965 apud SANTOS, 1989).

O índice de plasticidade é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. O limite de liquidez, segundo Santos (1989), é o teor de água acima do qual a massa, brevemente agitada, flui como um líquido, expresso em porcentagem de argila seca a 110°C. O limite de plasticidade também é o teor de água expresso em porcentagem de argila seca a 110°C, mas de uma massa plástica que pode ser moldada em cilindros de 3 a 4 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento sem apresentar fissuras. Argilas não-plásticas são aquelas que não formam os cilindros acima descritos com qualquer teor de umidade.

Na literatura é encontrado como valor mínimo para a condutividade hidráulica de uma barreira impermeável o valor de $10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$. Esse valor é produto da aplicação da Lei de Darcy para percolação sob gradiente hidráulico unitário através de uma camada de 1 m de espessura, assegurando, assim, que o líquido demore no mínimo 30 anos para percolar a camada, pois supostamente após este período o percolado não mais contamina o meio. Entretanto, não é possível adotar este valor deliberadamente, é preciso estudar as condições específicas do projeto que se pretende, incluindo as características do resíduo, do local, clima, entre outros. Para garantir a condutividade hidráulica mínima, especificações quanto a granulometria e limites de exigência são estipuladas,

pois permeabilidade de um solo é diretamente dependente de seu índices de vazios, grau de saturação, temperatura, entre outros, sendo a estrutura do solo um fator determinante (BOSCOV, 2008). É preciso atentar para as diferentes condições encontradas em campo e em laboratório. Sem uma técnica construtiva ou um controle de qualidade adequado na execução da barreira selante mineral, os valores de condutividade hidráulica medidos sob as duas condições podem diferir significativamente, levando o sistema de barreiras ao fracasso.

A espessura da barreira argilosa é outro aspecto fundamental para garantir a eficiência em seu desempenho. Christensen et al. (1994) afirmam que a taxa de infiltração de uma barreira aumenta conforme aumenta seu gradiente hidráulico. Como o aumento da espessura reduz o gradiente hidráulico do sistema, a redução da taxa de infiltração é uma consequência.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Coleta de Materiais Inconsolidados

Em outubro de 2011, foram coletadas amostras de solo deformadas e indeformadas na região do Vale do Ribeira (Estado de São Paulo), no município de Eldorado Paulista, situado nas coordenadas 24°31'12"S e 48°06'29"W. O intuito da coleta foi obtenção de amostras deformadas, para caracterização do solo, e de amostras indeformadas, para realização de ensaios de permeabilidade.

Nova coleta foi realizada em outubro de 2012, em parte pela necessidade de maior quantidade de amostras deformadas para realização de ensaios de equilíbrio em lote, em parte pela presença de caminhos preferenciais nas amostras indeformadas anteriormente coletadas.

No total, foram coletadas amostras de quatro solos, sendo um solo residual xistoso, amostra R, e os demais transportados, amostras T1, T2 e T3. A **Figura 6.1** apresenta os locais das coletas.

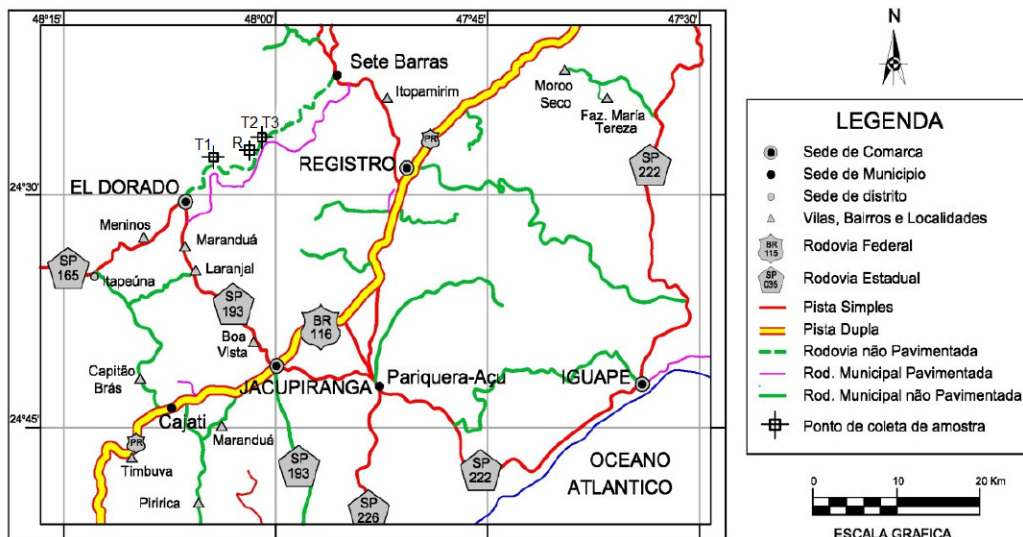


Figura 6.1 – Locais onde foram realizadas as coletas dos materiais inconsolidados. Modificado de Rodríguez (2013).

As amostras deformadas foram coletadas com emprego de pá, enxada e picareta (**Figura 6.2**). Foram coletados entre 12 e 15 kg de solo por ponto de

coleta (em cada campanha), posteriormente armazenados em sacos plásticos devidamente vedados e identificados.



Figura 6.2 – Coleta da amostra deformada.

As amostras indeformadas foram coletadas de duas maneiras distintas: a primeira utilizando coluna de PVC (**Figura 6.3**) e outra pela obtenção de blocos (**Figura 6.4 B**). As coletas seguiram os procedimentos descritos em Nogueira (1998).



Figura 6.3 – Coleta da amostra indeformada (coluna de PVC).



Figura 6.4 – Coleta da amostra indeformada (bloco). A) Bloco com parafina. B) Bloco sem parafina

As amostras indeformadas coletadas em blocos foram parafinadas (**Figura 6.4 A**) e acondicionadas em caixas de madeira, envoltas em serragem para evitar danos durante o transporte. Todas as amostras coletadas foram mantidas em câmara úmida até o momento de sua utilização, como pode ser observado na **Figura 6.5**.



Figura 6.5 – Amostras indeformadas armazenadas na câmara úmida.

6.2 Caracterização dos Materiais Inconsolidados

Previamente aos ensaios de equilíbrio em lote, foram realizadas caracterizações dos materiais inconsolidados, visando verificar se as propriedades destes solos favorecem a retenção ou não de chumbo. Para tanto, foram realizadas as seguintes caracterizações: matéria orgânica, ΔpH , compactação e ensaios de permeabilidade.

6.2.1 Matéria Orgânica

Foram ensaiadas as quatro amostras de solo em triplicatas para determinação do teor de matéria orgânica de acordo com o procedimento descrito por Eusterhues et al. (2005).

No procedimento empregou-se razão solo/solução de 1/10, com 2 g de solo para 20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com 30% em volume. O extrato de solo foi aquecido com auxílio do equipamento *Stirrer/Hotplate* Corning, entre 40 e 60°C com agitação constante através de bastão de vidro, até que se observou completa digestão da matéria orgânica, determinada visualmente pelo cessar do aparecimento de bolhas e evaporação do líquido. Foi realizada então a lavagem do solo, acrescentando-se água destilada. O ensaio termina quando a água evapora quase em totalidade, sendo o solo transferido para uma estufa, onde permanece sob cerca de 60°C até obter massa constante.

Após a realização deste procedimento, é medida a massa do solo final, calculando o teor de matéria orgânica pela diferença das massas inicial e final.

A **Figura 6.6** apresenta a execução do ensaio para determinação do teor de matéria orgânica. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.



Figura 6.6 – Ensaio de determinação do teor de matéria orgânica em execução.

6.2.2 ΔpH

O ensaio de determinação do ΔpH (pH_{KCl} - $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) foi realizado conforme procedimento descrito por Leite (2001), onde é medido o parâmetro pH em água e em solução de cloreto de potássio (KCl – 1N). Foi empregada razão solo/solução de 1/2,5, sendo 100 g de solo para 250 mL de solução.

Para a suspensão das amostras foi empregado dispersor rotativo, exibido na **Figura 6.7**. A determinação do valor de pH foi realizada com emprego do equipamento pHmetro Digimed DH 21 com eletrodo de vidro Digimed, apresentado na **Figura 6.8**.



Figura 6.7 – Dispersor rotativo empregado na suspensão das amostras (solo/solução) para obtenção do pH (H_2O e KCl).



Figura 6.8 – pHmetro Digimed DH 21.

A **Figura 6.9** apresenta a execução do ensaio para determinação do pH em H_2O e KCl. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.

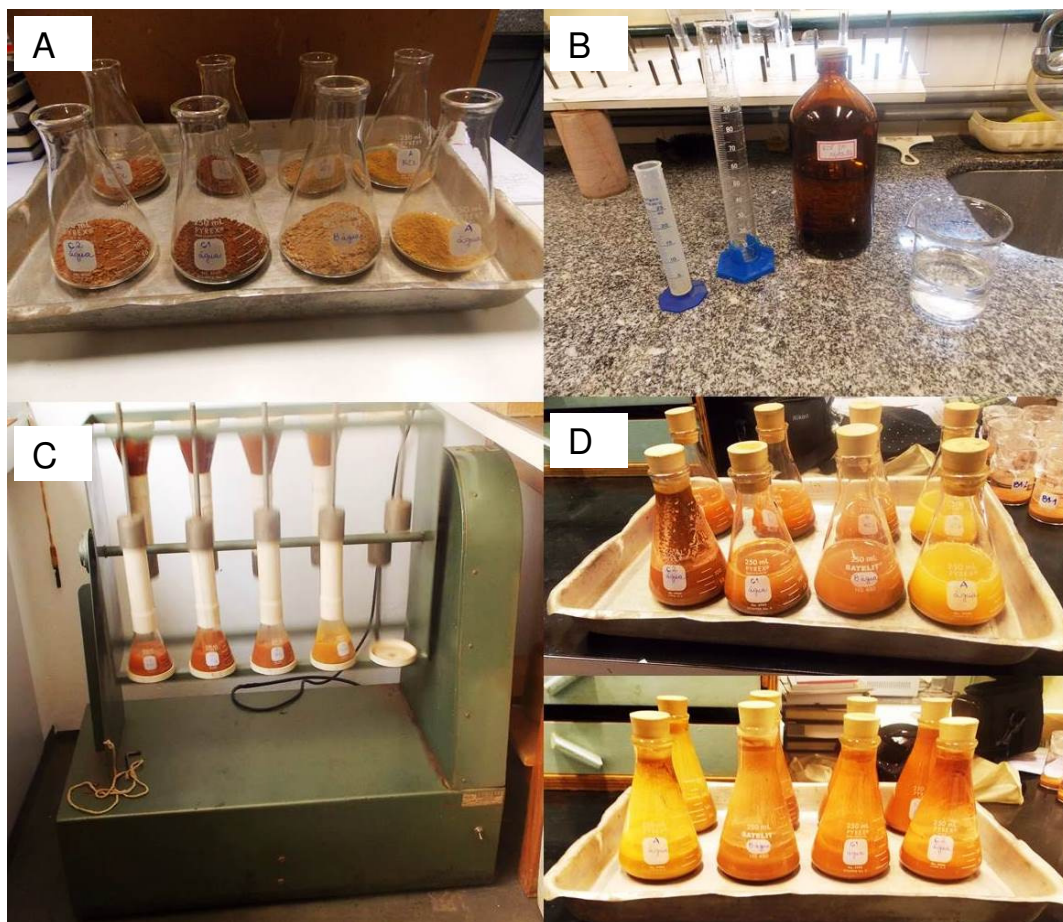


Figura 6.9 – Etapas de execução do ensaio de ΔpH . A) Determinação da massa de solo. B) Determinação do volume de H_2O e KCl . C) Dispersão das amostras. D) Amostras após dispersão.

6.2.3 Compactação

Foram realizados ensaios de compactação Proctor Normal segundo a norma NBR 7182/1986 – Solo: Ensaio de Compactação, em conjunto com Rodríguez (2013). Foram ensaiadas amostras dos solos T1, T2 e T3.

Para execução do ensaio foi empregado o equipamento Compactador Automático de Solos 24-9090 – série 9095 (**Figura 6.10**), da empresa ELE, que foi projetado de forma a atender aos procedimentos estabelecidos pela norma citada para energia de compactação Proctor Normal. A automação dos golpes confere precisão à execução do ensaio, garantindo a mesma energia para todos os golpes e camadas.



Figura 6.10 – Equipamento Compactador Automático de Solos 24-9090.

Ressalta-se que foi necessária a repetição do ensaio com amostra do solo T2 com reuso do solo, após secagem à sombra.

A **Figura 6.11** apresenta o ensaio de compactação em andamento. Tal ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia na EESC-USP.

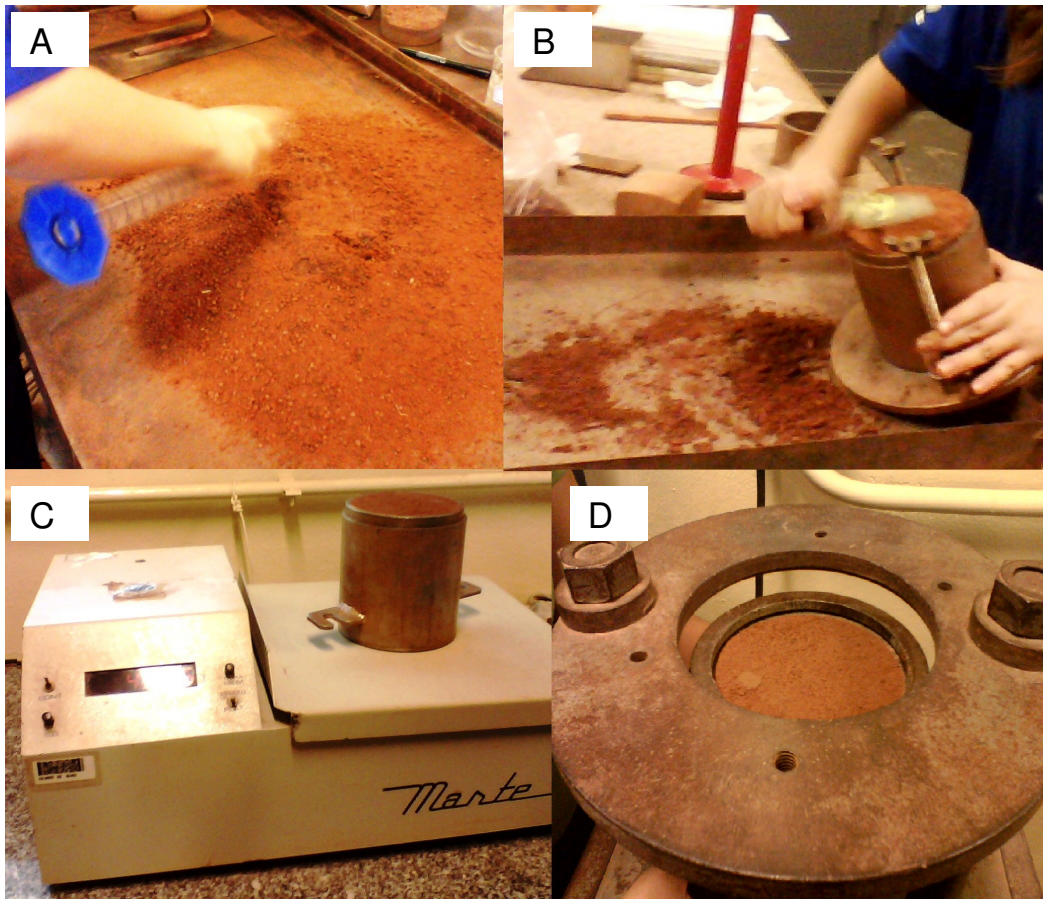


Figura 6.11 – Ensaio de compactação Proctor Normal. A) Adição de água à amostra de solo; B) Retificação do CP; C) Medição da massa do CP; D) Extração do CP.

6.2.4 Ensaio de Permeabilidade

O ensaio de permeabilidade foi realizado conforme procedimento normativo NBR 13292/1995 – Solo: Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante em conjunto com Rodríguez (2013). Foram submetidos a este ensaio amostras indeformadas e amostras compactadas dos solos T1, T2 e T3.

Para a realização dos ensaios foram utilizados cilindros de PVC, com aproximadamente, 0,10 m de diâmetro e 0,10 m de altura. Optou-se por compor corpos de prova no interior dos cilindros com apenas 0,02 m de altura em razão do tempo disponível para realização dos ensaios.

As amostras indeformadas foram moldadas no interior de cilindros de PVC. Para garantir a altura de 0,02 m foram utilizadas hastes de PVC como gabarito.

O contato entre o solo e a parede do cilindro foi selado com silicone para evitar a ocorrência de caminhos preferenciais de percolação.

A **Figura 6.12** apresenta a preparação do corpo de prova indeformado.



Figura 6.12 – Selamento do caminho preferencial entre a amostra indeformada e a parede do cilindro.

Para os ensaios de permeabilidade com solo compactado foi empregada compactação dinâmica, utilizando os valores de umidade ótima e massa específica seca máxima obtidos nos ensaios de compactação Proctor Normal, com grau de compactação (GC) de 100%.

As **Figuras 6.13** a **6.15** apresentam a preparação dos corpos de prova compactados pelo método dinâmico. O conjunto foi montado inserindo os cilindros contendo solo nas cápsulas, também de PVC. Os cilindros foram preenchidos com areia grossa lavada com ácido para não contaminar o experimento. As bases e hastes foram posicionadas e conectadas às mangueiras. O equipamento já montado é apresentado na **Figura 6.16**.



Figura 6.13 – Cápsula de PVC com pedra porosa onde é colocado cilindro contendo solo.



Figura 6.14 – Cilindro contendo solo encaixado na cápsula.



Figura 6.15 – Cápsula preenchida com areia grossa.



Figura 6.16 – Ensaio de permeabilidade.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC-USP.

6.3 Capacidade de Adsorção – Ensaios Preliminares

Primeiramente, para adequar os parâmetros do ensaio de equilíbrio em lote (tempo de contato, massa, concentração inicial e razão solo/solução), foram realizadas determinações preliminares da capacidade de adsorção para os 4 materiais inconsolidados aqui analisados. Tanto os ensaios preliminares como os de equilíbrio em lote foram realizados segundo procedimento EPA (ROY et al., 1992) e descrição realizada por Zuquette et al. (2008), a fim de determinar a capacidade de adsorção de chumbo dos solos analisados. Os ensaios foram realizados em ambiente com temperatura controlada, no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia – EESC/USP.

Para preparo da solução contaminante foi utilizado o sal cloreto de chumbo II Puríssimo – PbCl_2 (**Figura 6.17**), da marca VETEC. O produto possui 99% de teor mínimo, 0,01% de teor máximo de Nitrato (NO_2) e perda máxima de secagem a 105°C equivalente a 1%. Seu peso molecular é igual a 278,11, dos quais 207,19 equivalem ao elemento chumbo. Foi preparada inicialmente uma solução-mãe com concentração de chumbo de 1000 mg.L^{-1} e, a partir desta, foram feitas diluições para se obter as concentrações de interesse. Para controle, foram realizadas leituras de pH, Eh e condutividade elétrica das soluções e da água destilada. A **Figura 6.18** apresenta a preparação da solução-mãe.



Figura 6.17 – Sal de cloreto de chumbo II empregado nos ensaios de equilíbrio em lote.

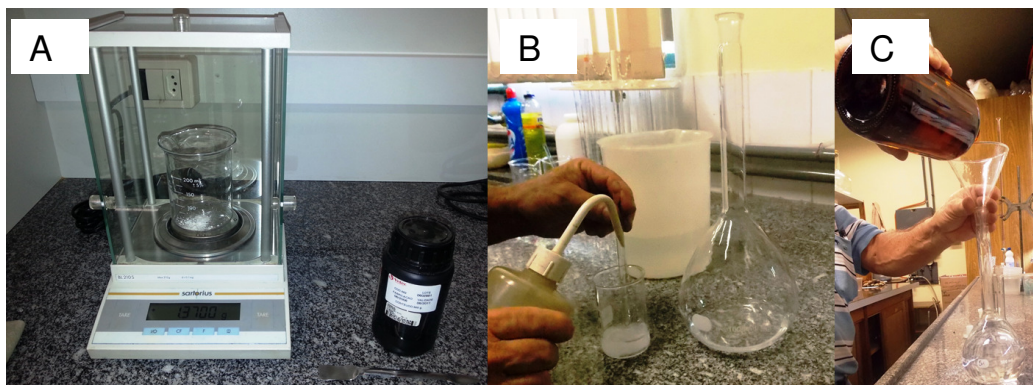


Figura 6.18 – Preparação da solução-mãe usada nos ensaios de equilíbrio em lote. A) Medição da massa do sal de cloreto de chumbo II; B) Dissolução do sal em água destilada; C) Diluição da solução de cloreto de chumbo II.

Para agitação dos extratos de solo, foi utilizada a Mesa Agitadora Orbital Mod. NT 155 (**Figura 6.19**), da Novatecnica Equipamentos para Laboratórios, com frequência entre 12 e 18 Hz. Antes da filtragem, os extratos foram submetidos

à rotação na Centrífuga para tubos QUIMIS (**Figura 6.20**), com rotação de 10 rpm, a fim de separar suas diferentes fases, e então passados pelo Papel Filtro Boeco Germany grade 389 – 84 g.m² (**Figura 6.21**).



Figura 6.19 – Mesa agitadora empregada no ensaio de equilíbrio em lote para agitação dos extratos solo/solução.



Figura 6.20 – Centrífuga usada na separação das fases (ensaio de equilíbrio em lote).



Figura 6.21 – Filtragem do extrato de solo com solução $PbCl_2$.

As leituras de pH foram realizadas com auxílio do pHmetro Digimed DH 21 com eletrodo de vidro Digimed (Figura 6.9). Já as leituras do potencial de oxirredução (Eh) empregaram o pHmetro Micronal B376 com eletrodo de anel de platina, sendo o eletrodo de referência Ag/ClAg (**Figura 6.22**). Por fim, a condutividade elétrica (CE) foi obtida pelo condutímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04 (**Figura 6.23**).



Figura 6.22– pHmetro Micronal B376 com eletrodo de anel de platina empregado na determinação do Eh

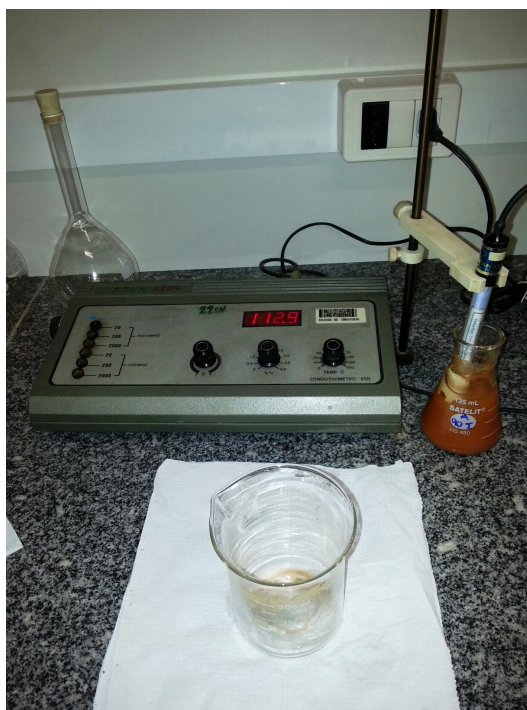


Figura 6.23– Condutivímetro Analyser 650 usado na obtenção da condutividade elétrica.

Em todos os ensaios foi mantido o tempo de contato de 24 horas. As soluções filtradas foram submetidas à análise por Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC, conforme método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

6.3.1 Determinação da Razão Solo/Solução

Inicialmente foi realizado ensaio para a determinação da razão solo/solução (RSS) para as amostras de solo, ou seja, a relação entre a quantidade de solo empregada nos ensaios e o volume de solução contaminante. Para tal foram empregadas 7 diferentes razões, a saber: 1/3; 1/4; 1/5; 1/6; 1/7; 1/8 e; 1/9. Nesta fase, foi utilizada massa de solo de 10 g e solução de cloreto de chumbo II com concentração de Pb de 300 mg.L^{-1} . Foi adotado esse valor por ser a mais alta concentração empregada nos ensaios de equilíbrio em lote. Portanto, foram preparados 7 extratos com 10 g de solo e 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 mL de solução.

Os extratos foram colocados em erlenmeyers e mantidos em agitação por 24 horas. Após o contato, as soluções foram centrifugadas, filtradas e diluídas, utilizando fator de diluição (Fd) de 50x. Após diluição, as soluções foram enviadas ao Laboratório de Saneamento e Hidráulica para análise da concentração de chumbo.

Com os resultados do ensaio foi obtido a quantidade sorvida A (**Equação 15**). Segundo Roy et al. (1992) e Zuquette et al. (2008), a razão solo/solução que permite que uma quantidade suficiente e relevante de soluto seja sorvido encontra-se no intervalo de porcentagem de A entre 10 e 30%. Segundo os autores, valores situados neste intervalo fazem com que a concentração de soluto tenha uma perceptível redução, estatisticamente aceitável com relação à concentração inicial de contaminante empregada.

$$\%A = \frac{(C_o - C_{eq})}{C_o} \cdot 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde C_o é a concentração inicial (mg.L^{-1}) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}).

Uma vez determinada a quantidade sorvida, é eleita a RSS que melhor se enquadre no intervalo citado para cada solo, de forma a empregá-la nos demais ensaios. Este tipo de ensaio é mais empregado para concentrações de contaminantes mais elevadas que as adotadas na presente pesquisa.

6.3.2 Determinação da Concentração de Chumbo

Foram realizados ensaios em uma etapa considerada como pré-análise, onde empregou-se soluções com dois intervalos de concentrações iniciais de chumbo das soluções, o primeiro com as concentrações iniciais variando em 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L^{-1} , e o segundo variando de 50, 100, 150, 200 e 300 mg.L^{-1} . Estes dois intervalos de concentração inicial foram determinados a partir dos dados da literatura referentes aos valores de Pb solubilizados e lixiviados dos resíduos de mineração do Vale do Ribeira, e também por Rodríguez (2013) que apontou sorções mais baixas para concentrações mais elevadas.

Antes e após submeter os extratos à agitação, os parâmetros pH, Eh e condutividade elétrica foram medidos. Após o contato, os extratos foram centrifugados, filtrados e diluídos, com fator de diluição baseados na concentração inicial das amostras, variando em 10x, para 20, 40, 50, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹, 20x para 150 e 200 mg.L⁻¹ e 50x para 300 mg.L⁻¹. As soluções finais foram, então, enviadas ao Laboratório de Saneamento e Hidráulica da EESC para análise da concentração de Pb, seguindo a metodologia anteriormente citada. A capacidade de sorção dos solos foi analisada a partir da isoterma Linear e Freundlich. Ao fim do tratamento dos dados, escolheu-se a massa de solo e o intervalo de concentrações iniciais que melhor representam a capacidade de sorção de cada amostra. Os parâmetros pH, Eh e condutividade elétrica medidos compuseram gráficos, onde relacionam-se com a quantidade de solo e com as concentrações inicial e final.

6.3.3 Determinação da Massa de Solo

Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote com variação da massa empregada em 10, 15 e 20 g. O objetivo foi identificar a massa de solo que apresenta resultados mais adequados para os materiais estudados. Nestes ensaios, foi empregada RSS de 1/5 e tempo de contato de 24 horas, conforme recomenda procedimento EPA (ROY et al., 1992). Portanto, foram preparados em erlenmeyers extratos de solo e solução de PbCl₂ com 10 g e 50 mL, 15 g e 75 mL e 20 g e 100 mL.

6.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote

A análise efetiva compreendeu o ensaio das 4 amostras de materiais inconsolidados empregando razão solo/solução, massa e intervalo de concentrações iniciais indicados como mais favoráveis na etapa preliminar. Desta forma, foram realizadas análises com 20 g de solo, concentrações iniciais de 30, 60, 90 e 120 mg.L⁻¹ e razão massa/solução de 1/5. Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada material inconsolidado analisado e para cada concentração inicial, além de serem empregadas amostras de branco (solo e água destilada) para controle dos parâmetros físico-químicos.

Este ensaio foi realizado com pH inferior a 6 e temperatura constante, conforme procedimento descrito em Zuquette et al. (2008).

Foi mantido tempo de contato de 24 horas e leitura dos parâmetros pH, Eh e CE antes e após a agitação. O restante do procedimento iguala-se ao realizado na etapa anterior. O tratamento dos dados possibilitou a identificação do solo com maior capacidade de sorção.

As **Figuras 6.24** e **6.25** apresentam a execução dos ensaios de equilíbrio em lote.

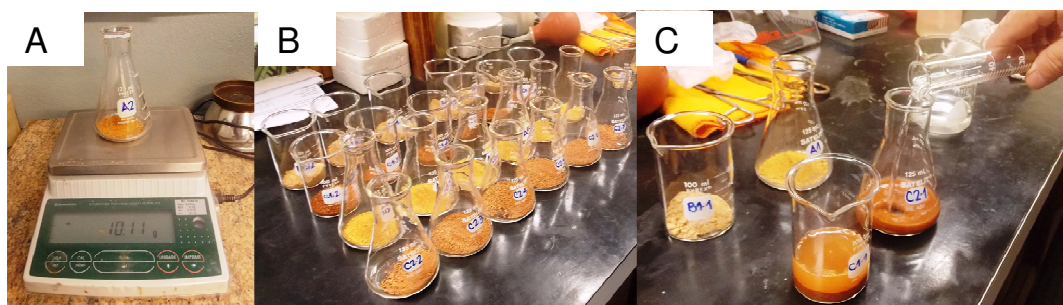


Figura 6.21 – Preparação das amostras (ensaio de equilíbrio em lote). A) Medição da massa de solo; B) Erlenmeyers contendo amostras de solo; C) Adição da solução de cloreto de chumbo II às amostras de solo.



Figura 6.22 – Execução dos ensaios de equilíbrio em lote. A) Agitação dos extratos de solo e solução de cloreto de chumbo II; B) Extratos na centrífuga para segregação do solo e solução; C) Solo segregado da solução após centrifugação; D) Erlenmeyers após separação da solução; E) Filtragem da solução; F) Amostras das soluções armazenadas no refrigerador.

6.4.1 Isotermas

Com os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote, foram elaboradas isotermas de sorção (Linear, Freundlich e Langmuir I e II), para melhor entendimento da capacidade de sorção dos materiais inconsolidados.

No modelo Linear uma reta $y = ax + b$ é ajustada ao diagrama S versus C_{eq} . Dessa forma, o ajuste aos dados experimentais foi realizado através de regressão linear, utilizando o método dos mínimos quadrados, com emprego do *software Grapher 9.0*. O coeficiente angular da reta obtida equivale ao parâmetro K_d , coeficiente de distribuição que, segundo Leite (2001), representa um processo em que os sólidos apresentam uma conduta monótona, de forma a sorver o soluto em concentrações infinitamente crescentes. Sabidamente, este comportamento não é fiel à realidade, uma vez que os solos possuem capacidade de sorção limitada.

A isoterma de Freundlich, de acordo com Linhares et al. (2008), é um modelo empírico, sem embasamento teórico, mas que exprime adequadamente resultados experimentais de adsorção. Esse modelo, conforme elucidado Leite (2001), também considera as concentrações infinitamente crescentes, característica exprimida pela Equação 6.

O coeficiente de adsorção de Freundlich, K_F , pode sugerir a adsorção do metal pelo solo, enquanto N (coeficiente exponencial de Freundlich) conforme Sodré et al. (2001 apud LINHARES et al., 2008), indica qualitativamente a reatividade dos sócios de liga o no solo.

Outra forma de obter o ajuste de Freundlich   através da Equa o 7, adotada neste estudo.

O ajuste ao modelo de Freundlich foi realizado com emprego do *software Grapher 9.0*. Compondo o diagrama $S \times C_{eq}$ em escalas logarítmicas, o parâmetro N   o coeficiente angular da reta formada, enquanto $\log K_F$   sua intersec o com o eixo das ordenadas.

Em contraste aos modelos Linear e de Freundlich, Langmuir apresenta uma quantidade máxima de sítios de sorção. Linhares et al. (2008) esclarecem que a equação de Langmuir resulta tanto em um parâmetro qualitativo, o qual traduz a energia de ligação do contaminante ao solo, quanto em um parâmetro quantitativo, relativo à capacidade máxima de adsorção do solo. A equação do modelo de Langmuir é apresentada na Equação 8.

Para obter o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, foi adotada a linearização dos dados, que pode ser através da normalização do eixo das ordenadas ou pela inversão dos parâmetros S e C_{eq} . O primeiro caso emprega C_{eq}/S e resulta em reta cuja equação é encontrada na Equação 9. Desta forma, o coeficiente angular da reta equivale a $1/S_m$ e a interceptação da reta no eixo das ordenadas é igual a $1/S_m \cdot b$.

Já a inversão dos parâmetros S e C_{eq} permite compor um diagrama de $1/S \times 1/C_{eq}$, cuja reta possui a equação apresentada na Equação 10. Neste caso, o coeficiente angular resulta em $1/S_m \cdot b$ e o intercepto da reta no eixo das ordenadas é dado por $1/S_m$. No estudo, optou-se por realizar o ajuste da Langmuir pela inversão dos parâmetros.

Sharma e Reddy (2004) apresentam as isotermas segundo os modelos Linear, Freundlich e Langmuir I e II, ilustradas na **Figura 6.23**.

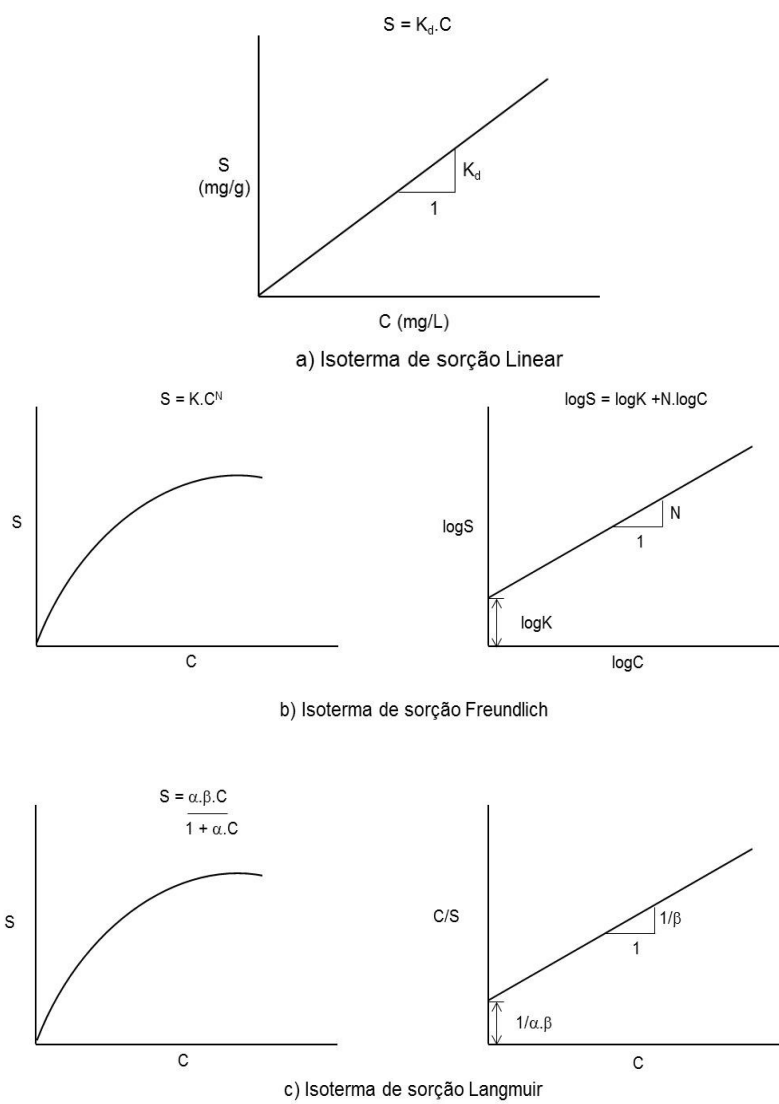


Figura 6.23 – Vários tipos de isothermas de sorção. Adaptado de Sharma e Reddy (2004).

7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS INCONSOLIDADOS DE ELDORADO PAULISTA – REVISÃO DE TRABALHOS ANTERIORES

Rodríguez (2013) analisou os solos transportados T1, T2 e T3 empregados neste estudo, denominando-os SA, SB e SC, respectivamente. Em seu trabalho, a autora realizou a caracterização dos materiais inconsolidados através dos ensaios de massa específica dos sólidos, análise granulométrica conjunta, limites de consistência de Atterberg, 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), Δ pH, potencial de oxirredução (Eh), condutividade elétrica (CE), microscopia eletrônica de varredura com energy dispersive spectroscopy (MEV/EDS), análise química total e determinação do teor de matéria orgânica. Foi realizado, ainda, ensaio de equilíbrio em lote para avaliação da capacidade de adsorção de Pb (concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, para 20 g de solo e tempo de contato de 48 horas).

A **Tabela 7.1** resume os resultados da caracterização físico-química apresentados por Rodríguez (2013) para os materiais inconsolidados transportados T1, T2 e T3.

Segundo Rodríguez (2013), o material inconsolidado T1 é composto predominantemente por argila (63,40%), totalizando fração de finos equivalente a 90% (Tabela 7.1). O solo T2, conforme análises realizadas por Rodríguez (2013), apresenta fração de finos de 86%, da qual 54,8% equivale à fração argilosa. A granulometria do material transportado T3 tem textura argilosa (67,40% de teor argila), com 25,60% de silte, totalizando uma fração de finos de 93% (RODRÍGUEZ, 2013), conforme apresentado na Tabela 7.1.

A análise mineralógica realizada em DRX indicou os minerais illita, caulinita e quartzo como principais constituintes dos materiais transportados analisados. As análises térmicas, além dos minerais já citados, identificaram a gibssita como constituinte deste solo.

Tabela 7.1 – Resultados da caracterização geológica e geotécnica dos solos T1, T2 e T3 apresentados por Rodríguez (2013).

Solo	ρ_s (g/cm ³)	% argila	% silte	% areia	IP (%)	As*	CTC (meq/100g)	SE (m ² /g)	Vb (g/100g)	Acb (g/100g)	Eh (mS)	CE (μ S/cm)	Δ pH	MO (%)	Minerais presentes
T1	2,72	63,4	26,6	10,0	29,94	0,47	9,57	74,71	3,05	3,64	401	45,0	-0,95	12,85	Ilita, quartzo, gibssita
T2	2,72	54,8	31,2	14,0	33,55	0,61	7,48	58,43	4,02	2,67	383	44,0	-1,00	6,34	Ilita, caulinita, muscovita, quartzo, gibssita
T3	2,74	67,4	25,6	7,0	33,52	0,50	8,36	65,29	2,39	3,48	375	25,0	-0,75	11,89	Ilita, caulinita, sepiolita, muscovita, quartzo, gibssita

*Índice de atividade de Skempton; As = IP (%) / (% < 2 μ m); As < 0,75 (pouco ativo); 0,75 < As < 1,25 (atividade normal); As > 1,25 (muito ativo) (Rodríguez, 2013).

Com base nos limites de Attemberg, Rodríguez (2013) afirma que os solos T1, T2 e T3 encontram-se no intervalo referente aos argilominerais illita e caulinita. Já com relação ao índice de atividades de Skempton (As), o solo T2 indicou a presença de illita, enquanto os demais se posicionaram no intervalo correspondente à caulinita. Todos os solos foram classificados como “argila altamente plástica” (CH) pela Classificação SUCS.

Do ensaio de adsorção de azul de metileno, Rodríguez (2013) concluiu que os solos possuem baixa CTC, o que pode ser decorrente do revestimento dos minerais presentes em solos tropicais por óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Os três solos apresentaram baixa atividade da fração argila, coerente com o índice de Skempton.

O ensaio FRX permitiu a determinação dos principais constituintes dos solos, em termos de porcentagem de óxidos. A **Tabela 7.2** apresenta tais resultados.

Rodríguez (2013) realizou ainda análises pelo MEV/EDS. Os resultados são apresentados na **Tabela 7.3**.

Para avaliar a capacidade de sorção dos solos transportados T1, T2 e T3, Rodríguez (2013) realizou ensaios de equilíbrio em lote. Para tal foi empregado tempo de contato de 48 horas, solução de cloreto de chumbo II ($PbCl_2$) com concentrações variando em 50, 100 e 150 $mg.kg^{-1}$ e razão solo/solução de 1/5, sob temperatura média de 26 °C. Durante o ensaio foram obtidas leituras de pH, Eh e CE. Para análise dos resultados, foram empregados os modelos Linear, Freundlich e Langmuir I e II. A **Tabela 7.4** apresenta as quantidades sorvidas para cada solo, enquanto a **Tabela 7.5** apresenta os parâmetros obtidos através dos modelos matemáticos.

Rodríguez (2013) conclui que, para o solo T1, os modelos de Freundlich e Langmuir I e II apresentaram os melhores ajustes. Para o material inconsolidado transportado T2, o modelo que melhor se ajustou foi a isoterma de Freundlich, enquanto que para o material inconsolidado T3, os melhores resultados foram encontrados através das isotermas de Langmuir I e II.

Tabela 7.2– Elementos detectados nos solos T1, T2 e T3 por FRX. Modificado de Rodríguez (2013).

Elementos	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
Na ₂ O	0,09	0,04	0,06
MgO	0,58	0,18	0,20
Al ₂ O ₃	27,20	28,60	29,00
SiO ₂	42,80	33,30	35,80
P ₂ O ₆	0,25	0,09	0,12
SO ₆	0,05	0,19	0,12
Cl	0,02	nd	0,01
K ₂ O	2,64	0,56	1,03
CaO	0,26	0,03	0,05
TiO ₂	1,21	2,65	1,57
Cr ₂ O ₆	0,03	0,04	0,03
MnO	0,01	0,07	0,04
Fe ₂ O ₃	13,70	21,70	18,90
CuO	0,07	0,04	0,04
ZnO	0,01	0,01	0,01
BaO	nd	nd	nd
PbO	0,01	0,01	0,01

nd – não detectado.

Tabela 7.3 – Porcentagem média dos elementos constituintes dos solos T1, T2 e T3 apresentadas por Rodríguez (2013).

Elemento	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
O	55,83	61,28	65,43
Mg	0,22	0,18	0,07
Al	14,48	14,41	13,40
Si	20,20	16,86	16,07
K	0,96	0,50	0,45
Ti	0,54	0,43	0,38
Fe	7,77	6,34	4,19

Tabela 7.4 – Quantidades sorvidas obtidas para os solos T1, T2 e T3. Modificado de Rodríguez (2013).

Solo	A (50 mg.kg ⁻¹)	A (100 mg.kg ⁻¹)	A (150 mg.kg ⁻¹)
T1	90,10	85,21	80,19
T2	89,11	81,68	81,10
T3	90,62	88,46	80,08

$$A = (C_o - C_{eq})/C_o \times 100$$

Tabela 7.5 – Parâmetros de sorção obtidos por Rodríguez (2013) através dos modelos matemáticos para os solos T1, T2 e T3.

Solo	K _d	K _f	N	S _m	b
T1	25,30	95,65	0,55	961,54	0,06
T2	23,77	81,80	0,59	1062,08	0,04
T3	27,49	109,42	0,53	893,00	0,08

O material residual xistoso empregado neste trabalho (R) foi anteriormente estudado por Marques. Em seu estudo, a autora realizou a caracterização geológica e geotécnica do solo e avaliou sua capacidade de sorção através de ensaio de equilíbrio em lote (concentrações iniciais de cloreto de chumbo II de 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹ e tempo de contato de 48 horas). Para essa caracterização foi realizado ensaio de granulometria conjunta, determinação de teor de matéria orgânica, teor de óxido de ferro, capacidade de troca catiônica, limites de plasticidade de Atterberg, potencial hidrogeniônico, potencial de oxirredução, condutividade elétrica e análise térmica diferencial.

A **Tabela 7.6** apresenta os resultados da caracterização geológica e geotécnica do solo R realizada por Marques. O solo residual, de acordo com Marques (2013), apresentou 82,42% da fração silte e 0% de fração argila, indicando que o mesmo apresenta textura siltosa. O IP obtido para o solo residual xistoso foi de 33%. Quanto ao CTC, foi determinado valor de 3,62 meq.(100g)⁻¹, indicando sua baixa capacidade de troca catiônica. Os minerais constituintes do solo residual, conforme resultados de DRX e ATD/ATG são: caulinita, quartzo, muscovita e goetita.

Tabela 7.6 – Resultados da caracterização geológica e geotécnica do material residual xistoso (R) realizada por Marques (2013).

Material Inconsolidado R											
% argila	% silte	% areia	% pedregulho	IP (%)	CTC (meq).100g⁻¹	pH	Eh (mS)	CE (mS.cm⁻¹)	MO (%)	Fe₂O₃ (%)	Minerais Presentes
0	82,42	16,68	0,90	33	3,62	4,59	400	46,4	1,34	12,20	Caulinita, quartzo, muscovita e goetita

O ensaio de equilíbrio em lote, como comentando anteriormente, foi realizado por Marques com tempo de contato de 48 horas, solução de cloreto de chumbo II (concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹) e razão solo/solução de 1/5. O tratamento dos dados obtidos no trabalho de Marques foi feito com emprego dos modelos matemáticos de Freundlich e Langmuir I e II. A **Tabela 7.7** apresenta o resumo dos parâmetros de sorção obtidos a partir do tratamento matemáticos dos dados, por Marques (2013).

Tabela 7.7 – Parâmetros de sorção obtidos pelo emprego das isothermas de Freundlich e Langmuir I e II por Marques (2013) para o solo residual xistoso (R).

Freundlich		Langmuir I		Langmuir II	
logK _f	N	b	S _m	b	S _m
0,76	0,59	0,114	591,30	0,1400	529,00

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Caracterização dos Materiais Inconsolidados

8.1.1 Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica de um solo possui grande influência nos mecanismos de sorção, principalmente a adsorção. Singh (1971 apud RODRÍGUEZ, 2013) cita a importância da matéria orgânica na adsorção de metais potencialmente tóxicos, principalmente para os metais Cu e Pb.

A **Tabela 8.1** apresenta as médias dos teores de matéria orgânica determinados para triplicatas dos materiais inconsolidados T1, T2, T3 e R.

Tabela 8.1 – Teor de matéria orgânica obtida para os materiais inconsolidados T1, T2, T3 e R.

Material Inconsolidado	MO (%)
T1	7,50
T2	9,45
T3	5,00
R	6,97

De maneira geral, os materiais inconsolidados transportados apresentaram teores de matéria orgânica um pouco mais elevados se comparados ao residual, exceto para o solo T3. O solo T2 apresentou maior teor de MO (9,45%), enquanto que o solo T3 exibiu o menor valor (5,0%), conforme Tabela 8.1.

Quando comparados os teores de MO (materiais inconsolidados transportados) aos valores encontrados por Rodríguez (2013), apresentados no Capítulo 7, observa-se uma significativa discrepância, com destaque para os solos T1 e T3, cujos teores obtidos por Rodríguez (op. cit.) são consideravelmente superiores aos obtidos no presente estudo (12,85% contra 7,50% para o solo T1 e 11,89% contra 5,00% para o solo T3). Já a comparação dos resultados de MO para o solo T2 apresentou comportamento inverso, sendo maior o valor obtido neste estudo (9,45%) do que o obtido por Rodríguez (op. cit.) (6,34%).

Com relação ao material residual xistoso, Marques (2013) obteve teor de matéria orgânica bastante inferior ao obtido nesse estudo (1,34% contra 6,97%).

Os resultados de teor de matéria orgânica possuem extrema importância ao estudo, visto que o conteúdo de MO de um solo afeta positivamente sua capacidade de adsorção, além de inferir cargas negativas ao solo.

8.1.2 ΔpH

O ΔpH é uma propriedade de grande importância no estudo da retenção de contaminantes por solos com cargas permanentes e variáveis. Valores positivos de ΔpH indicam predominância de cargas positivas, assim como valores negativos indicam maior quantidade de cargas negativas. A relevância desta propriedade, segundo Leite (2001) decorre do fato de que a existência de cargas positivas confere ao solo capacidade de trocar, além de cátions, ânions.

A **Tabela 8.2** apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados para os materiais inconsolidados T1, T2, T3 e R.

Tabela 8.2 – Resultados obtidos nos ensaios de determinação de ΔpH com os materiais inconsolidados (transportados e residuais).

Material inconsolidado	pH_w	pH_{KCl}	ΔpH^*
T1	4,57	3,69	-0,88
T2	4,49	3,94	-0,55
T3	4,66	3,82	-0,84
R	4,72	3,79	-0,93

$$*\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_w$$

Em todos os materiais inconsolidados analisados o valor do pH obtido com H_2O foi superior ao valor obtido com KCl, sendo que o menor valor de pH em água foi determinado para o solo T2 (4,49), e o maior, para o solo R (4,72). Já quanto aos valores de pH em KCl, o material inconsolidado que apresentou maior pH foi o T2 (3,94), enquanto o solo T1 apresentou menor valor (3,69). Assim sendo, o maior valor de ΔpH foi obtido para o solo transportado T2 (-0,55) e o menor, para o solo R (-0,93), mesma tendência observada para o teor de MO.

Os valores de ΔpH obtidos para todos os materiais inconsolidados são negativos, evidenciando a predominância de cargas negativas, que podem estar relacionadas aos argilominerais e à matéria orgânica identificados nos materiais inconsolidados analisados.

Os valores de ΔpH obtidos por Rodríguez (2013) para os materiais inconsolidados T1, T2 e T3, apresentados no Capítulo 7, são também negativos, apresentando coerência com os resultados aqui encontrados, embora o solo T2, que neste estudo apresentou maior ΔpH (-0,55), foi o de menor valor determinado pela autora (-1,00). O maior valor encontrado por Rodríguez (2013) foi para o solo T3 (-0,75), que aqui apresentou o segundo menor ΔpH (-0,88).

8.1.3 Compactação

Os ensaios de compactação Proctor Normal foram realizados juntamente com Rodríguez (2013) para os solos transportados (T1, T2 e T3) a fim de complementar a caracterização desses materiais e também viabilizar a execução de ensaios de permeabilidade com amostras compactadas.

Como resultados, o ensaio de compactação fornece a curva de compactação de onde é possível extrair os parâmetros de interesse: umidade ótima (w_{ot}) e massa específica seca máxima ($\rho_{dm\acute{a}x}$), índice de vazios (e) e grau de saturação (S_r). Tais parâmetros são apresentados na **Tabela 8.3**, enquanto a curva de compactação de cada solo encontra-se nas **Figuras 8.1 a 8.3**.

Tabela 8.3 – Ensaio de compactação realizados com os materiais inconsolidados T1, T2 e T3, coletados na região do Vale do Ribeira.

Materiais inconsolidados	$\rho_{dm\acute{a}x}$ (g.cm⁻³)	w_{ot} (%)	e	S_r (%)
T1	1,51	24,2	0,80	82,1
T2	1,52	26,7	0,80	91,3
T3	1,48	28,7	0,83	93,8

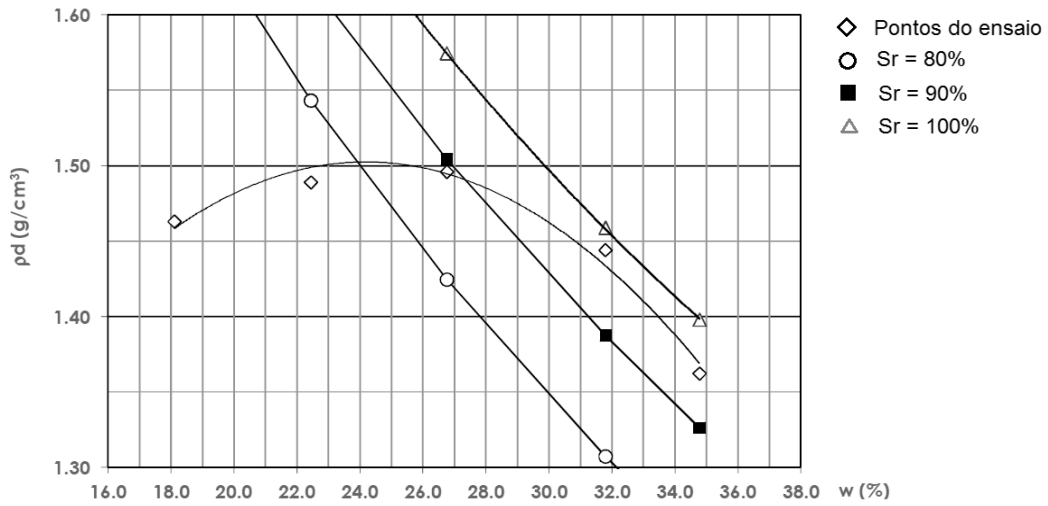


Figura 8.1 – Curva de compactação obtida para o solo T1.

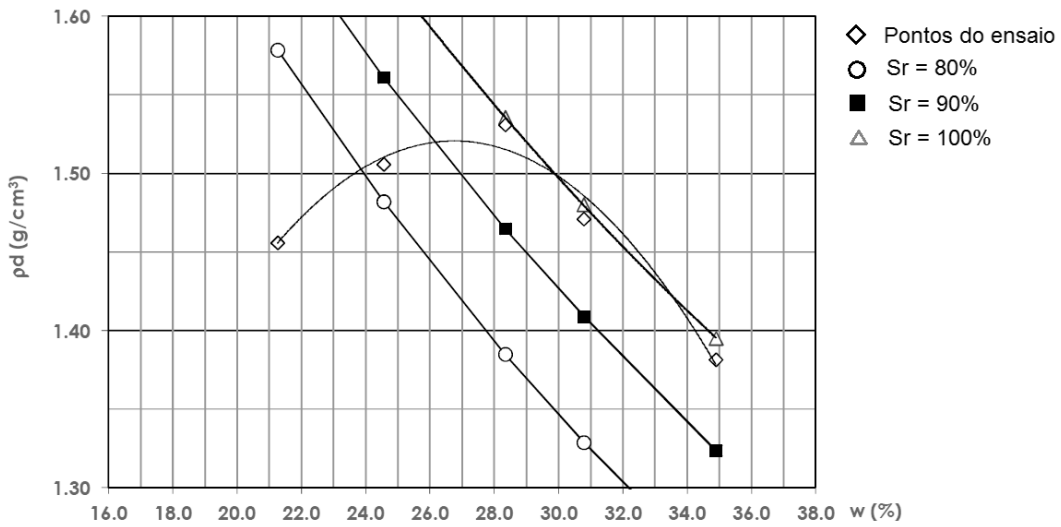


Figura 8.2 – Curva de compactação obtida para o solo T2.

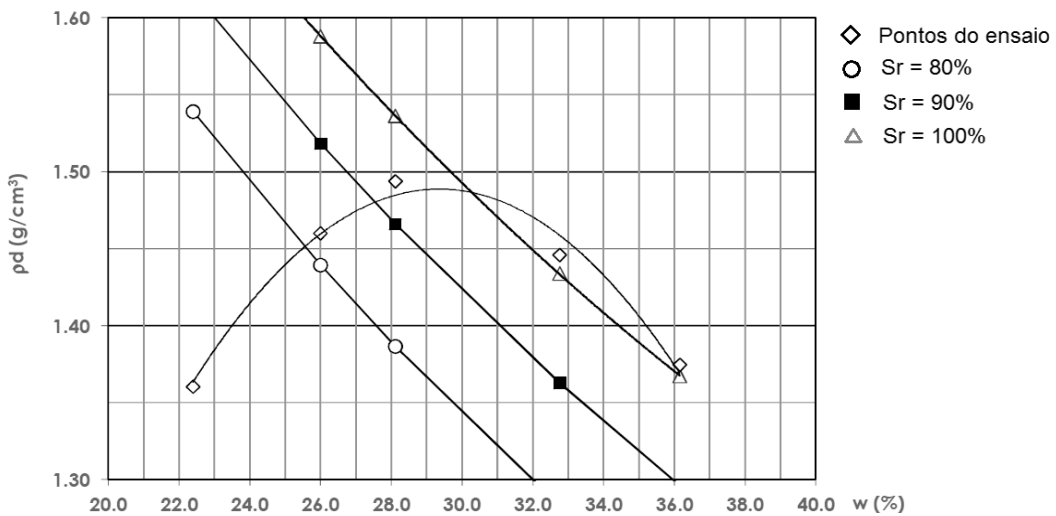


Figura 8.3 – Curva de compactação obtida para o solo T3.

As três amostras de solo transportado apresentaram resultados bastante próximos com relação à massa específica seca máxima e ao índice de vazios, em especial os solos T1 e T2 (Tabela 8.3). O solo T3 apresentou valores mais elevados de grau de saturação e umidade ótima, o que pode ser explicado pela fração argila e massa específica dos sólidos (resultados apresentados no Capítulo 7), ligeiramente mais elevadas do que os solos T1 e T2 (Tabela 8.3).

8.1.4 Ensaio de Permeabilidade

A condutividade hidráulica é um parâmetro decisivo para o emprego de solos em barreiras selantes. Na literatura é encontrado como valor mínimo para a condutividade hidráulica de uma barreira impermeável 10^{-9} m.s^{-1} . Segundo Boscov (2008), esse valor é produto da aplicação da Lei de Darcy para percolação sob gradiente hidráulico unitário através de uma camada de 1 m de espessura, assegurando assim que o líquido demore ao menos 30 anos para superar a camada. Supostamente, após percorrido esse período de tempo, o percolado perde seu potencial de contaminação, deixando de representar perigo ao meio.

Os ensaios de permeabilidade realizados para os materiais transportados (T1, T2 e T3) indeformados e compactados apresentaram problemas que interferiram em seus resultados. A baixa permeabilidade dos solos induziu percolação preferencial pela parede dos CPs. Além disso, em virtude de sua pequena espessura, parte dos CPs apresentaram fraturas, criando canais preferenciais de percolação. A repetição dos ensaios não solucionou as falhas, concluindo-se que o equipamento disponível não possibilitava a execução adequada dos ensaios de permeabilidade para tais solos.

Tendo em vista os acontecimentos, não foi possível obter resultado acurado para a condutividade hidráulica dos solos amostrados. Entretanto, a observação dos CPs permitiu aproximar um valor de condutividade hidráulica (principalmente, a partir dos índices de vazios, porosidade e da curva granulométrica). As amostras indeformadas dos solos T1, T2 e T3 indicaram condutividade hidráulica da ordem de 10^{-8} e 10^{-9} m.s^{-1} . Portanto, sob o ponto de

vista da permeabilidade, estima-se que os solos são adequados para o emprego em barreiras selantes.

8.2 Capacidade de Adsorção – Ensaio Preliminares

8.2.1 Determinação da Razão Solo/Solução

A razão solo/solução (RSS), relação entre a massa seca de solo e o volume da solução, deve ser determinada anteriormente à execução de ensaios de equilíbrio em lote, pois, segundo Leite (2001) interfere na composição da suspensão do extrato, seu pH e força iônica, características de grande influência sobre o fenômeno da sorção. Esta determinação é realizada, principalmente, nos ensaios com concentrações elevadas de contaminantes.

Para determinar a razão solo/solução (RSS) dos extratos formados pelos solos T1, T2, T3 e R e a solução contaminante de cloreto de chumbo II, foram realizados ensaios, mantendo-se tempo de contato de 24 horas.

De acordo com Roy et al. (1992), a quantidade sorvida (A) que deve ser considerada como critério para escolha da RSS situa-se entre 10 e 30% para a mais alta concentração do soluto, neste caso foi empregado 300 mg.L^{-1} .

Os resultados obtidos, entretanto, apresentaram grande variação, não indicando tendência definida para cada solo e entre eles. Roy et al. (1992) recomenda a escolha de uma única razão solo/solução para análise de diferentes solos e solutos, principalmente para possibilitar comparações. Desta forma, adotou-se como critério para seleção da RSS o valor adotado por Marques (2013) e Rodríguez (2013), a fim de permitir a comparação dos resultados. Assim sendo, foi adotada razão solo/solução de 1/5 para execução dos demais ensaios.

As oscilações verificadas nos resultados de RSS são provavelmente decorrentes do tipo de solo, sendo observada uma variação maior para o solo residual xistoso (R). Roy et al. (1992) relata flutuações observadas em extratos

contendo solos com cátions disponíveis. Nesses casos, muitas vezes o aumento da massa de solo causa redução da adsorção do metal em virtude de maior disponibilidade de cátions capazes de competir na solução. O autor explica que a RSS pode ser também influenciada pela composição química do sistema ensaiado, afetando direta ou indiretamente a adsorção. Outra hipótese para justificar o comportamento é a possível ocorrência de precipitação no período entre a execução dos ensaios e as análises químicas.

8.2.2 Determinação da Concentração Inicial das Soluções

Para determinação da concentração inicial das soluções a serem empregadas nos ensaios para avaliação da capacidade de sorção dos solos em análise, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote para os materiais T1, T2, T3 e R empregando dois intervalos de concentração: 20, 40, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹ e 50, 100, 150, 200 e 300 mg.L⁻¹.

Tal determinação foi realizada para os 4 materiais, porém pela concentração inicial ser um parâmetro empregado para definir os valores empregados nos ensaios BET, optou-se por apresentar neste item apenas os dados referentes ao solo T3 (em virtude do volume de dados), pois o mesmo exibiu resultados mais precisos. De modo geral, todos os solos analisados apresentaram a mesma tendência do material T3. As tabelas resumidas com os resultados dos solos T1, T2 e R, bem como os gráficos com os parâmetros físico-químicos estão como apêndice (**Apêndice A**).

As **Tabelas 8.5** e **8.6** apresentam as concentrações iniciais e de equilíbrio, os parâmetros físico-químicos e a quantidade de massa sorvida de chumbo obtidas nos ensaios empregando os intervalos de concentração inicial teórica de 20 a 100 mg.L⁻¹ e de 50 a 300 mg.L⁻¹, respectivamente.

Tabela 8.5 – Concentrações iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa sorvida de chumbo obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T3 com intervalo de concentração inicial teórica de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _t (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,03	0,050	20	12,05	0,77	4,18	3,94	410	419	50,9	109,4	93,61%
10,00	0,050	40	35,00	2,61	4,04	4,02	435	407	74,4	82,7	92,54%
10,01	0,050	60	58,42	5,56	3,96	4,03	405	401	95,3	94,7	90,48%
10,00	0,050	80	79,32	10,90	3,92	3,95	409	410	117,5	118,2	86,26%
10,00	0,050	100	98,08	16,00	3,92	3,93	409	406	136,7	130,3	83,69%
15,00	0,075	20	12,05	2,14	4,20	4,13	404	391	49,9	55,0	82,24%
15,04	0,075	40	35,00	2,85	4,10	3,98	402	410	72,4	78,2	91,86%
15,07	0,075	60	58,42	5,78	4,04	3,92	401	398	97,8	99,0	90,11%
15,00	0,075	80	79,32	11,30	3,94	3,85	440	397	116,1	120,6	85,75%
15,05	0,075	100	98,08	16,13	3,95	3,93	443	381	131,6	135,5	83,55%
20,00	0,100	20	12,05	0,50	4,30	4,14	462	382	46,1	52,8	95,85%
20,04	0,100	40	35,00	2,18	4,12	4,06	432	391	68,5	74,5	93,77%
20,00	0,100	60	58,42	5,79	4,01	3,97	423	389	92,2	98,7	90,09%
20,02	0,100	80	79,32	9,26	3,96	3,91	429	387	110,4	119,6	88,33%
20,01	0,100	100	98,08	10,23	3,96	3,87	425	388	129,7	138,3	89,57%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_t - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela 8.6 – Concentrações iniciais e de equilíbrio, parâmetros químicos obtidos e porcentagem de massa sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T3 com intervalo de concentração inicial teórica de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _t (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,02	0,050	50	53,65	4,85	4,20	4,10	490	422	58,8	68,8	90,96%
10,05	0,050	100	73,50	15,72	4,05	4,06	466	410	101,3	98,8	78,61%
10,00	0,050	150	88,01	15,96	4,05	4,01	425	391	139,7	132,6	81,87%
10,06	0,050	200	115,56	26,03	3,99	3,95	401	485	173,0	164,7	77,47%
10,02	0,050	300	185,00	51,00	3,92	3,90	394	408	255,0	230,0	72,43%
15,02	0,075	50	53,65	6,27	4,06	3,99	468	418	63,8	71,8	88,31%
14,99	0,075	100	73,50	13,65	4,05	4,04	449	441	100,4	104,4	81,43%
15,02	0,075	150	88,01	15,21	4,01	3,98	399	432	138,6	137,6	82,72%
15,01	0,075	200	115,56	27,75	3,99	3,97	394	415	179,1	170,5	75,99%
14,99	0,075	300	185,00	49,25	3,94	3,87	390	371	260,0	238,0	73,38%
20,04	0,100	50	53,65	5,99	4,20	4,21	369	369	67,4	69,9	88,84%
20,01	0,100	100	73,50	10,77	4,10	4,11	363	380	111,1	102,4	85,35%
20,02	0,100	150	88,01	18,60	4,04	4,02	354	364	156,7	135,2	78,87%
19,99	0,100	200	115,56	26,08	4,07	3,94	346	351	203,0	177,0	77,43%
20,02	0,100	300	185,00	48,25	3,99	3,87	334	359	287,0	243,0	73,92%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_t - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

No intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹ (concentração teórica), nota-se que o material inconsolidado T3 apresentou, para as massas de 10 e 20 g, maior quantidade sorvida para as concentrações de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹ (A da ordem de 90%) (Tabela 8.5). No ensaio com massa de 15 g, observa-se que as maiores quantidades sorvidas foram obtidas para as concentrações de 40 e 60 mg.L⁻¹.

De maneira geral, para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹, as concentrações iniciais que apresentaram menor quantidade sorvida, para as 3 massas analisadas, foram 80 e 100 mg.L⁻¹ (Tabela 8.5).

Para o intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹ (Tabela 8.6), observa-se a mesma tendência, com maior quantidade de chumbo sorvida para as menores concentrações iniciais. Para os 3 valores de massa, as concentrações iniciais teóricas de chumbo que resultaram em maior A foram 50, 100 e 150 mg.L⁻¹. As concentrações de 200 e 300 mg.L⁻¹ resultaram em quantidades sorvidas inferiores a 80%. De uma maneira geral, considerando todas as concentrações iniciais, pode-se dizer que a massa de 20 g apresentou maiores quantidades de Pb sorvidas.

As **Figuras 8.4 a 8.9** apresentam os parâmetros físico-químicos obtidos durante os ensaios para o material inconsolidado T3.

Para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹, observa-se que os valores de pH diminuíram um pouco ao final do ensaio para as massas de 15 e 20 g (Tabela 8.5 e Figura 8.4). O pH obtido para as concentrações de 60, 80 e 100 mg.L⁻¹, empregando massa de 10 g, aumentou ao final do ensaio, conforme apresentado na Tabela 8.5.

No geral, o pH inicial obtido para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹ variou de 3,92 a 4,30 (Tabela 8.5 e Figura 8.4). Já o pH final determinado neste mesmo intervalo de concentrações iniciais, variou de 3,85 a 4,14.

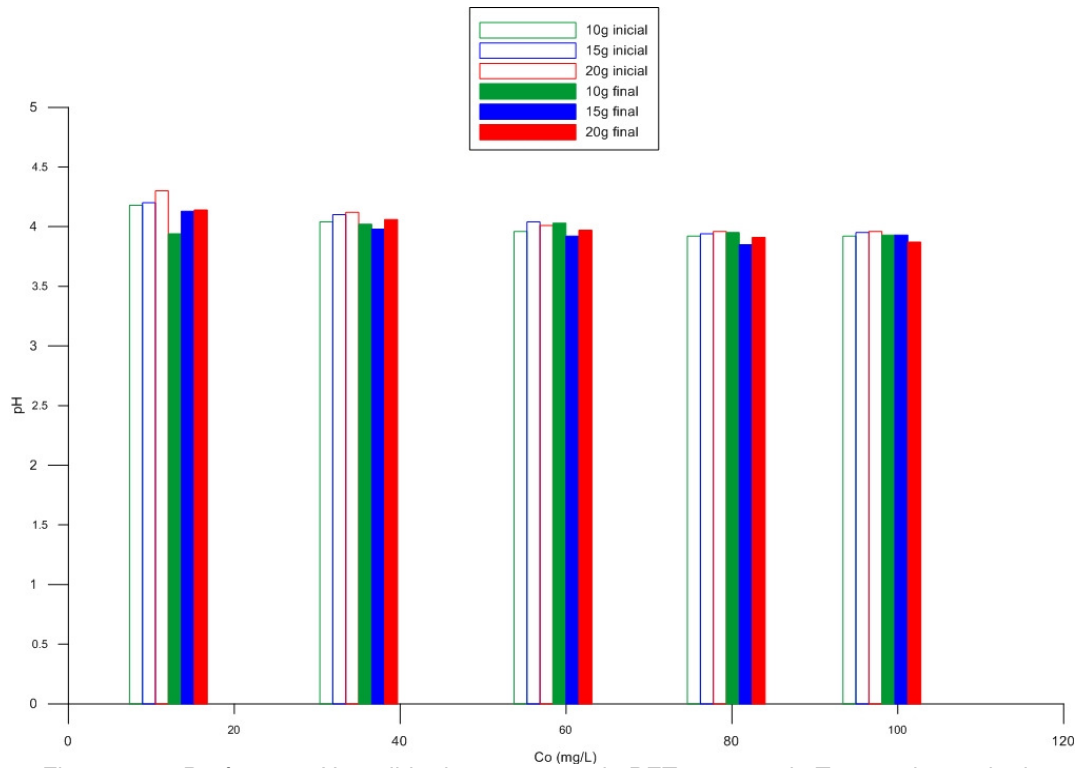


Figura 8.4 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

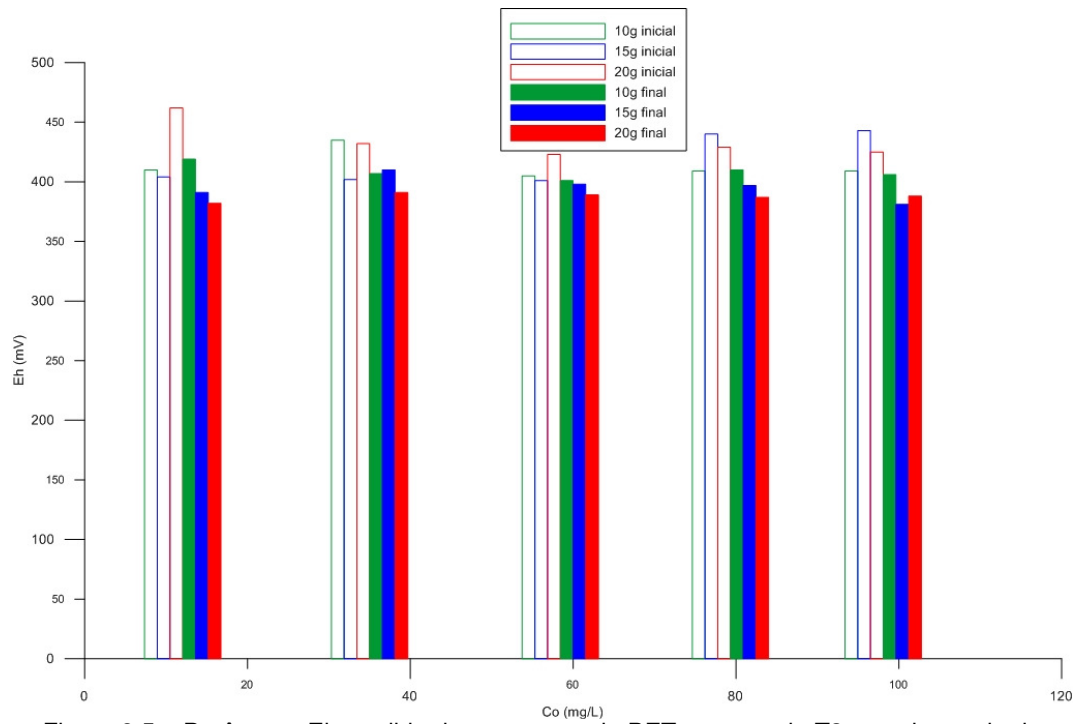


Figura 8.5 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

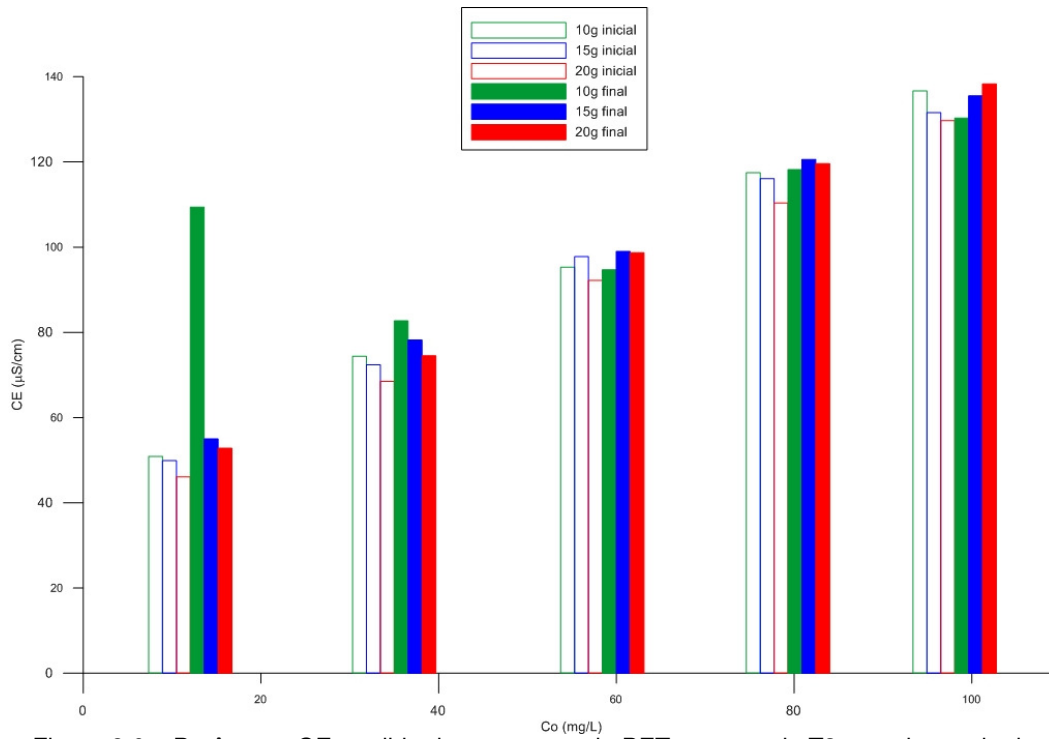


Figura 8.6 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L^{-1} .

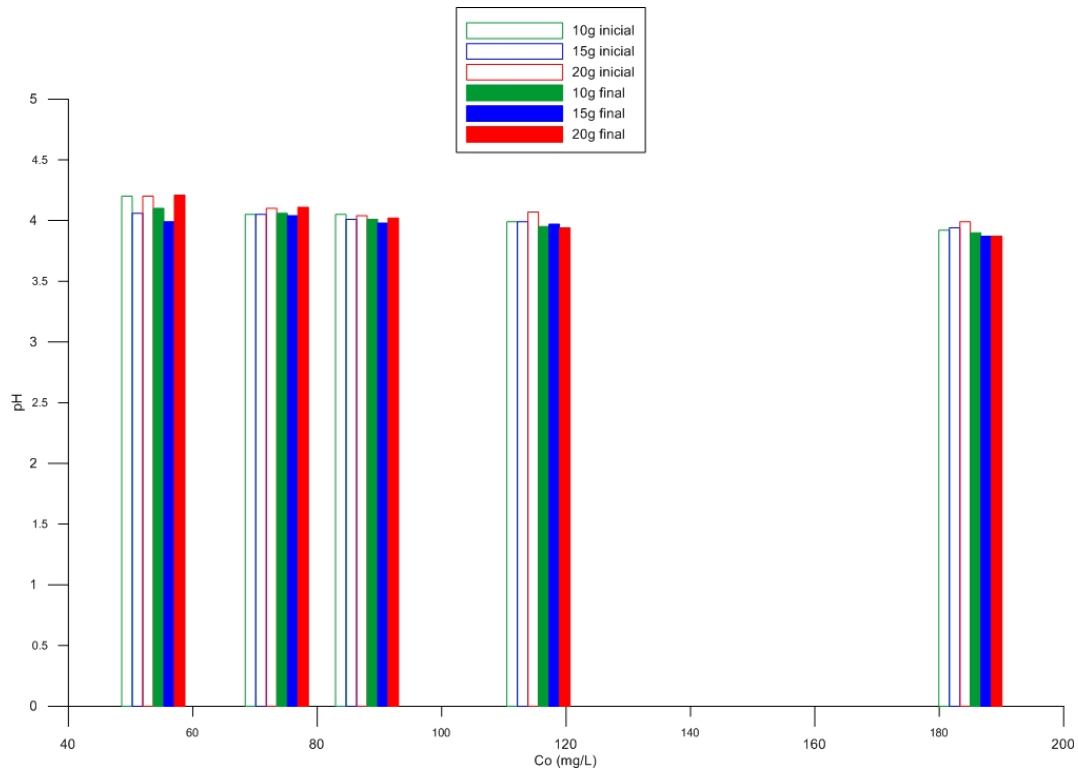


Figura 8.7 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L^{-1} .

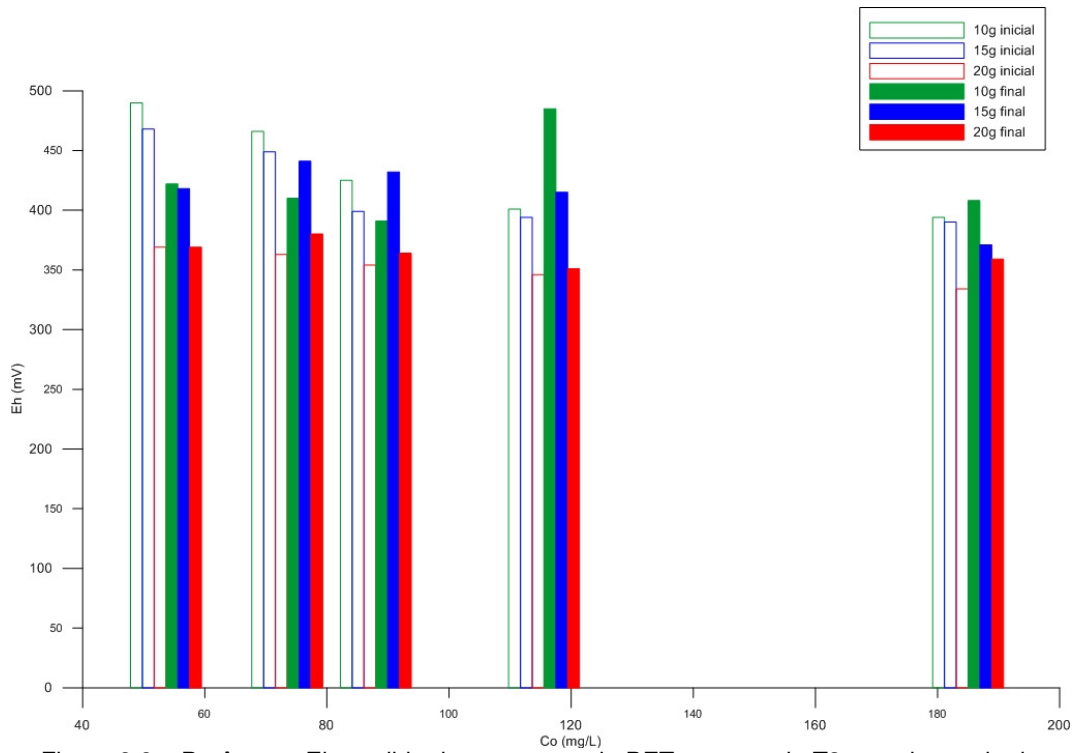


Figura 8.8 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

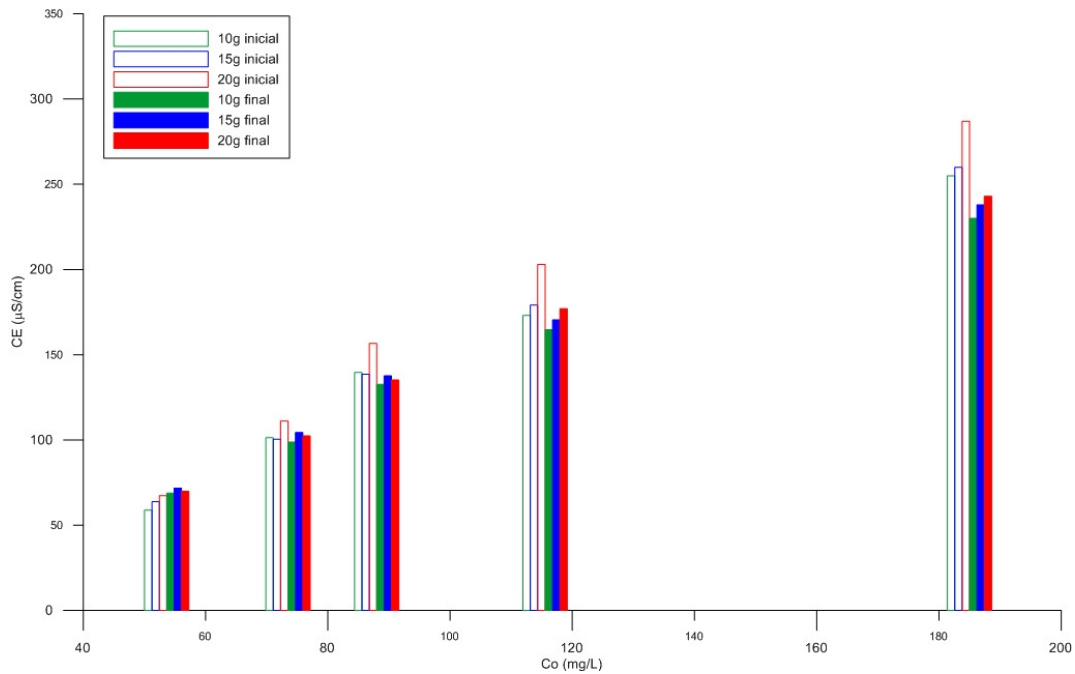


Figura 8.9 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T3, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

Para as concentrações de 50 a 300 mg.L⁻¹, o valor de pH, de forma geral, foi maior para a solução inicial (Tabela 8.6 e Figura 8.7). Os valores iniciais de pH

variaram de 3,92 a 4,20 para o referido intervalo (Tabela 8.6). O pH final determinado para as 3 massas de solo, variou de 3,87 a 4,21.

Com relação ao pH, nota-se tendência similar para os dois intervalos de concentração empregados (20 a 100 mg.L⁻¹ e 50 a 300 mg.L⁻¹), tanto nos valores obtidos quanto em relação ao aumento ou redução do início para o fim dos ensaios.

Os valores de Eh obtidos para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹ para as 3 massas de solo, variaram do início ao término dos ensaios, não apresentando um padrão gradual de aumento ou diminuição (Tabela 8.5 e Figura 8.5). De modo geral, o Eh obtido no início do ensaio, para as 3 massas, variou de 401 a 462 mV (Tabela 8.5). No final do ensaio, o Eh determinado foi da ordem de 381 a 419 mV.

Para as concentrações de 50 a 300 mg.L⁻¹ de Pb, o valor de Eh obtido ao longo do ensaio apresentou o mesmo comportamento anteriormente comentado para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹, ou seja, este parâmetro variou do início ao término do ensaio, não apresentando tendência de aumento ou redução de um momento para o outro (Tabela 8.6 e Figura 8.8).

No início do ensaio realizado com o intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹ de Pb, para as 3 massas de solo, o Eh variou de 334 a 490 mV (Tabela 8.6 e Figura 8.8). No final do ensaio de 50 a 300 mg.L⁻¹ o Eh oscilou entre 351 e 485 mV.

De forma geral, a condutividade elétrica obtida no ensaio de 20 a 100 mg.L⁻¹, para as 3 massas de solo empregadas, aumentou do início para o final (Tabela 8.5 e Figura 8.6). A CE variou de 46,1 a 136,7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, no início do ensaio de adsorção com concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹. No final deste ensaio, os valores de condutividade elétrica variaram de 52,8 a 138,3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

A condutividade elétrica obtida no ensaio de 50 a 300 mg.L⁻¹ apresentou elevada variação do início para o fim do procedimento, não exibindo tendência de aumento ou diminuição de um momento para o outro (Tabela 8.6 e Figura 8.9). No início do ensaio, foram registrados valores de CE entre 58,8 e

260 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 8.6 e evidenciado na Figura 8.9. No final do ensaio, os valores de condutividade elétrica obtidos foram de ordem de 68,8 a 243 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tabela 8.6 e Figura 8.9).

Os resultados dos parâmetros físico-químicos indicam maior variabilidade dos dados para o ensaio empregando concentrações iniciais de 50 a 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como anteriormente observado para a quantidade de sorção.

Para melhor determinar a capacidade de sorção de Pb dos solos frente às diferentes concentrações, foram confeccionadas isotermas segundo os modelos Linear e Freundlich (**Figuras 8.10 a 8.13**).

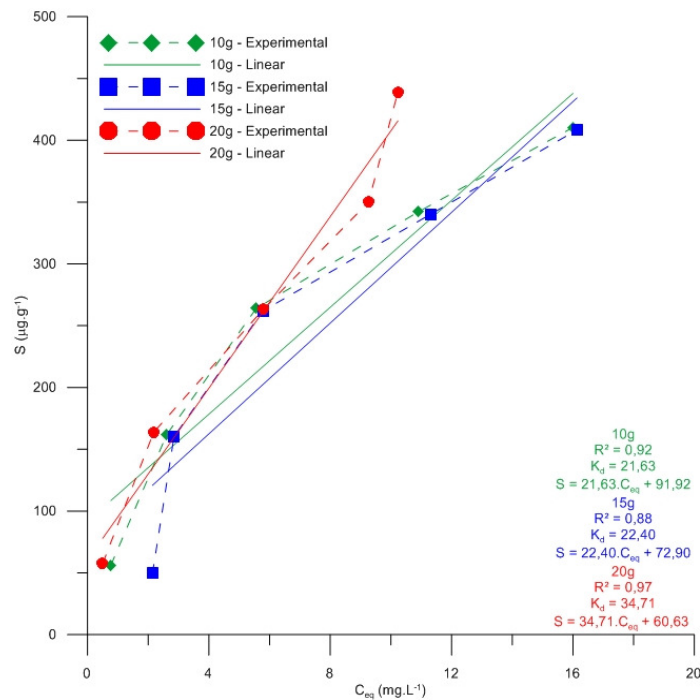


Figura 8.10 – Isoterma de sorção do material transportado T3 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

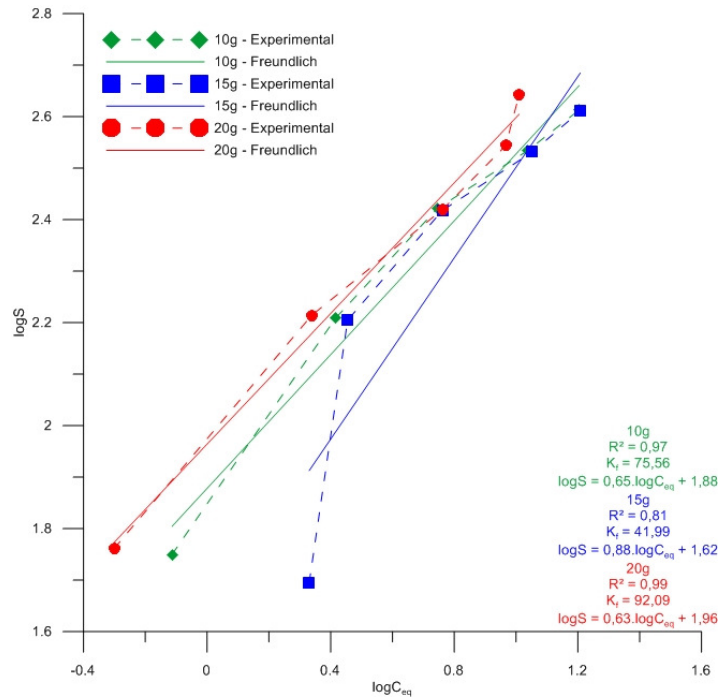


Figura 8.11 – Isoterma de sorção do material transportado T3 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

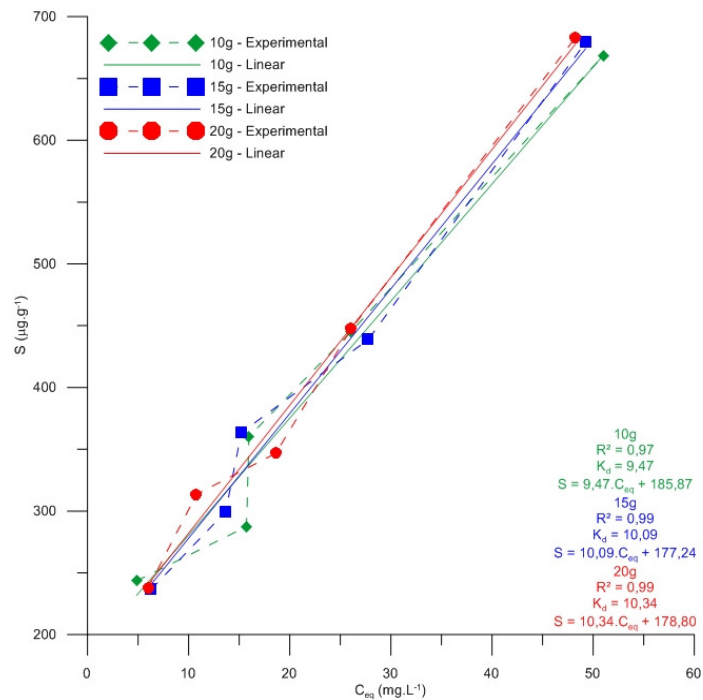


Figura 8.12 – Isoterma de sorção do material transportado T3 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

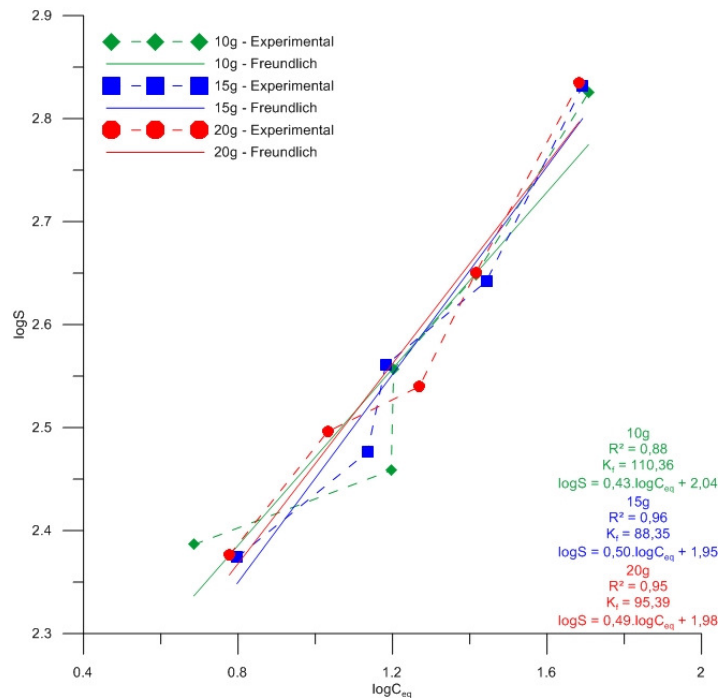


Figura 8.13 – Isoterma de sorção do material transportado T3 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

As **Tabelas 8.7** e **8.8** apresentam os parâmetros de sorção obtidos através do tratamento das isotermas do solo T3, bem como o coeficiente de determinação de cada reta para os intervalos de 20 a 100 mg.L⁻¹ e 50 a 300 mg.L⁻¹, respectivamente.

Como pode ser observado nas Tabelas 8.7 e 8.8, ambos os intervalos (20 a 100 mg.L⁻¹; 50 a 300 mg.L⁻¹) apresentaram boas correlações com as isotermas Linear e de Freundlich, indicando que este solo tem capacidade de sorção.

O ajuste pelo modelo de Freundlich para os ensaios empregando concentrações iniciais entre 20 e 100 mg.L⁻¹ apresentaram melhores coeficientes de correlação (R²) do que os obtidos pelo modelo Linear, com exceção do ensaio com massa de 15 g que apresentou R² inferior a 0,90 para ambos modelos, chegando a 0,81 para Freundlich.

Para o intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹, os coeficientes de correlação obtidos pelo modelo Linear são mais favoráveis se comparados aos obtidos pelo modelo de Freundlich. Os menores R² para ambos modelos foram encontrados para a massa de 10 g.

Tabela 8.7 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação do solo transportado T3 para o intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,03	56,23	0,92	21,63	0,97	75,56	0,65
10,00	161,95					
10,01	264,04					
10,00	342,10					
10,00	410,40					
Equação		S = 21,63.C _{eq} + 91,92		logS = 0,65.C _{eq} + 1,88		
15,00	49,55	0,88	22,40	0,81	41,88	0,88
15,04	160,32					
15,07	261,98					
15,00	340,10					
15,05	408,39					
Equação		S = 22,40.C _{eq} + 72,90		logS = 0,88.C _{eq} + 1,62		
20,00	57,75	0,97	34,71	0,99	92,09	0,63
20,04	163,77					
20,00	263,15					
20,02	349,95					
20,01	439,03					
Equação		S = 34,71.C _{eq} + 60,03		logS = 0,63.C _{eq} + 1,96		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Nota-se também que o valor de K_f é mais favorável para a maior massa empregada (20 g) no ensaio com intervalo de concentrações iniciais de Pb de 20 a 100 mg.L⁻¹, já para o outro intervalo (50 a 300 mg.L⁻¹) o coeficiente se apresenta mais favorável para a menor massa (10 g). Com relação ao modelo Linear, o coeficiente K_d apresenta-se mais favorável para a massa de 20 g para ambos intervalos de concentrações iniciais (Tabelas 8.7 e 8.8).

Frente aos resultados obtidos (tanto para o solo T3, como para o restante) e lembrando que baixas concentrações favorecem o fenômeno da sorção, permitindo melhor entendimento do comportamento sorcivo do solo, selecionou-se um novo intervalo de concentrações iniciais para os ensaios BET, intermediário aos empregados nesta fase preliminar, e sem atingir valores muito elevados, a saber: 30, 60, 90 e 120 mg.L⁻¹.

Tabela 8.8 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação do solo transportado T3 para o intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,02	243,51	0,97	9,47	0,88	110,36	0,43
10,05	287,46					
10,00	360,25					
10,06	444,98					
10,02	668,66					
Equação		S = 9,47.C _{eq} + 185,87		logS = 0,43.logC _{eq} + 2,04		
15,02	236,58	0,99	10,09	0,96	88,35	0,50
14,99	299,45					
15,02	363,52					
15,01	438,76					
14,99	679,20					
Equação		S = 10,09.C _{eq} + 177,24		logS = 0,50.logC _{eq} + 1,95		
20,04	237,82	0,99	10,34	0,95	95,39	0,49
20,01	313,49					
20,02	346,70					
19,99	447,62					
20,02	683,07					
Equação		S = 10,34.C _{eq} + 178,80		logS = 0,49.logC _{eq} + 1,98		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Nesta fase preliminar, notou-se que tanto os solos transportados quanto o residual, exibem capacidade de sorção mais baixa para concentrações de 200 e 300 mg.L⁻¹, resultando na inconsistência dos dados obtidos.

8.2.3 Determinação da Massa de Solo

Da mesma forma que se determinou a concentração inicial a ser empregada nos ensaios para avaliação da capacidade de sorção dos solos, foi determinada a quantidade de massa dos solos para compor as suspensões.

Novamente foram analisados para esta seleção apenas os resultados do material inconsolidado transportado T3, cujos dados indicaram maior consistência (Tabelas 8.5 a 8.8).

Observando as Figuras 8.10 a 8.13, nota-se claramente um melhor ajuste para as isotermas compostas pelas suspensões contendo 20 g de solo, com

coeficientes de determinação variando entre 0,95 e 0,99. As demais massas apresentaram maior variação (para 10 g, o R^2 variou entre 0,88 e 0,97; enquanto para 15 g, variou de 0,81 a 0,99).

Os parâmetros K_d e K_f se apresentaram coerentes para os solos analisados, com destaque aos ensaios empregando 20 g de massa de solo.

Foi, portanto, selecionada a massa de 20 g para confecção dos ensaios de equilíbrio em lote a fim de avaliar a capacidade sorciva do solo.

8.2.4 Tempo de Contato

O tempo de contato é um fator de extrema importância nos ensaios de equilíbrio em lote. Deve ser suficiente para que o equilíbrio das suspensões seja estabelecido, porém não deve ser demasiado longo a fim de evitar que outras reações, que não a sorção, ocorram.

Optou-se por empregar tempo de contato de 24 horas para realização dos ensaios de equilíbrio em lote. Tal valor foi adotado em conformidade com Roy et al. (1992).

Para avaliar a eficiência do tempo empregado, foi realizada comparação com os estudos de Rodríguez (2013), que utilizou tempo de contato de 48 horas, concentrações iniciais de cerca de 50, 100 e 150 mg.L^{-1} com suspensões compostas com 20 g de solo e RSS de 1/5.

Para efeitos de comparação, novamente selecionou-se o material transportado T3. Para tal, Rodríguez (2013) obteve quantidades adsorvidas de 90,62, 88,46 e 80,08%, para concentrações iniciais crescentes (conforme apresentado no Capítulo 7). Para o mesmo material e concentrações, foram obtidas no presente trabalho A de 88,84, 85,35 e 78,87%.

Os valores encontrados em ambos estudos apresentam-se coerentes, com mesma tendência e valores próximos para cada concentração inicial de cloreto de chumbo II utilizada. Sendo assim, constatou-se que o tempo de contato de

24 horas é suficiente para as reações de sorção ocorram e para que seja estabelecido o equilíbrio das suspensões.

8.3 Ensaio de Equilíbrio em Lote

O ensaio de equilíbrio em lote (BET) consiste na composição e rotação de extratos de solo e soluções contaminantes com proporções variadas, até que seja estabelecido o equilíbrio físico-químico (YONG, 2001). A quantidade de massa sorvida por unidade de massa de solo (S) é obtida com o uso da Equação 4.

Os ensaios BET foram realizados para os materiais inconsolidados T1, T2, T3 e R empregando RSS de 1/5, com 20 g de solo e 100 mL de solução de cloreto de chumbo II, tempo de contato de 24 horas e concentrações iniciais estimadas de 30, 60, 90 e 120 mg.L⁻¹, conforme descrito nos itens 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3 e 8.2.4.

As **Tabelas 8.9** e **8.10** apresentam as concentrações das soluções-mãe preparadas para o ensaio e das soluções empregadas nos ensaios, respectivamente.

Tabela 8.9 – Concentrações das soluções-mãe.

Solução-Mãe de PbCl ₂			
Solo	M _{sal} (g)	C _t (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)
T1	1,37	1000,00	694,00
T2;T3;R	1,66	1000,00	1320,00

M_{sal} - massa de PbCl₂; C_t - concentração teórica de chumbo; C_o - concentração inicial de chumbo.

Os parâmetros físico-químicos das soluções empregadas nos ensaios de equilíbrio em lote estão em conformidade com os recomendados por Roy et al. (1992).

As concentrações de Pb na solução em equilíbrio obtidas para os solos T1, T2, T3 e R são apresentadas nas **Tabela 8.11** a **8.14**, respectivamente, assim como as concentrações iniciais, os valores medidos de pH, Eh e CE e as características dos ensaios.

Tabela 8.10 – Concentrações das soluções empregadas no ensaios BET obtidas a partir das soluções-mãe e parâmetros físico-químicos.

Soluções Iniciais de PbCl ₂					
Solo	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	pH	Eh (mV)	CE (μS.cm ⁻¹)
T1	30	23,70	5,17	409	40,3
T1	60	51,08	4,99	326	78,0
T1	90	79,75	5,10	332	114,0
T1	120	94,00	4,93	329	148,8
T2	30	26,58	4,70	369	48,9
T2	60	59,76	4,96	431	84,1
T2	90	98,10	4,96	281	122,9
T2	120	131,24	4,99	260	166,4
T3	30	26,78	5,26	242	48,8
T3	60	62,30	5,33	263	94,0
T3	90	81,60	5,35	267	137,3
T3	120	95,93	5,48	293	123,9
R	30	22,82	5,11	293	39,3
R	60	46,67	5,04	301	73,1
R	90	69,95	5,06	302	105,4
R	120	95,44	4,89	302	142,5

C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração inicial de chumbo; pH - potencial hidrogeniônico; Eh - potencial de oxirredução; CE - condutividade elétrica.

As Figuras 8.14 a 8.25 apresentam os parâmetros pH, Eh e CE determinados antes de iniciar a agitação das suspensões, imediatamente após decorrido o tempo de contato e após filtragem das soluções para as réplicas dos extratos aquosos dos materiais T1, T2, T3 e R nas concentrações iniciais (teóricas) de 30, 60, 90 e 120 mg.L⁻¹.

Tabela 8.11 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidado transportado T1.

Suspensão	M (g)	C _o (mg.L ⁻¹)	pH			Eh (mS)			CE (μS.cm ⁻¹)			Fd	C _{eq} (mg.L ⁻¹)
			Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado		
Solo T1 - branco	20,0083	-	4,73	4,60	5,41	407	400	276	11,6	16,5	17,8	-	0,27
Solo T1 - 30(I)	20,0045	23,70	4,21	4,20	4,34	409	338	370	54,2	54,7	55,6	10	2,79
Solo T1 - 30(II)	20,0002	23,70	4,16	4,26	4,32	414	348	359	55,3	56,3	59,2	10	3,26
Solo T1 - 30(III)	20,0027	23,70	4,18	4,26	4,31	403	351	339	54,7	55,5	59,5	10	3,00
Solo T1 - 60(I)	20,0037	51,08	4,09	4,12	4,31	427	360	331	90,3	88,7	85,2	10	8,57
Solo T1 - 60(II)	20,0042	51,08	4,05	4,08	4,49	409	357	334	90,3	89,9	80,9	10	7,29
Solo T1 - 60(III)	20,0015	51,08	4,06	4,12	4,16	415	370	349	91,4	89,8	93,2	10	7,05
Solo T1 - 90(I)	20,0035	79,75	3,99	4,05	4,07	413	370	351	126,5	119,7	124,3	10	14,53
Solo T1 - 90(II)	20,0154	79,75	4,02	4,04	4,21	420	382	342	128,3	118,9	114,5	10	13,57
Solo T1 - 90(III)	20,0022	79,75	4,02	4,04	4,24	406	371	337	122,7	121,2	117,2	10	14,18
Solo T1 - 120(I)	20,0032	94,00	3,98	4,00	4,16	434	374	334	162,3	147,3	145,9	10	22,10
Solo T1 - 120(II)	20,0003	94,00	3,96	4,00	3,98	410	375	352	161,5	148,8	153,5	10	23,02
Solo T1 - 120(III)	20,0037	94,00	3,95	3,96	4,16	411	378	345	160,8	146,7	145,5	10	22,39
Frequência Mesa: 30%			T_i = 21,5°C			T_f = 21,0°C			T_{fil} = 21,0°C			RSS = 1/5	

M - massa de solo; C_o - concentração inicial de chumbo; pH - potencial hidrogeniônico; Eh - potencial de oxirredução; CE - condutividade elétrica; Fd - fator de diluição; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; T_i - temperatura inicial; T_f - temperatura final; T_{fil} - temperatura durante filtragem; RSS - razão solo/solução; - não determinado.

Tabela 8.12 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidado transportado T2.

Suspensão	M (g)	C _o (mg.L ⁻¹)	pH			Eh (mS)			CE (μS.cm ⁻¹)			Fd	C _{eq} (mg.L ⁻¹)
			Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado		
Solo T2 - branco	20,0177	-	4,88	4,60	4,92	411	352	244	13,6	21,3	25,4	-	0,04
Solo T2 - 30(I)	20,0003	26,58	4,17	4,22	4,50	369	351	303	55,3	55,0	54,1	10	0,88
Solo T2 - 30(II)	20,0002	26,58	4,14	4,18	4,38	391	329	288	54,3	54,3	56,8	10	0,92
Solo T2 - 30(III)	20,0013	26,58	4,20	4,19	4,45	351	309	277	51,6	54,3	54,8	10	0,94
Solo T2 - 60(I)	20,0112	59,76	4,16	4,17	4,22	443	302	267	80,2	80,3	86,9	10	5,41
Solo T2 - 60(II)	20,0114	59,76	4,15	4,07	4,37	379	307	277	81,3	83,9	81,6	10	4,90
Solo T2 - 60(III)	20,0062	59,76	4,21	4,09	4,18	367	299	277	85,8	85,7	88,1	10	5,33
Solo T2 - 90(I)	20,0116	98,10	4,14	4,03	4,05	371	303	278	116,7	117,1	117,8	10	11,90
Solo T2 - 90(II)	20,0140	98,10	4,12	4,01	4,16	346	323	282	111,9	117,2	118,1	10	12,33
Solo T2 - 90(III)	20,0077	98,10	4,13	4,00	4,15	316	293	275	111,3	115,2	113,0	10	12,35
Solo T2 - 120(I)	20,0008	131,24	4,10	3,94	4,02	288	289	293	139,8	146,3	147,9	10	20,17
Solo T2 - 120(II)	20,0052	131,24	4,09	3,96	4,00	325	282	307	153,7	145,2	147,3	10	22,26
Solo T2 - 120(III)	20,0030	131,24	4,07	3,93	4,17	283	271	294	153,5	144,9	137,5	10	22,25
Frequência Mesa: 25%			T_i = 21,0 °C			T_f = 22,0 °C			T_{fil} = 22,0 °C			RSS = 1/5	

M - massa de solo; C_o - concentração inicial de chumbo; pH - potencial hidrogeniônico; Eh - potencial de oxirredução; CE - condutividade elétrica; Fd - fator de diluição; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; T_i - temperatura inicial; T_f - temperatura final; T_{fil} - temperatura durante filtragem; RSS - razão solo/solução; - não determinado.

Tabela 8.13 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidado transportado T3.

Suspensão	M (g)	C _o (mg.L ⁻¹)	pH			Eh (mS)			CE (μS.cm ⁻¹)			Fd	C _{eq} (mg.L ⁻¹)
			Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado		
Solo T3 - branco	20,0115	-	4,62	4,66	5,44	413	347	313	12,6	18,8	24,0	-	0,04
Solo T3 - 30(I)	20,0039	26,78	4,18	4,23	4,52	400	336	334	57,1	52,8	51,6	10	1,67
Solo T3 - 30(II)	20,0128	26,78	4,16	4,16	4,37	417	342	346	57,4	51,7	57,1	10	1,64
Solo T3 - 30(III)	20,0124	26,78	4,17	4,16	4,39	416	354	334	54,8	52,4	53,7	10	1,66
Solo T3 - 60(I)	20,0123	62,30	4,07	4,07	4,28	417	358	342	93,6	82,6	81,7	10	6,95
Solo T3 - 60(II)	20,0028	62,30	4,07	4,02	4,59	415	335	338	92,3	83,4	79,1	10	7,10
Solo T3 - 60(III)	20,0170	62,30	4,08	4,02	4,19	421	337	348	89,3	82,6	85,7	10	7,34
Solo T3 - 90(I)	20,0010	81,60	4,04	4,01	4,13	406	334	346	137,3	113,2	117,6	10	12,40
Solo T3 - 90(II)	20,0018	81,60	4,04	4,02	4,12	410	335	343	135,2	111,1	113,9	10	12,20
Solo T3 - 90(III)	20,0078	81,60	4,09	4,03	4,15	425	327	326	133,6	110,8	109,8	10	12,40
Solo T3 - 120(I)	20,0141	95,93	4,08	3,96	4,16	431	345	339	121,7	102,8	105,1	10	15,92
Solo T3 - 120(II)	20,0005	95,93	4,09	3,97	4,08	412	367	323	124,4	103,2	105,4	10	15,88
Solo T3 - 120(III)	20,0154	95,93	4,05	3,98	4,22	410	355	318	116,3	103,1	96,9	10	15,67
Frequência Mesa: 20%			T_i = 22,0 °C			T_f = 23,0 °C			T_{fil} = 23,0 °C			RSS = 1/5	

M - massa de solo; C_o - concentração inicial de chumbo; pH - potencial hidrogeniônico; Eh - potencial de oxirredução; CE - condutividade elétrica; Fd - fator de diluição; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; T_i - temperatura inicial; T_f - temperatura final; T_{fil} - temperatura durante filtragem; RSS - razão solo/solução; - não determinado.

Tabela 8.14 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e parâmetros físico-químicos obtidos nos ensaios BET para o material inconsolidado residual R.

Suspensão	M (g)	C _o (mg.L ⁻¹)	pH			Eh (mS)			CE (μS.cm ⁻¹)			Fd	C _{eq} (mg.L ⁻¹)
			Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado	Inicial	Final	Filtrado		
Solo R - branco	20,0001	-	4,66	4,55	5,01	396	411	343	19,5	36,6	49,0	-	0,24
Solo R - 30(I)	20,0051	22,82	4,20	4,26	4,46	411	358	378	56,6	64,9	61,6	10	1,48
Solo R - 30(II)	20,0012	22,82	4,22	4,25	4,31	381	334	363	57,1	67,5	66,5	10	2,11
Solo R - 30(III)	20,0022	22,82	4,29	4,20	4,36	363	359	330	55,9	63,8	63,1	10	1,93
Solo R - 60(I)	20,0049	46,67	4,21	4,07	4,25	356	336	356	88,3	93,6	91,0	10	8,40
Solo R - 60(II)	20,0011	46,67	4,20	4,05	4,34	330	375	315	86,2	95,2	86,2	10	8,52
Solo R - 60(III)	20,0017	46,67	4,15	4,08	4,22	363	365	291	88,6	94,5	93,7	10	8,80
Solo R - 90(I)	20,0077	69,95	4,39	3,98	4,09	357	382	371	117,8	122,0	117,9	10	16,45
Solo R - 90(II)	20,0020	69,95	4,24	3,95	4,14	322	389	293	117,3	121,7	117,4	10	17,43
Solo R - 90(III)	20,0032	69,95	4,22	3,97	4,20	347	365	289	116,6	119,7	113,9	10	18,42
Solo R - 120(I)	20,0062	95,44	4,65	3,89	3,83	349	335	323	152,8	152,1	150,3	10	31,36
Solo R - 120(II)	20,0013	95,44	4,24	3,93	4,02	375	367	323	152,1	152,3	149,3	10	32,20
Solo R - 120(III)	20,0026	95,44	4,18	3,94	4,01	378	388	331	152,2	149,1	149,4	10	31,69
Frequência Mesa: 15%			T_i = 23,0 °C			T_f = 24,0 °C			T_{fil} = 22,0 °C			RSS = 1/5	

M - massa de solo; C_o - concentração inicial de chumbo; pH - potencial hidrogeniônico; Eh - potencial de oxirredução; CE - condutividade elétrica; Fd - fator de diluição; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; T_i - temperatura inicial; T_f - temperatura final; T_{fil} - temperatura durante filtragem; RSS - razão solo/solução; - não determinado.

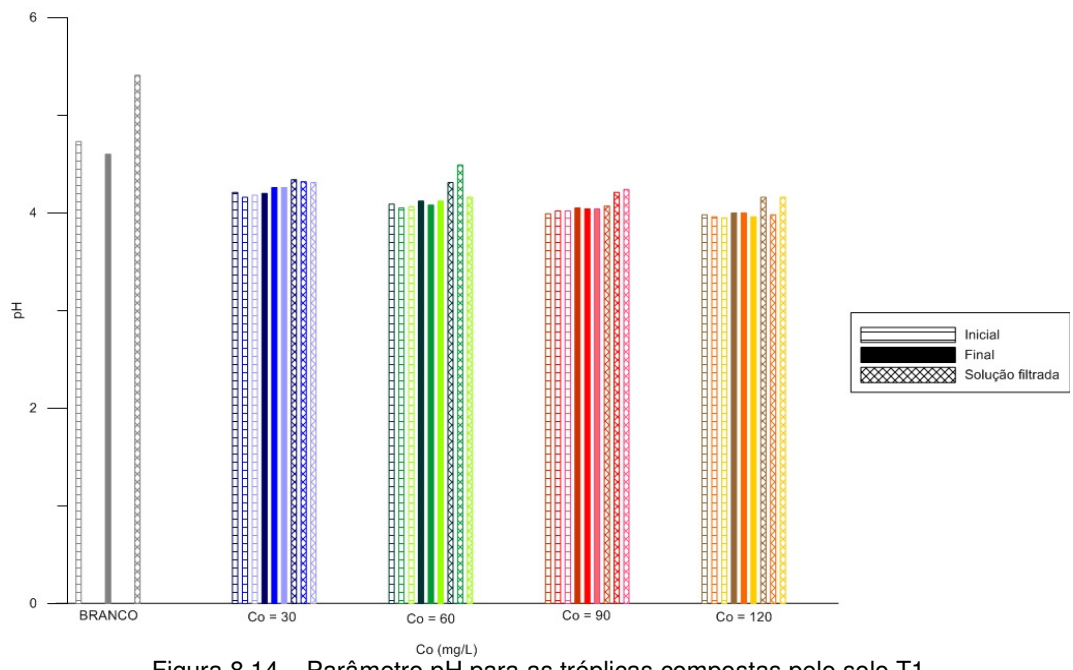


Figura 8.14 – Parâmetro pH para as trélicas compostas pelo solo T1.

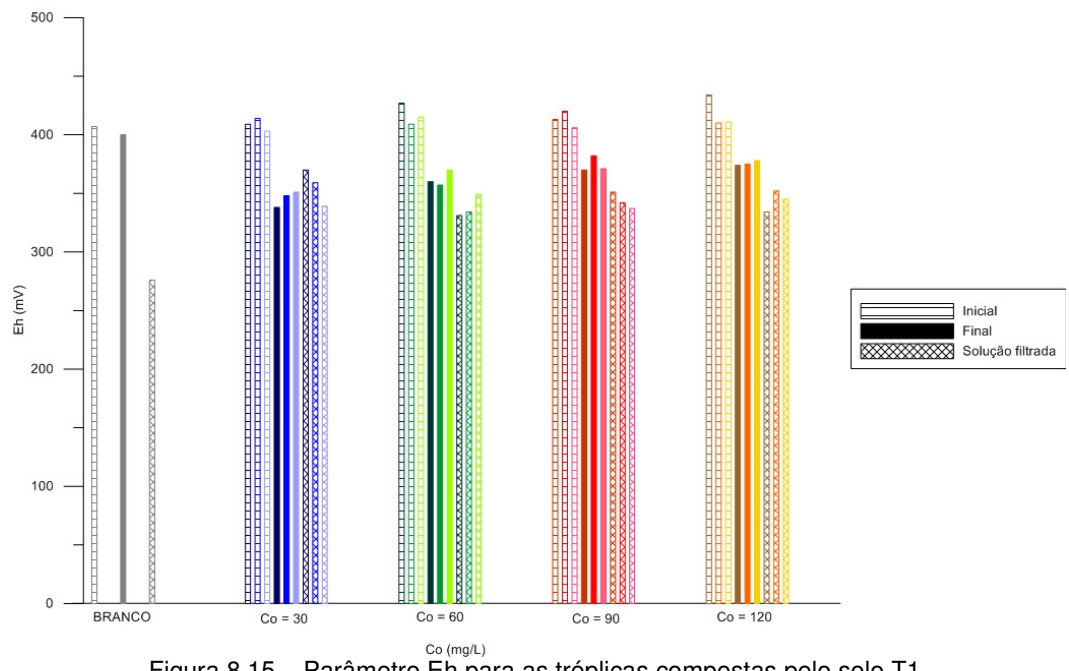


Figura 8.15 – Parâmetro Eh para as trélicas compostas pelo solo T1.

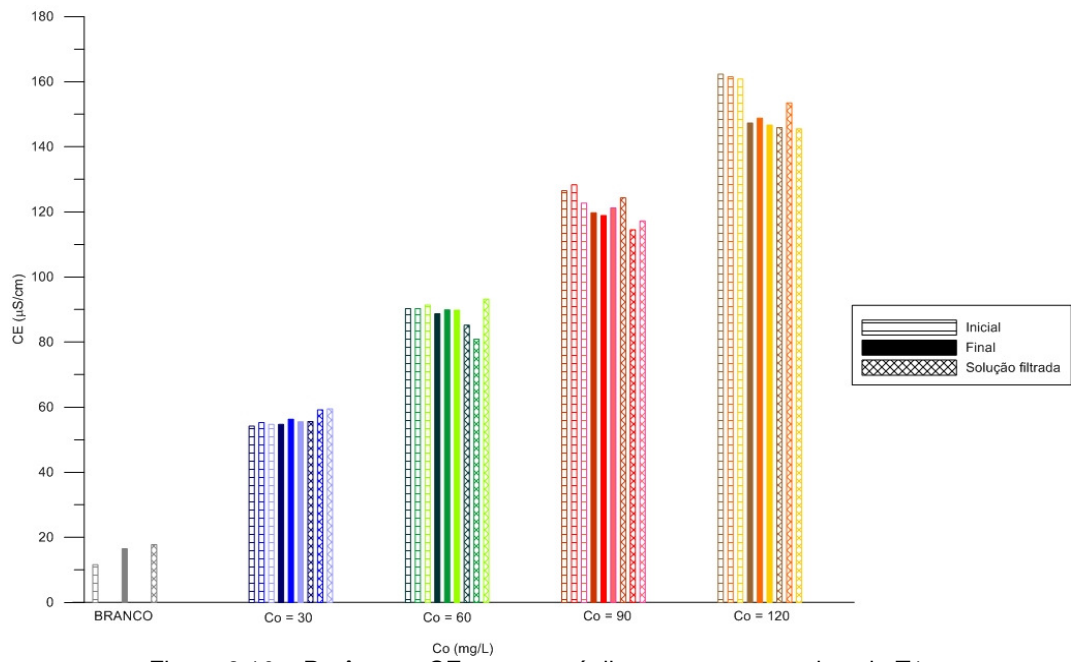


Figura 8.16 – Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo T1.

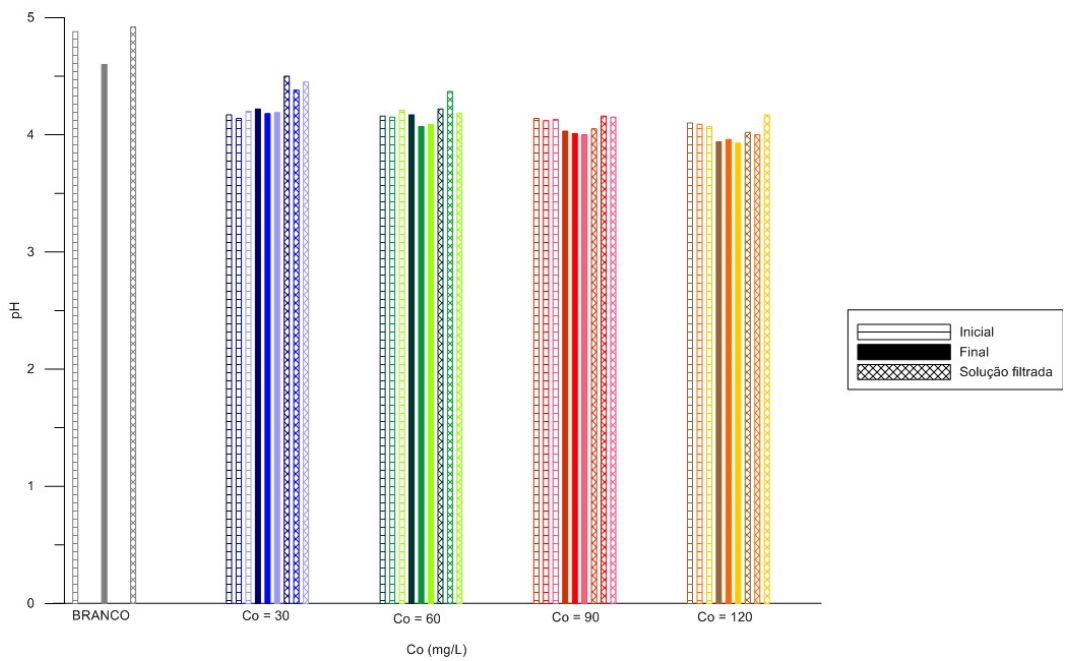


Figura 8.17 – Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo T2.

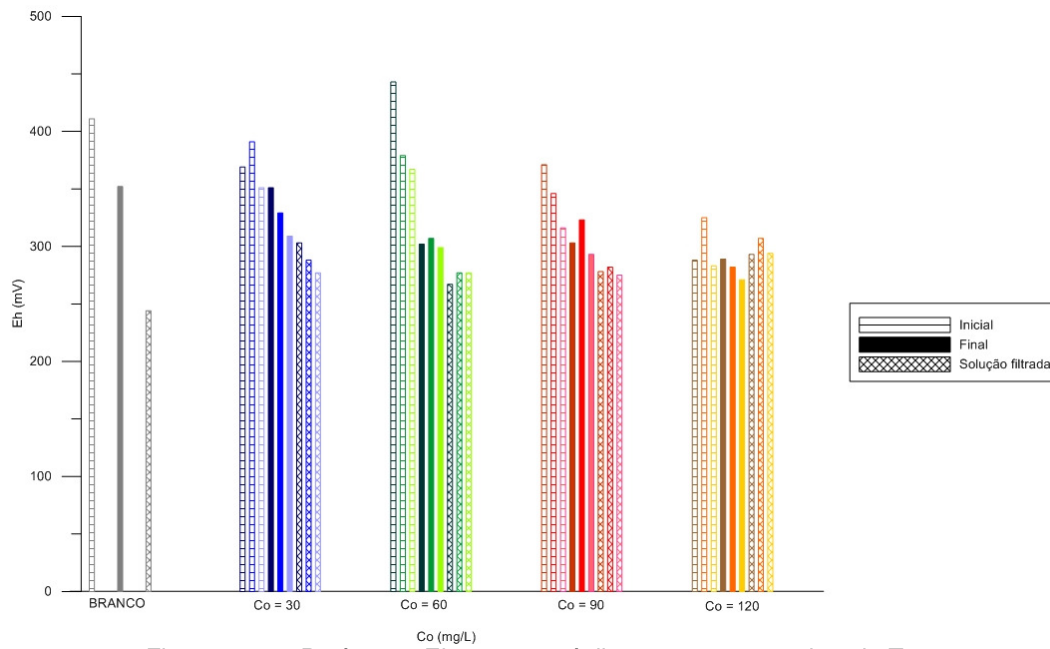


Figura 8.18 – Parâmetro Eh para as tréplicas compostas pelo solo T2.

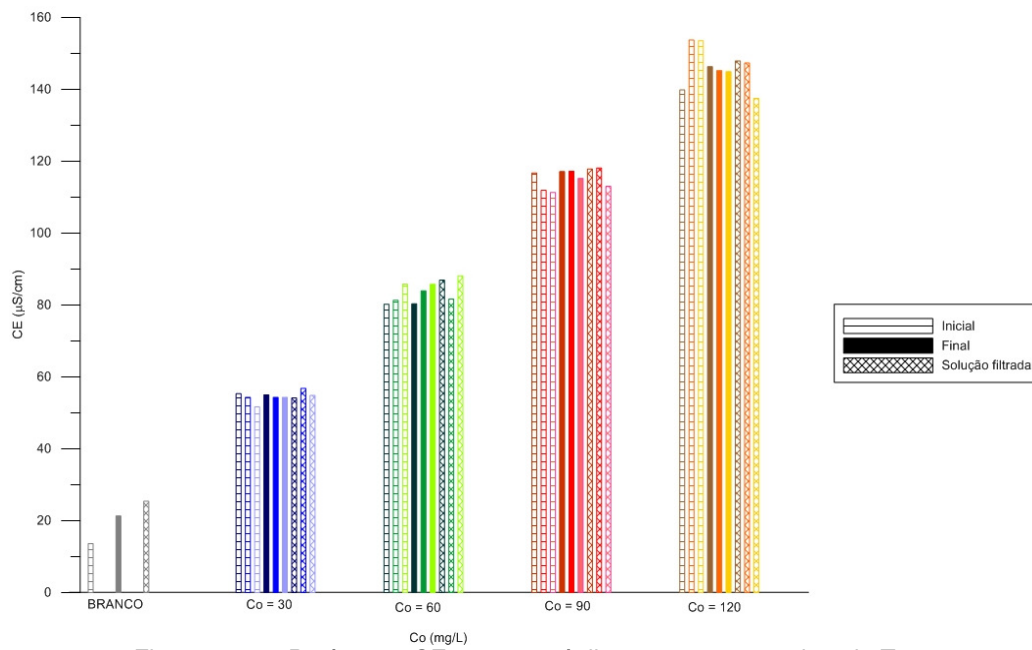


Figura 8.19 – Parâmetro CE para as tréplicas compostas pelo solo T2.

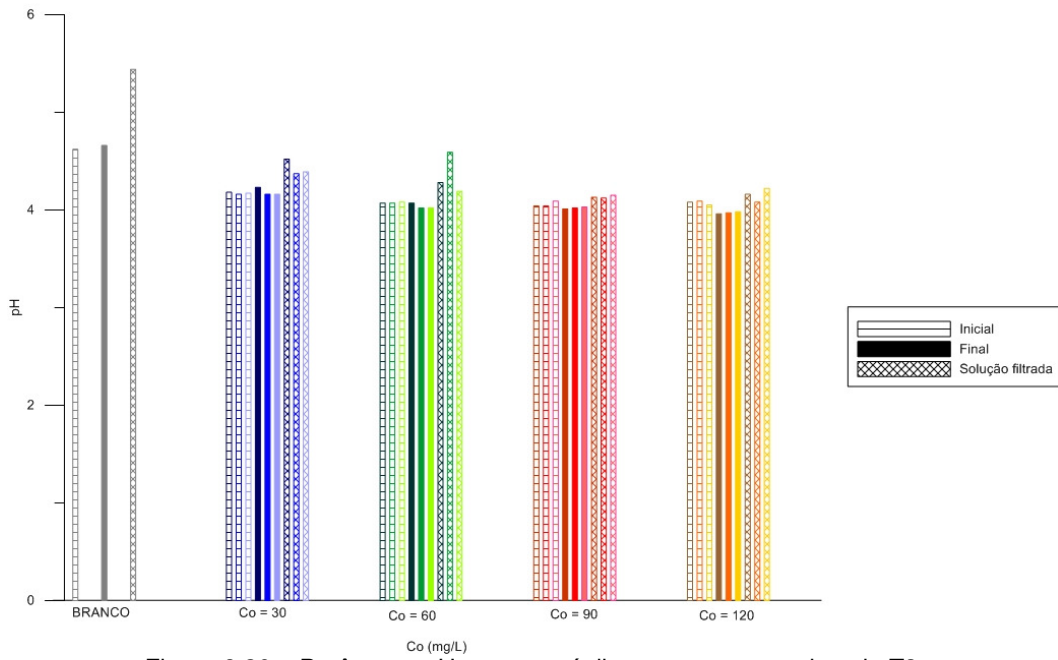


Figura 8.20 – Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo T3.

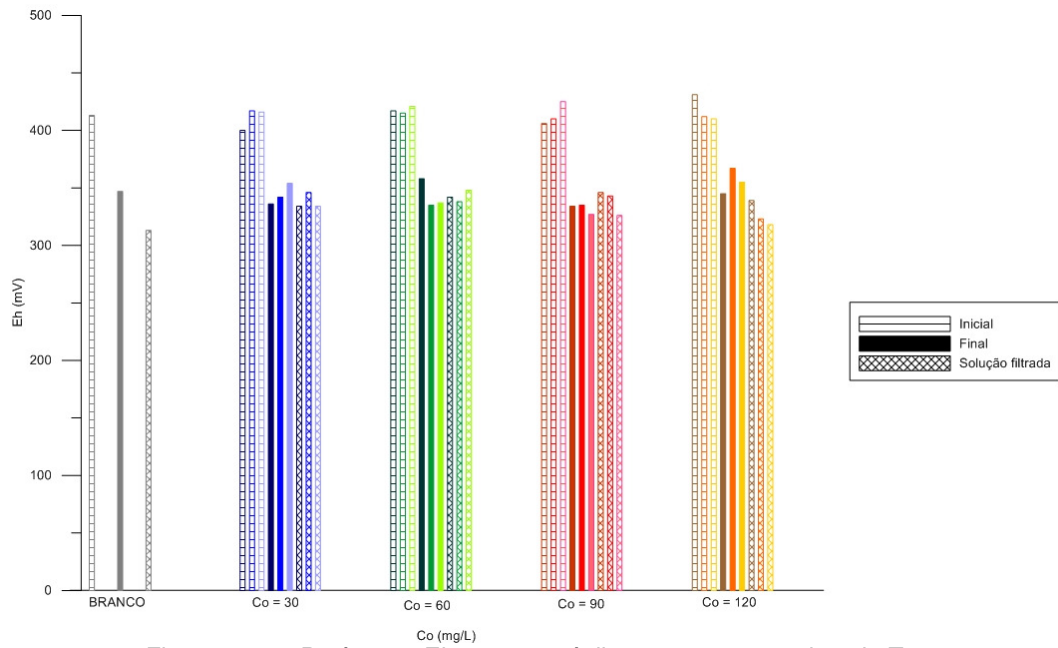


Figura 8.21 – Parâmetro Eh para as réplicas compostas pelo solo T3.

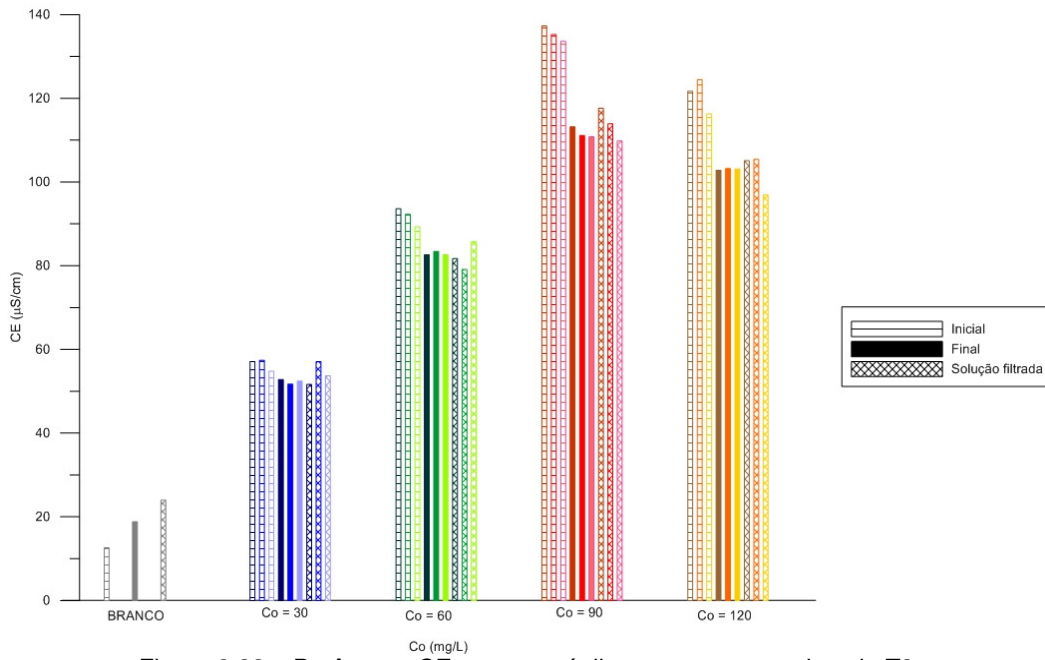


Figura 8.22 – Parâmetro CE para as réplicas compostas pelo solo T3.

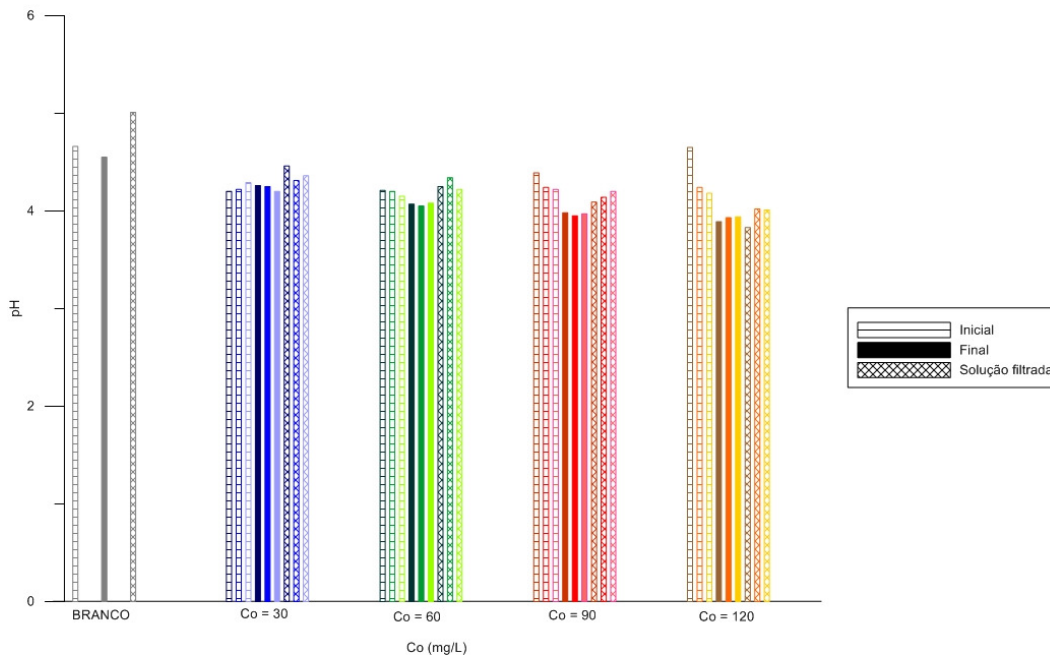


Figura 8.23 – Parâmetro pH para as réplicas compostas pelo solo R.

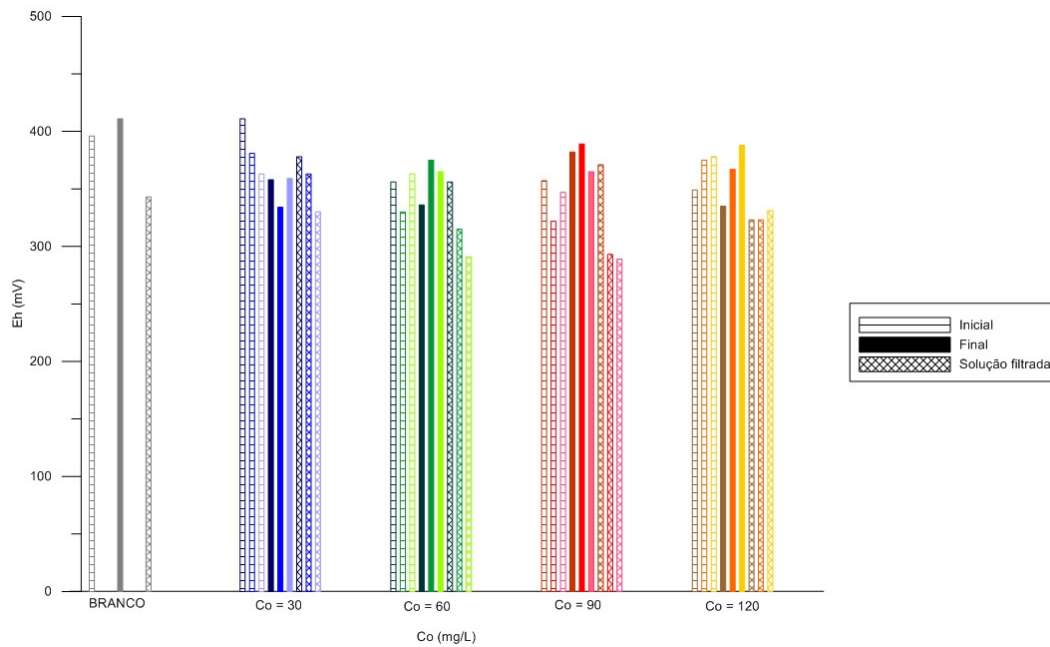


Figura 8.24 – Parâmetro Eh para as trélicas compostas pelo solo R.

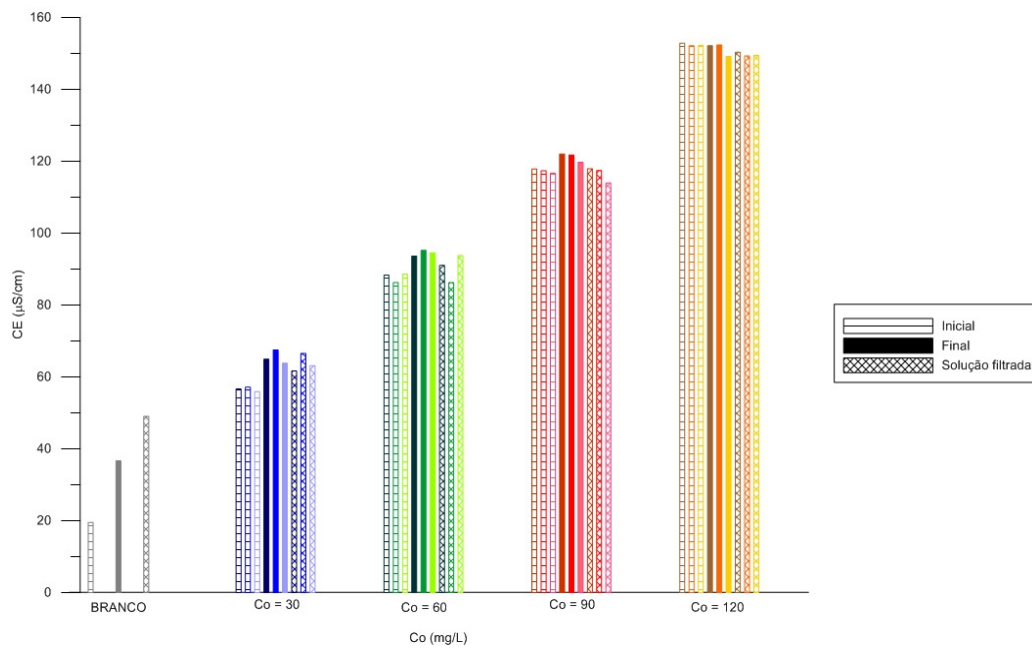


Figura 8.25 – Parâmetro CE para as trélicas compostas pelo solo R.

Os parâmetros físico-químicos (pH, Eh e CE) obtidos durante os ensaios BET colaboram na tradução do comportamento dos materiais inconsolidados frente à sorção do Pb.

ROY et al. (1992) recomendam fortemente o registro das condições de pH das suspensões de solo durante a execução de ensaios BET, pois afirmam a

interferência deste parâmetro sobre a sorção de íons. De fato, Leite (2001) relata os efeitos do pH na dissolução e precipitação de elementos, além da relação direta entre a sorção e a presença de cargas superficiais nos constituintes dos solos, destacando argilominerais de carga variável. Portanto, pode-se afirmar que as condições de pH modificam significativamente a capacidade sorciva de solos.

Durante a realização dos ensaios foram observados valores médios de pH em torno de 4,1 para os extratos de solo e solução. Em meio ácido, a solubilidade de $PbCl_2$ aumenta e os cátions de Pb^{2+} ficam mais móveis.

As soluções puras (sem contato com os solos) apresentaram maior valor de pH, cerca de 5,0. Pode-se dizer, portanto, que os solos contribuíram na redução dos valores de pH.

Em geral, observou-se uma tendência de redução do pH durante os ensaios, e ligeiro aumento após filtrar os extratos. Esse aumento após a filtração pode ser justificado pela acidez introduzida pelos solos. Outra tendência observada foi a de queda do pH com aumento da concentração das suspensões, indicando também acidez induzida pelo cloreto de chumbo II.

Os valores de pH das suspensões (com mínimo de 3,93 e máximo de 4,59) sugerem mobilidade dos cátions de Pb, mantendo o contaminante solúvel e, desta forma, dificultando sua precipitação, o que é aconselhável para este tipo de ensaio.

O potencial de oxirredução indica a atividade eletrônica da solução contaminante. Leite (2001) explica que altos valores de Eh, interferem pouco na atividade eletrônica da solução, fato que beneficia a presença de espécies químicas carentes de elétrons. Já o oposto, baixos valores de Eh, indica a existência de espécies recebendo elétrons, ou seja, reduzindo. Outro fato importante, é que sob condições oxidantes ou levemente redutoras, metais potencialmente tóxicos tendem a ficar menos solúveis em virtude da precipitação de óxidos e hidróxidos.

As leituras de Eh tomadas durante a realização dos ensaios indicam ambiente oxidante, com Eh em torno de 345 mV. À exceção do solo residual R, foi observada tendência decrescente do potencial de oxirredução ao longo dos ensaios. As suspensões iniciais apresentaram, em geral, maiores valores de potencial redox (386,6 mV), reduzindo para cerca de 344 mV (valor médio) após decorrido o tempo de contato e chegando a 322 mV (valor médio) para as soluções filtradas. Essa queda de valores indica que as soluções tornaram-se um pouco menos oxidantes com o decorrer do contato com o solo.

Conforme observado na Figura 5.6 (Capítulo 5, item 5.4), a solubilidade do Pb tende a aumentar com a redução do pH e aumento do Eh. Pode-se concluir, então, que o Pb tornou-se menos solúvel após os ensaios, atingindo o equilíbrio da reação de sorção.

A condutividade elétrica, segundo Leite (2001), permite estimar de forma indireta a concentração de íons solúveis presente no extrato formado por solo e solução contaminante. Altos valores de CE indicam uma maior concentração de íons solúveis.

Os valores de condutividade elétrica obtidos nos ensaios, em torno de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, não indicam alta concentração de íons solúveis nas suspensões. Não foi observada tendência nos valores de CE, sendo observada ligeira redução com o decorrer dos ensaios para os solos T1 e T3, indicando uma possível retenção dos íons, e, em contrapartida, pequeno aumento para o solo T2. O solo residual R não apresentou comportamento definido com relação à condutividade elétrica.

Para facilitar o entendimento, as **Tabelas 8.15 a 8.18** apresentam, para cada solo analisado, os valores das concentrações de equilíbrio e as porcentagens de massa de soluto sorvida (A), com os valores médios para cada concentração inicial empregada.

Tabela 8.15 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as trélicas do solo T1 e valores médios.

Suspensão	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	C _{eqm} (mg.L ⁻¹)	A (%)	A _m (%)
Branco	-	0,27	0,27	-	-
30(I)	23,70	2,79	3,02	88,23%	87,27%
30(II)		3,26		86,24%	
30(III)		3,00		87,34%	
60(I)	51,08	8,57	7,64	83,22%	85,05%
60(II)		7,29		85,73%	
60(III)		7,05		86,20%	
90(I)	79,75	14,53	14,09	81,78%	82,33%
90(II)		13,57		82,98%	
90(III)		14,18		82,22%	
120(I)	94,00	22,10	22,50	76,49%	76,06%
120(II)		23,02		75,51%	
120(III)		22,39		76,18%	

C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio;
 C_{eqm} - concentração média de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida;
 A_m - quantidade sorvida média; - não determinado.

Tabela 8.16 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as trélicas do solo T2 e valores médios.

Suspensão	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	C _{eqm} (mg.L ⁻¹)	A (%)	A _m (%)
Branco	-	0,04	0,04	-	-
30(I)	26,58	0,88	0,91	96,69%	96,56%
30(II)		0,92		96,54%	
30(III)		0,94		96,46%	
60(I)	59,76	5,41	5,21	90,95%	91,28%
60(II)		4,90		91,80%	
60(III)		5,33		91,08%	
90(I)	98,10	11,90	12,19	87,87%	87,57%
90(II)		12,33		87,43%	
90(III)		12,35		87,41%	
120(I)	131,24	20,17	21,56	84,63%	83,57%
120(II)		22,26		83,04%	
120(III)		22,25		83,05%	

C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio;
 C_{eqm} - concentração média de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida;
 A_m - quantidade sorvida média; - não determinado.

Tabela 8.17 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as tréplicas do solo T3 e valores médios.

Suspensão	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	C _{eqm} (mg.L ⁻¹)	A (%)	A _m (%)
Branco	-	0,04	0,04	-	-
30(I)	26,78	1,67	1,66	93,76%	93,81%
30(II)		1,64		93,88%	
30(III)		1,66		93,80%	
60(I)	62,30	6,95	7,13	88,84%	88,56%
60(II)		7,10		88,60%	
60(III)		7,34		88,22%	
90(I)	81,60	12,40	12,33	84,80%	84,89%
90(II)		12,20		85,05%	
90(III)		12,40		84,80%	
120(I)	95,93	15,92	15,82	83,40%	83,51%
120(II)		15,88		83,45%	
120(III)		15,67		83,67%	

C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio;
 C_{eqm} - concentração média de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida;
 A_m - quantidade sorvida média; - não determinado.

Tabela 8.18 – Concentrações iniciais e de equilíbrio e porcentagem de massa sorvida para as tréplicas do solo R e valores médios.

Suspensão	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	C _{eqm} (mg.L ⁻¹)	A (%)	A _m (%)
Branco	-	0,24	0,24	-	-
30(I)	22,82	1,48	1,84	93,51%	91,94%
30(II)		2,11		90,75%	
30(III)		1,93		91,54%	
60(I)	46,67	8,40	8,57	82,00%	81,63%
60(II)		8,52		81,74%	
60(III)		8,80		81,14%	
90(I)	69,95	16,45	17,43	76,48%	75,08%
90(II)		17,43		75,08%	
90(III)		18,42		73,67%	
120(I)	95,44	31,36	31,75	67,14%	66,73%
120(II)		32,20		66,26%	
120(III)		31,69		66,80%	

C_o - concentração inicial de chumbo; C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio;
 C_{eqm} - concentração média de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida;
 A_m - quantidade sorvida média; - não determinado.

As concentrações equivalentes obtidas para as tréplicas das suspensões com mesma concentração inicial apresentam consistência, indicando qualidade nos dados dos ensaios.

Conforme esperado, as Tabelas 8.15 a 8.18 apresentam um comportamento claro de redução de quantidade sorvida com o aumento da concentração de soluto nas suspensões. O material inconsolidado que apresentou maior quantidade sorvida foi o solo transportando T2, com intervalo de 83,57 a 96,56%, seguido pelo material transportado T3, que apresentou intervalo de quantidade de soluto sorvido entre 83,51 e 93,81%. Observa-se que para concentrações elevadas, estes solos (T2 e T3) apresentam praticamente o mesmo valor de quantidade sorvida. O solo transportado T1 e o solo residual R apresentaram valores mais baixos de *A*, com intervalos de 76,06 a 87,27% e 66,73 a 91,94%, respectivamente. Em geral, materiais inconsolidados transportados apresentam maior capacidade de retenção de Pb quando comparados aos materiais residuais.

Ressalta-se que as concentrações iniciais efetivas não são iguais para os quatro solos analisados. Entretanto, acredita-se que não é este fato o que determina as alterações dos valores de *A*. Para embasar tal afirmação, podemos observar as maiores concentrações empregadas para os solos T3 e R (95,93 mg.L⁻¹ e 95,44 mg.L⁻¹, respectivamente), apesar de serem muito similares, resultaram em quantidades de metal sorvidas amplamente distintas, equivalentes a 83,51% para o material T3 e 66,73% para o material R. A concentração mais elevada empregada para o solo T1 apresentou-se também similar às já descritas (solos T3 e R), com 94,00 mg.L⁻¹, e resultou em valor de *A* equivalente a 76,06%. O material transportado T2, apesar de sua elevada concentração inicial máxima em comparação ao demais (131,24 mg.L⁻¹), apresentou a mais alta quantidade sorvida (83,57%), quando observando as maiores concentrações empregadas.

As menores concentrações empregadas para cada solo não oscilaram muito, variando de 22,82 mg.L⁻¹ a 26,78 mg.L⁻¹. Para tais concentrações, o melhor desempenho foi observado novamente para o material transportado T2 (96,56%), enquanto o menor valor de *A* foi obtido para o solo T1. Os materiais T3 e R apresentaram quantidades sorvidas similares (93,81% e 91,94%, respectivamente).

Com relação aos materiais transportados, Rodríguez (2013) obteve, para os mesmos solos, quantidades sorvidas máximas inferiores as obtidas no presente trabalho, conforme apresentado no Capítulo 7, estando relacionado com as concentrações iniciais e finais obtidas pela mesma. A autora reportou, para os solos T1, T2 e T3, resultados bastante similares, com intervalos de quantidade sorvida de 80,19 a 90,10%, 81,10 a 89,11% e 80,08 a 90,62%, respectivamente. Ressalta-se, entretanto, que para a maior concentração empregada pela autora (150 mg.L^{-1}), foi obtida quantidade sorvida superior a encontrada neste trabalho para concentrações de 120 mg.L^{-1} . Destaca-se, ainda, que a menor concentração inicial empregada no estudo de Rodríguez (2013) foi de 50 mg.L^{-1} , contra 30 mg.L^{-1} neste estudo. É fato conhecido que a sorção é favorecida para concentrações mais baixas de contaminante.

Para imprimir o comportamento sorcivo do solo com relação ao Pb, foram confeccionadas as isotermas de sorção, que levam esse nome devido à condição de temperatura constante para realização dos ensaios BET. Estes gráficos são configurados por diagramas S versus C_{eq} e recebem ajustes que permitem exprimir parâmetros que facilitam o entendimento da capacidade de retenção do solo frente ao contaminante.

Na literatura, para avaliar a capacidade máxima de retenção de metais por solos e energias associadas, os modelos de adsorção mais adotados são Langmuir e Freundlich (SPOSITO, 1989 apud LINHARES et al., 2008). O modelo Linear também é classicamente empregado para obter os parâmetros de adsorção. Entretanto, Linhares et al. (2008) explicam que a simplicidade da linearização não considera eventuais desvios sistemáticos da isoterma ajustada, apresentando maior confiabilidade resultados obtidos do emprego de modelos não-lineares.

Dessa forma, nesta pesquisa foram adotados os modelos de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir (I e II).

As **Figuras 8.26 a 8.32** apresentam as isotermas de sorção das trélicas do solo T1, ajustadas às equações Linear, Freundlich e Langmuir I e II, e ainda linearizada conforme os modelos de Freundlich e Langmuir I e II, nesta ordem.

As Figuras 8.33 a 8.53 apresentam os mesmos resultados citados há pouco para os materiais inconsolidados T2, T3 e R. Os parâmetros estimados pelos modelos matemáticos são apresentados na Tabela 8.19.

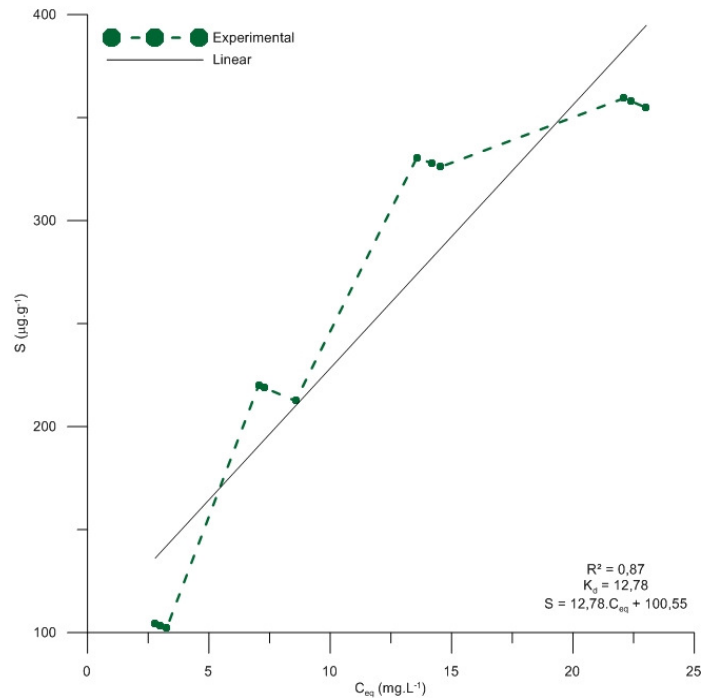


Figura 8.26 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Linear.

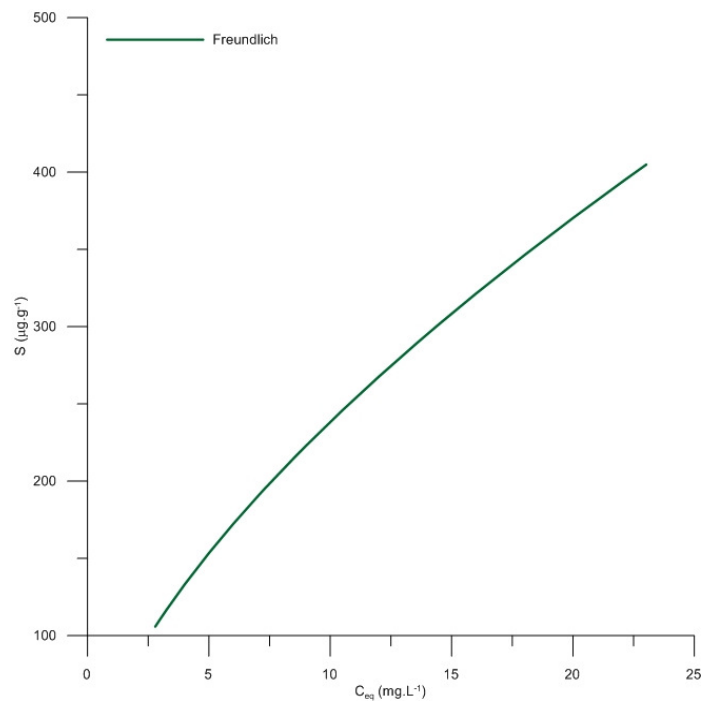


Figura 8.27 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação de Freundlich.

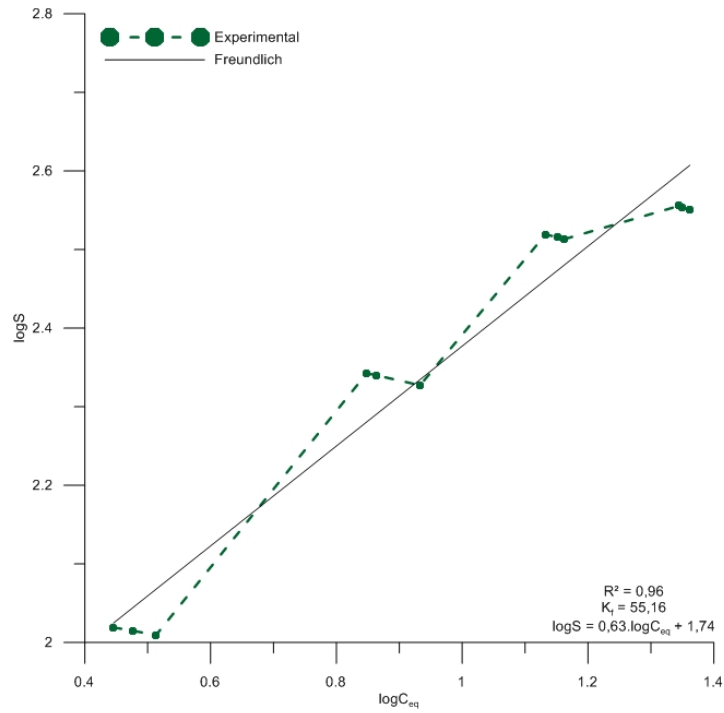


Figura 8.28 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo de Freundlich.

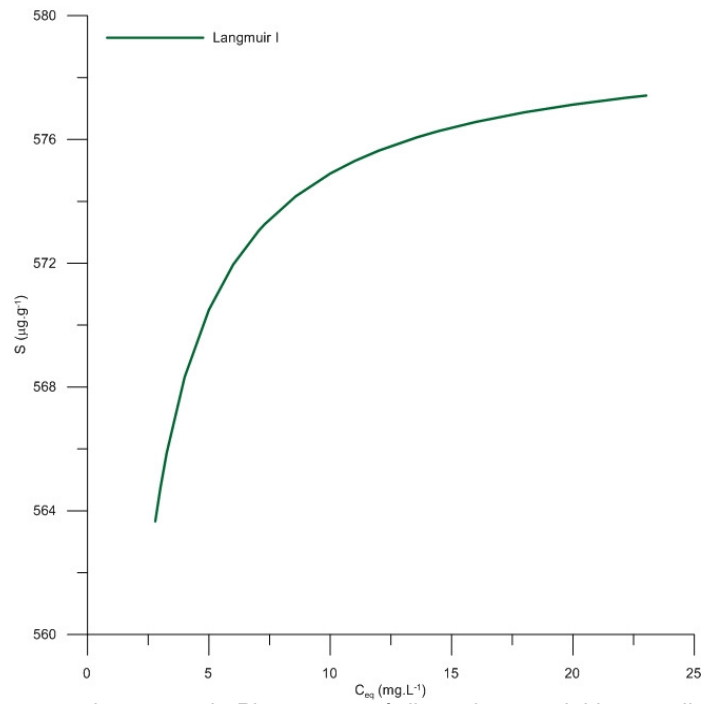


Figura 8.29 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Langmuir I.

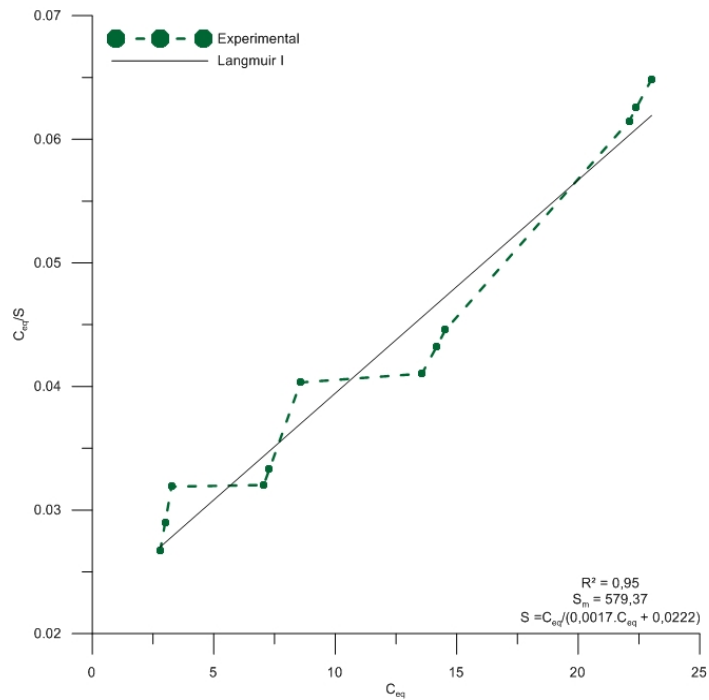


Figura 8.30 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo Langmuir I.

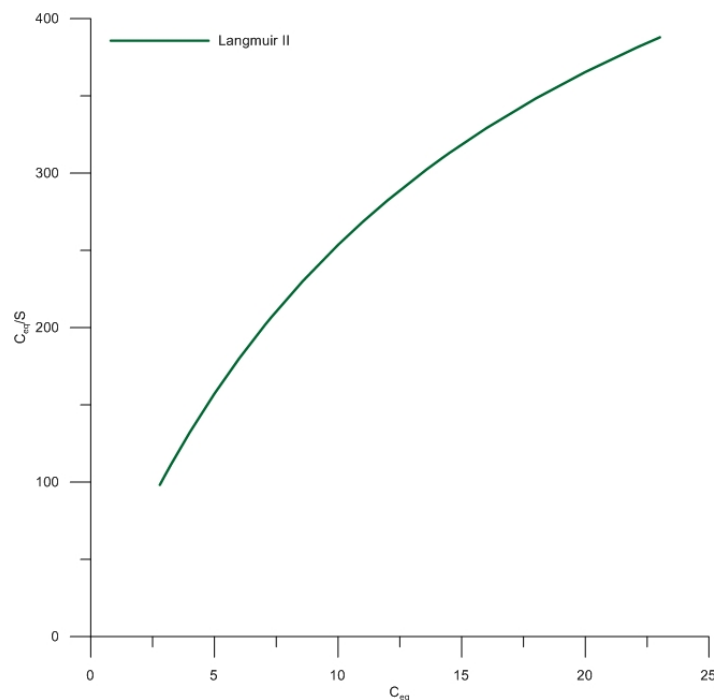


Figura 8.31 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 ajustada à equação Langmuir II.

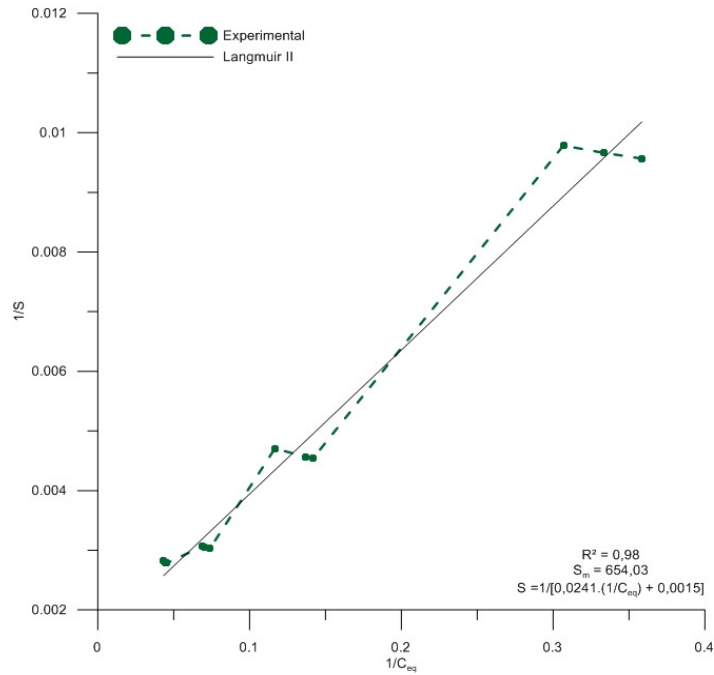


Figura 8.32 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T1 linearizada segundo modelo Langmuir II.

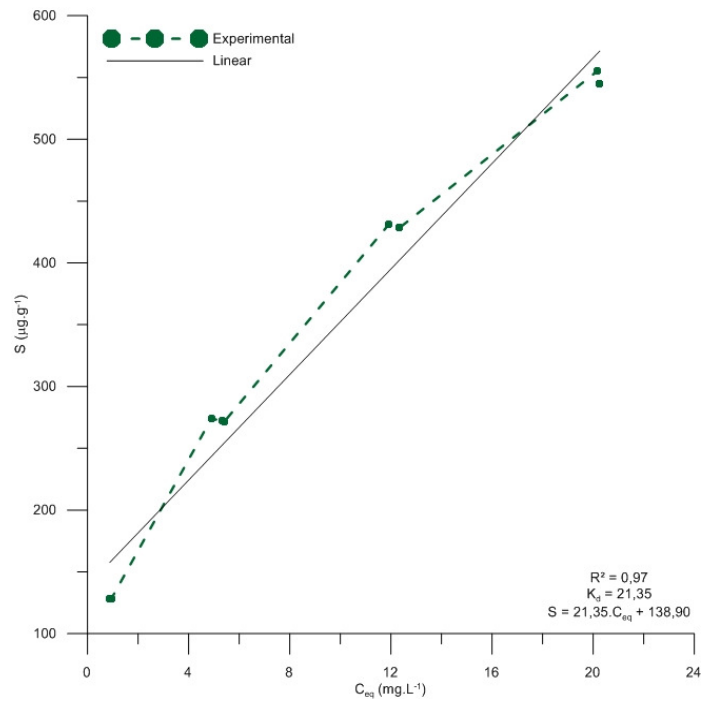


Figura 8.33 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada pelo modelo Linear.

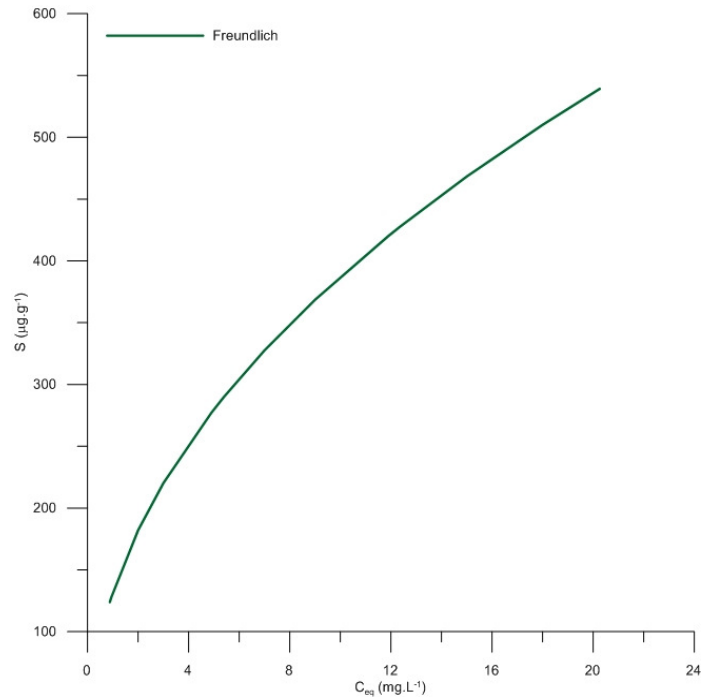


Figura 8.34 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Freundlich.

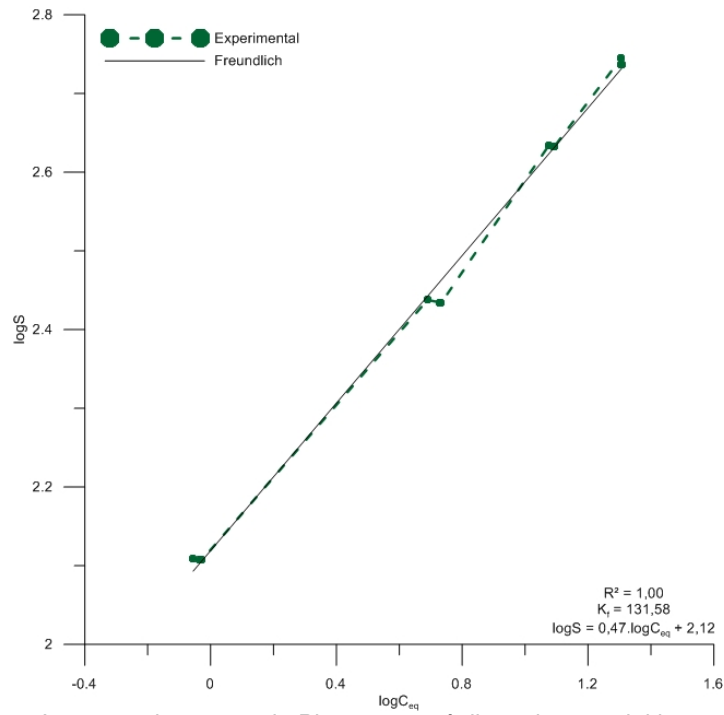


Figura 8.35 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo de Freundlich.

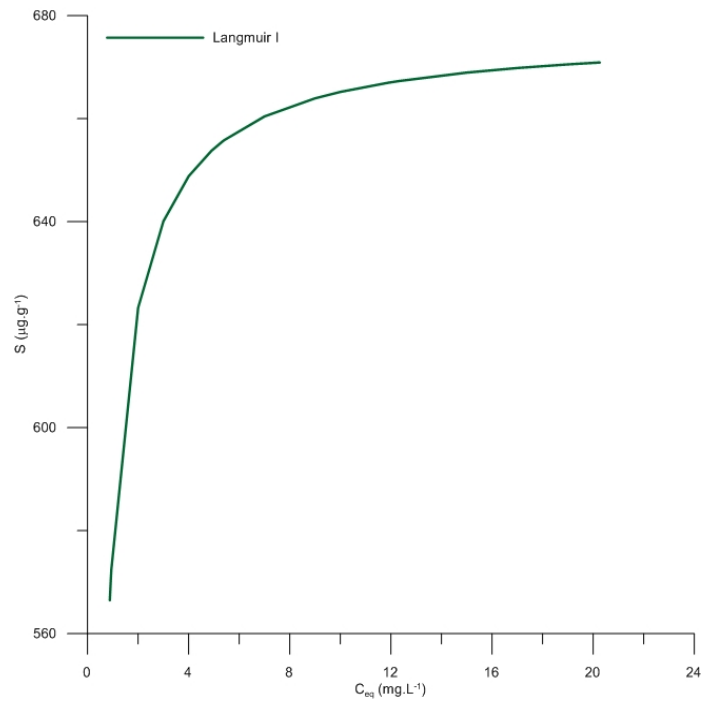


Figura 8.36 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Langmuir I.

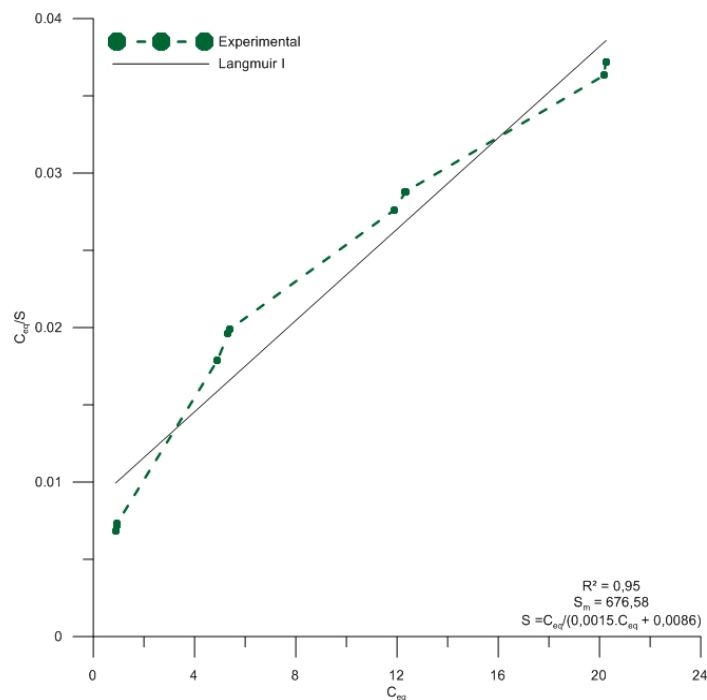


Figura 8.37 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo Langmuir I.

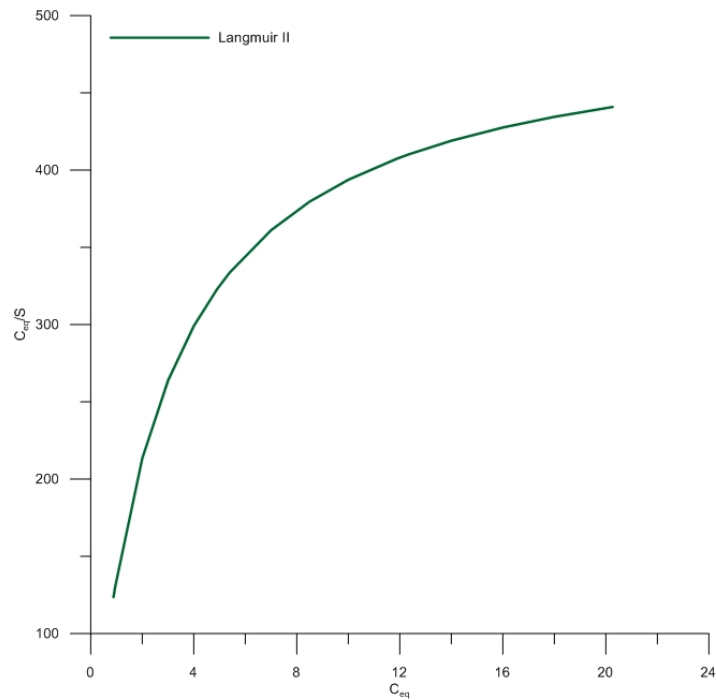


Figura 8.38 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 ajustada à equação de Langmuir II.

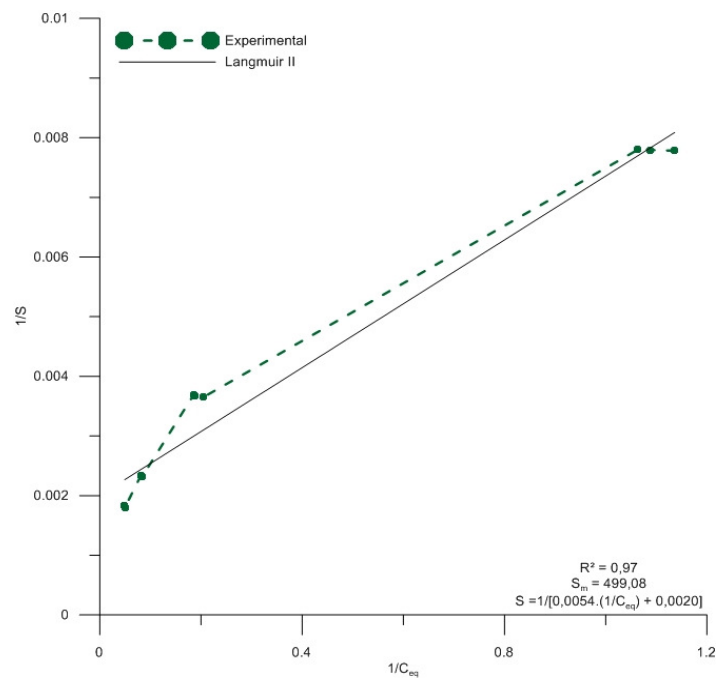


Figura 8.39 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T2 linearizada segundo modelo Langmuir II.

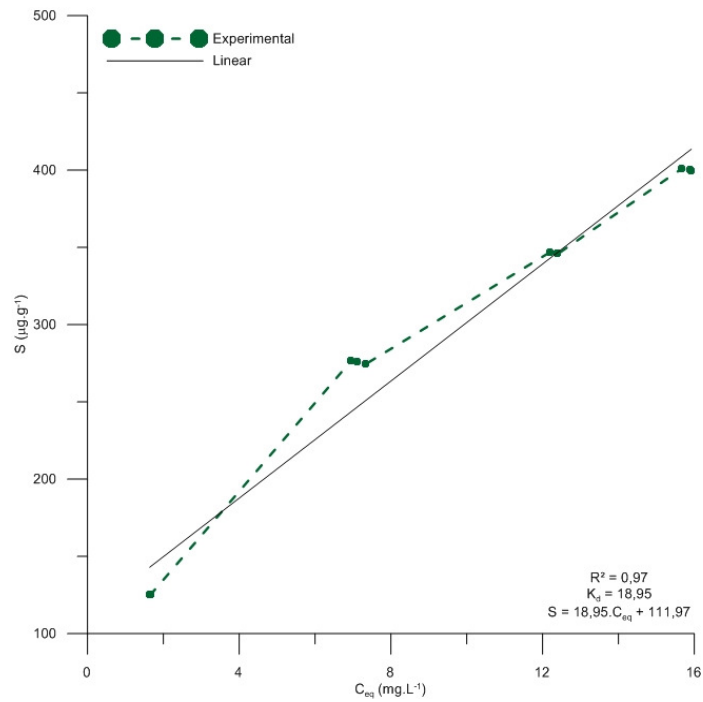


Figura 8.40 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada pelo modelo Linear.

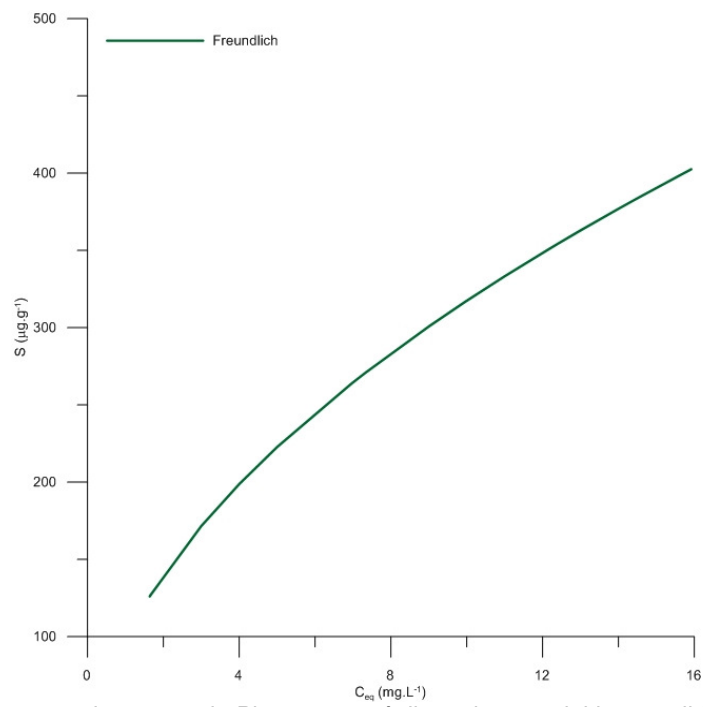


Figura 8.41 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Freundlich.

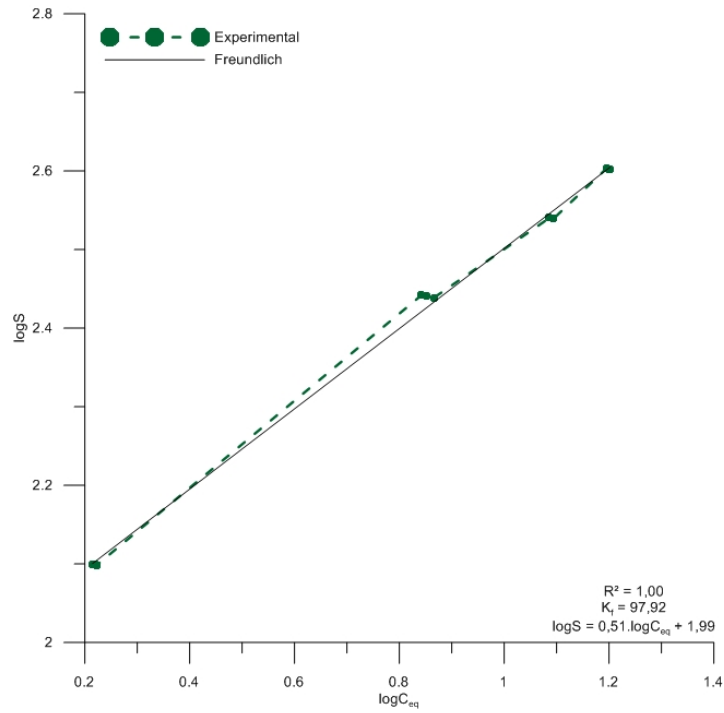


Figura 8.42 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo de Freundlich.

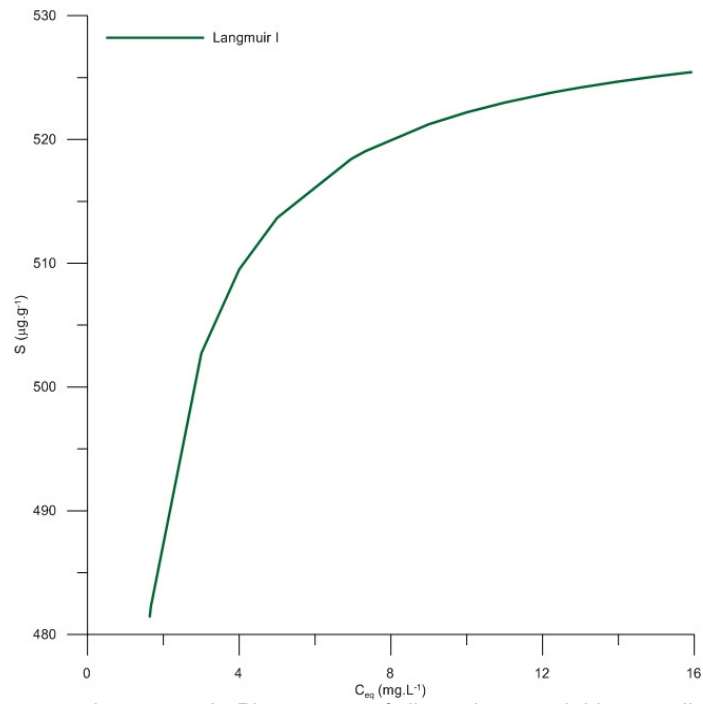


Figura 8.43 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Langmuir I.

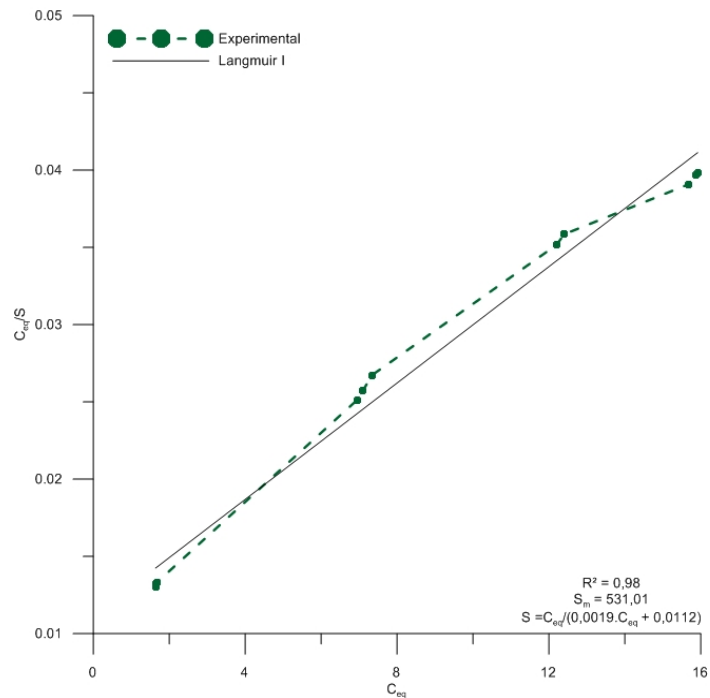


Figura 8.44 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo Langmuir I.

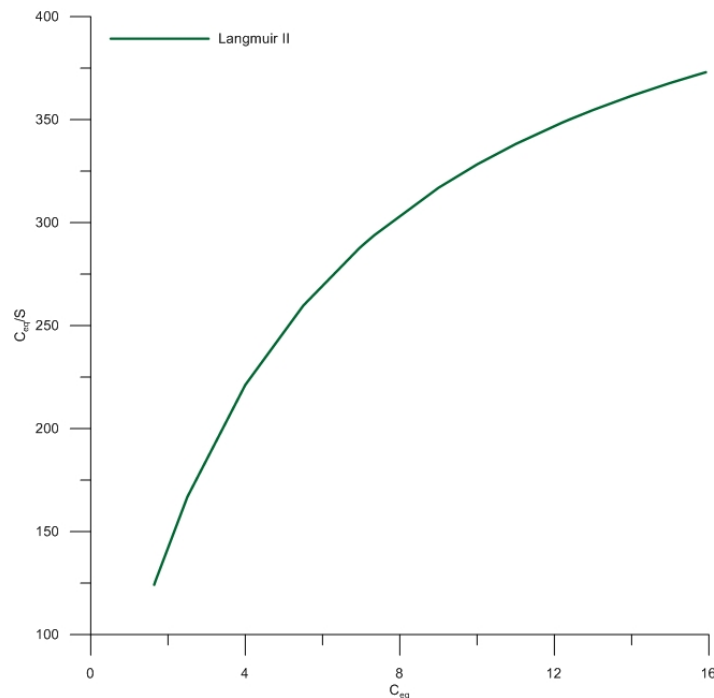


Figura 8.45 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 ajustada à equação de Langmuir II.

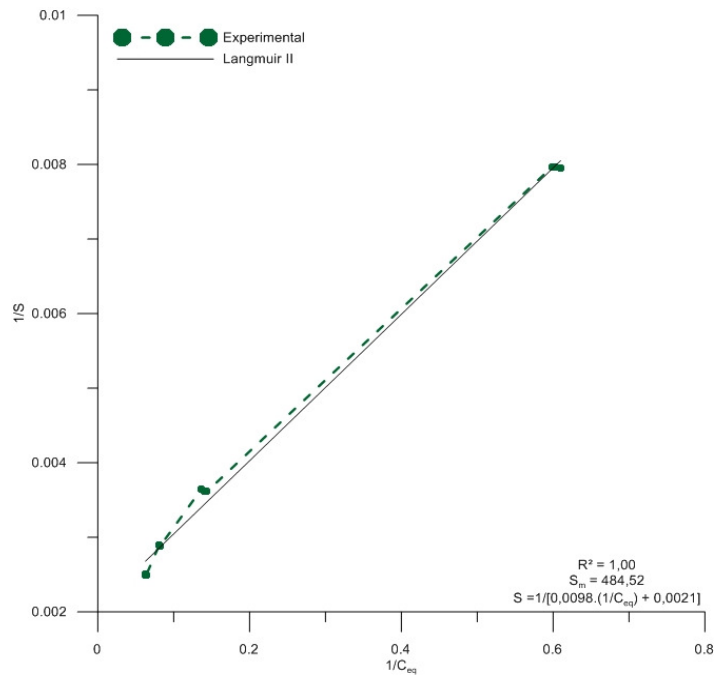


Figura 8.46 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado T3 linearizada segundo modelo Langmuir II.

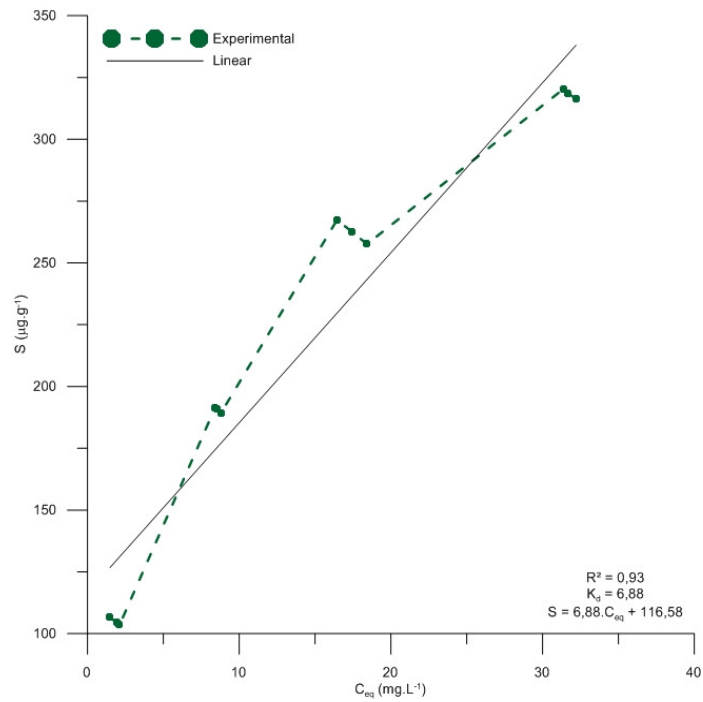


Figura 8.47 – Isoterma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada pelo modelo Linear.

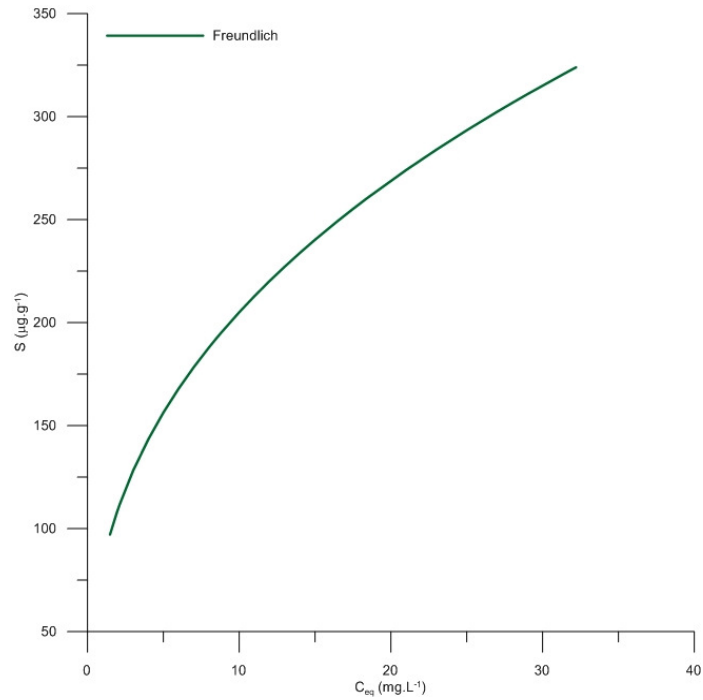


Figura 8.48 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Freundlich.

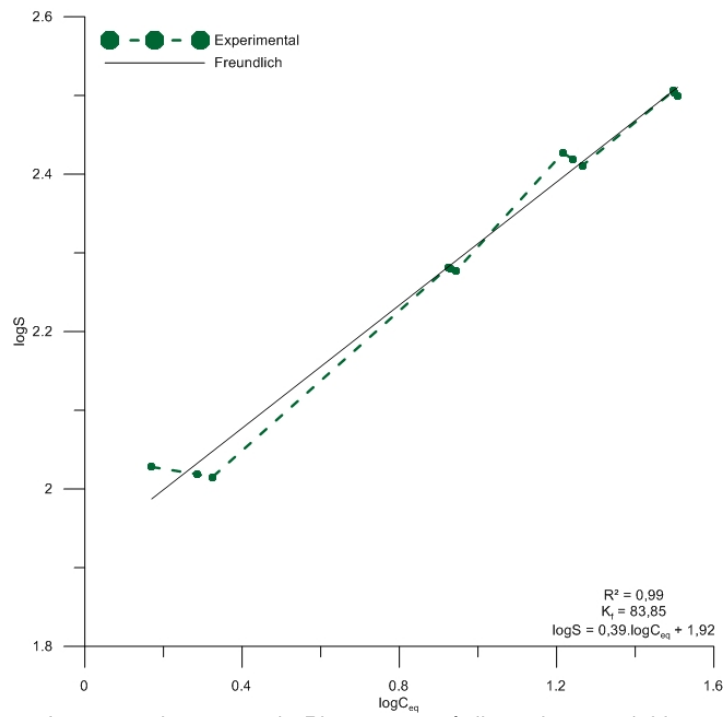


Figura 8.49 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo de Freundlich.

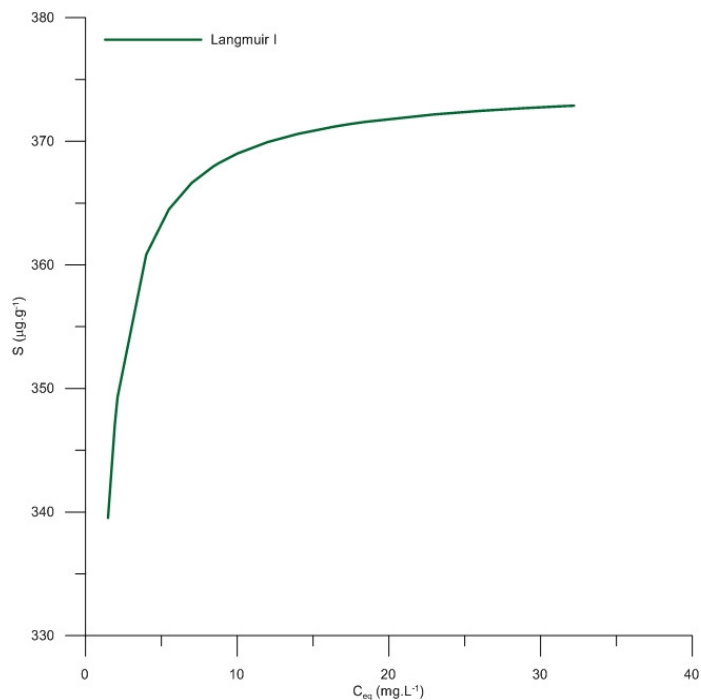


Figura 8.50 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Langmuir I.

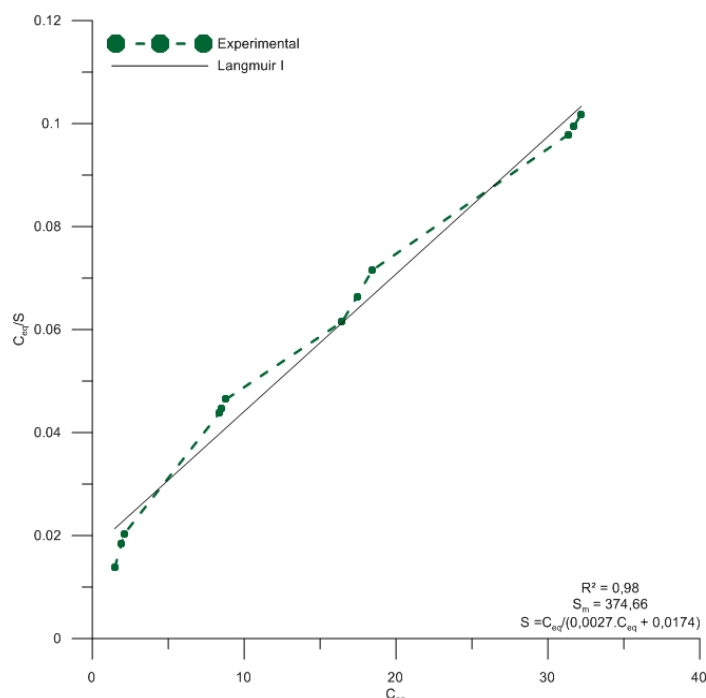


Figura 8.51 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo Langmuir I.

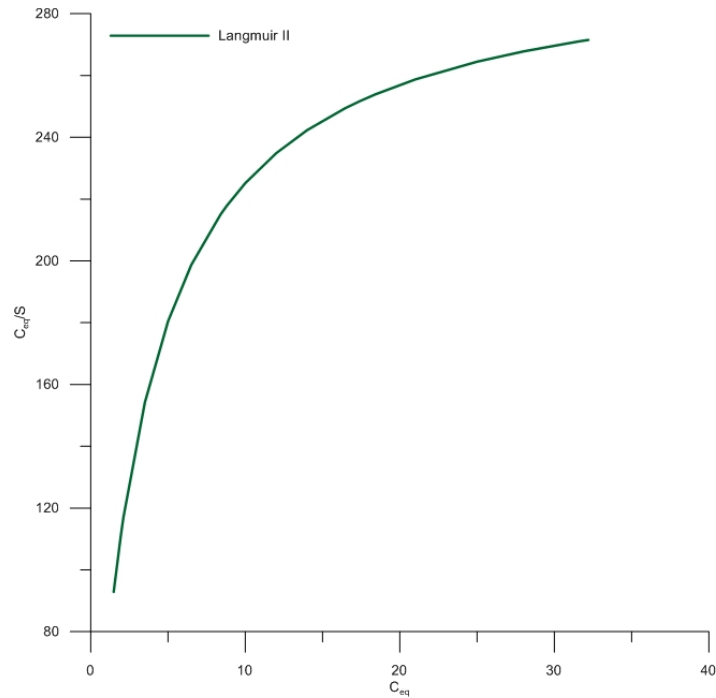


Figura 8.52 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R ajustada à equação de Langmuir II.

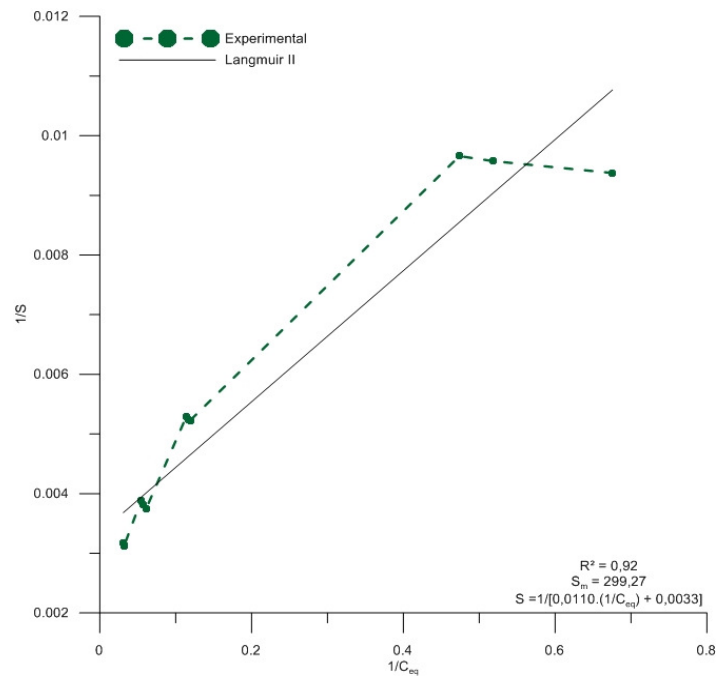


Figura 8.53 – Isotherma de sorção do Pb para as réplicas do material inconsolidado R linearizada segundo modelo Langmuir II.

Tabela 8.19 – Parâmetros estimados através das isotermas de sorção para as amostras T1, T2, T3 e R.

Solo	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
	R ²	K _d	R ²	K _f (cm ³ .g ⁻¹)	N	R ²	b (cm ³ .mg ⁻¹)	S _m (mg.g ⁻¹)	R ²	b (cm ³ .mg ⁻¹)	S _m (mg.g ⁻¹)
T1	0,87	12,78	0,96	55,16	0,63	0,95	0,0766	579,37	0,98	0,0620	654,03
	y = 12,78.x + 100,55		y = 0,63.x + 1,74			y = 0,0017.x + 0,0222			y = 0,0241.x + 0,0015		
T2	0,97	21,35	1,00	131,58	0,47	0,95	0,1710	676,58	0,97	0,3742	499,08
	y = 21,35.x + 138,90		y = 0,47.x + 2,12			y = 0,0015.x + 0,0086			y = 0,0054.x + 0,0020		
T3	0,97	18,95	1,00	97,92	0,51	0,98	0,1688	531,01	1,00	0,2102	484,52
	y = 18,95.x + 111,97		y = 0,51.x + 1,99			y = 0,0019.x + 0,0112			y = 0,0098.x + 0,0021		
R	0,93	6,88	0,99	83,35	0,39	0,98	0,1531	374,66	0,92	0,3040	299,27
	y = 6,88.x + 116,58		y = 0,39.x + 1,92			y = 0,0027.x + 0,0174			y = 0,0110.x + 0,0033		

Os valores de R^2 observados na Tabela 8.19 sugerem que as isotermas Linear, Freundlich e Langmuir I e II fornecem bons modelos de sorção. O modelo Linear foi o único a apresentar coeficiente de determinação (R^2) inferior a 0,90, e apenas para o solo T1 ($R^2 = 0,87$). Para este material transportado, a equação de melhor ajuste foi Langmuir II ($R^2 = 0,98$). O modelo de Freundlich apresentou ajuste excelente para os solos T2 e T3, resultando em $R^2 = 1,00$ (aproximadamente). O material inconsolidado T3 apresentou, ainda, coeficiente de determinação unitário quando ajustado pela equação de Langmuir II. O solo residual R foi melhor representado pela isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,99$). Rodríguez (2013) encontrou melhores ajustes para os solos T1, T2 e T3 aplicando-se os modelos de Langmuir I e II, sendo que o material inconsolidado T1 teve sua capacidade de sorção bem representada também pela isoterma de Freundlich, enquanto o material T2 foi bem ajustado pelo modelo Linear. Marques (2013) encontrou, para o solo residual R valores excelentes de R^2 (variando de 0,98 a 1,00) para as isotermas de Freundlich e Langmuir I e II.

O coeficiente de distribuição (K_d) obtido pela isoterma Linear, conforme explicitado no Capítulo 5, indica a retenção do contaminante pelo solo e é diretamente proporcional à adsorção. Pode-se dizer, então, com base na Tabela 8.19, que o solo T2 apresentou maior retenção do cátion Pb^{2+} ($K_d = 21,35$), seguido pelo solo T3 ($K_d = 18,95$). O material que apresentou menor coeficiente de distribuição, segundo o modelo Linear, foi o solo residual xistoso R, com $K_d = 6,88$.

No modelo de Freundlich, ocorre uma importante relação quantitativa entre a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides do solo e o parâmetro N . De maneira geral, quando $N = 1$, os sítios energéticos se equivalem, sendo possível ajustar os dados experimentais ao modelo de Langmuir. Já quando $N \neq 1$, a disposição dos sítios de adsorção possui a tendência de variar com a densidade de adsorção, sendo que, quanto maior o valor de N , mais heterogêneos são os sítios energéticos (YONG, 2001). Portanto, se $N > 1$, a sorção é dita favorável. Desta forma, segundo o coeficiente exponencial de Freundlich, todos os solos analisados apresentam

sorção desfavorável ($N < 1$). Rodríguez (2013) e Marques (2013) observaram a mesma tendência para os materiais transportados e residual, respectivamente.

O parâmetro K_f , por sua vez, sugere a adsorção do metal pelo solo. Neste contexto, pode-se afirmar que o material transportado T2 apresentou adsorção elevada quando comparado aos demais ($K_f = 132,58 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), sendo que o menor valor do coeficiente de Freundlich foi obtido para o material transportado T1 ($K_f = 55,16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

As isotermas Langmuir I obtidas para os solos analisados apresentaram ótimos coeficientes de determinação (entre 0,95 e 0,98, conforme Tabela 8.19). Foi observada melhor correlação para os materiais inconsolidados T3 e R. A maior quantidade máxima de soluto sorvido foi encontrada para o material geológico T2 ($676,58 \text{ mg.g}^{-1}$), que também apresentou a maior taxa cinética de sorção, equivalente a $0,1710 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$. A menor taxa de sorção foi encontrada para o solo T1 ($0,0766 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$). Este solo apresentou o segundo maior valor de quantidade máxima de soluto sorvido ($579,37 \text{ mg.g}^{-1}$). O material residual R apresentou o menor valor para o parâmetros S_m ($374,66 \text{ mg.g}^{-1}$), sendo que sua taxa de sorção equivalente a $0,1531 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$. O material transportado T3, assim como T1, apresentou bons resultados, com quantidade máxima de Pb sorvido equivalente a $531,01 \text{ mg.g}^{-1}$ e taxa cinética de sorção equivalente a $0,1688 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$.

Com relação ao emprego do modelo Langmuir II, a maior quantidade máxima sorvida ($S_m = 654,03 \text{ mg.g}^{-1}$) foi obtida para o solo T1, que apresentou também a menor taxa de sorção ($b = 0,0620 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$). Por outro lado, o material residual R, que apresentou taxa cinética de sorção elevada em relação à media ($b = 0,3040 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$), apresentou o menor valor de S_m ($299,27 \text{ mg.g}^{-1}$). O maior valor de b ($0,3742 \text{ cm}^3.\text{mg}^{-1}$) foi obtido para o solo T2, cuja quantidade de metal sorvido ($499,08 \text{ mg.g}^{-1}$) foi a segunda maior observada.

Na tentativa de correlacionar as características geológicas e geotécnicas dos solos analisados com sua respectiva capacidade de sorção, foi elaborada uma matriz, apresentada na **Tabela 8.20**.

Tabela 8.20 – Correlação das características físico-químicas dos solos T1, T2, T3 e R e a quantidade de metal adsorvido máxima.

Solo	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	ΔpH	MO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CTC (meq/100g)	A _{máx} (%)
T1	63,4	26,6	10,0	-0,88	7,50	13,70	9,57	87,27%
T2	54,8	31,2	14,0	-0,55	9,45	21,70	7,48	96,56%
T3	67,4	25,6	7,0	-0,84	5,00	18,90	8,36	93,81%
R	0,0	82,4	16,7	-0,93	6,97	12,20	3,62	91,94%

Em geral, solos com maior teor de finos apresentam maior capacidade de retenção do chumbo. Outra característica fundamental na sorção do Pb²⁺ é a capacidade de troca catiônica, que representa uma maior ou menor disponibilidade de sítios de sorção para o cátion. Os valores negativos obtidos para o ΔpH , indicam predominância de cargas negativas, sendo portanto prejudicial à sorção dos cátions do metal. Por fim, conforme relatado no item 5.4 do Capítulo 5, diversos autores relatam o teor de matéria orgânica e os óxidos de Fe como principais influências para a sorção do chumbo.

O material transportado T2 apresentou maior quantidade de chumbo adsorvida (96,56%). Este valor pode estar relacionado ao elevado teor de óxido de ferro presente no solo. Além disso, o valor do ΔpH foi o mais alto obtido dentre os solos, indicando menor quantidade de cargas positivas na solução (quando comparado aos demais solos), o que pode resultar em menor competição pelos sítios de adsorção. Este solo apresenta porcentagem de argila de 54,8 % e terceira maior CTC (apesar de ainda baixa). O baixo teor de Fe₂O₃ pode ter sido compensado pelo conteúdo de matéria orgânica presente no solo.

Apesar de apresentar o maior valor de CTC (porém ainda baixo), o material transportado T1 resultou no menor valor de A dentre os solos analisados (87,27%). O fato de o solo não possuir elevados teores de óxido de ferro e matéria orgânica pode contribuir para tal resultado. O valor de ΔpH indica ainda uma elevada quantidade de cargas positivas na solução, competindo com os cátions Pb²⁺.

Com relação ao solo T3, a maioria dos parâmetros analisados apresentaram-se razoáveis (com exceção do teor de MO, que foi o menor encontrado), o que pode justificar a quantidade sorvida encontrada. Tal solo, dentre os analisados,

apresentou a maior quantidade de fração argila, o que possivelmente está contribuindo na sorção (presença de argilominerais).

Apesar do material residual R não possuir argila em sua mineralogia e apresentar o menor valor de CTC, este apresentou quantidade de metal sorvido (91,94%) superior a do solo T1 (87,27%). Tal resultado pode indicar que o solo T1 apresenta baixa afinidade para retenção do cátion Pb^{2+} .

Os resultados obtidos permitem destacar os solos T2 e T3 como os que apresentam melhor desempenho frente à sorção de Pb^{2+} .

9. CONCLUSÕES

O ensaio de equilíbrio em lote realizado com materiais inconsolidados (transportados e residuais) provenientes do município de Eldorado Paulista (SP), região do Vale do Ribeira, de modo geral, foi considerado apropriado na avaliação da capacidade de adsorção de Pb. Ressalta-se que os resultados obtidos nos ensaios BET são gerados em condições extremas, onde todas as partículas do substrato geológico estão em contato com um determinado contaminante. Dessa forma, os valores obtidos são considerados máximos, garantindo maior confiabilidade para este tipo de estudo.

Outro fato que reforça a conclusão anterior refere-se aos resultados obtidos nos ensaios de teor de matéria orgânica, teor de Fe_2O_3 e permeabilidade (propriedades que influenciam a retenção de contaminantes). Em tais ensaios, observou-se que os materiais inconsolidados apresentam propriedades adequadas para a retenção de Pb, com destaque aos solos transportados.

Dos 4 solos investigados, o que apresentou melhor resultado quanto às propriedades que contribuem na retenção dos contaminantes foi o material transportado T2. O solo residual R exibiu propriedades menos favoráveis para processos de sorção, como esperado, pois estudo anterior, que caracterizou tal solo, não identificou todos os atributos geológicos e geotécnicos necessários para que seja efetivamente empregado na contenção de contaminantes. Cabe lembrar, que o referido solo foi incluído nesta pesquisa com a finalidade de comparação aos materiais transportados da mesma região.

Nos ensaios preliminares realizados com diferentes concentrações de Pb (20, 40, 60, 80 e 100 mg.L^{-1} e 50, 100, 150, 200 e 300 mg.L^{-1}), foi possível concluir que no intervalo de concentrações mais baixas (20 a 100 mg.L^{-1}) a variação dos resultados apresenta-se menor, aferindo maior precisão aos dados obtidos. Os parâmetros físico-químicos e os dados de sorção foram mais adequados para as concentrações entre 20 e 150 mg.L^{-1} . Os piores resultados foram determinados para as concentrações mais elevadas empregadas 200 e 300 mg.L^{-1} , indicando que possivelmente os materiais inconsolidados

ultrapassaram sua capacidade de sorção de Pb. Desta forma, para os solos transportados e residual do município de Eldorado Paulista (SP), as concentrações iniciais de Pb, para ensaios de equilíbrio em lote, para serem empregadas de forma segura, não devem ultrapassar 150 mg.L^{-1} .

Quanto às massas empregadas nos ensaios BET, conclui-se que a melhor adsorção de Pb foi obtida para 20 g de materiais inconsolidados, na razão solo/solução de 1/5, tornando-a a mais adequada para os ensaios de equilíbrio em lote (visando a avaliação da retenção do Pb) com os materiais empregados nesta pesquisa.

A partir da realização dos ensaios, foi possível concluir que o tempo de contato de 24 horas é suficiente para que as reações de sorção ocorram e para que seja estabelecido o equilíbrio das suspensões.

Sendo assim, conclui-se, de maneira geral, que as condições adequadas para realização do ensaio de equilíbrio em lote, tendo como contaminante o Pb, para materiais residuais e transportados com as características dos empregados neste estudo, devem ser: tempo de contato de 24 horas; razão massa/solução de 1/5; massa de 20 g e; concentrações iniciais de 20 a 150 mg.L^{-1} .

Os dados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote para os materiais inconsolidados T1, T2, T3 e R, empregando concentrações iniciais de 30, 60, 90 e 120 mg.L^{-1} , indicaram que os valores das variáveis de adsorção foram mais adequados para os materiais inconsolidados T2 e T3. O solo T2 foi o que apresentou maior capacidade sorciva, com intervalo de 83,57 a 96,56%, seguido pelo material T3, com intervalo de quantidade de soluto sorvido entre 83,51 e 93,81%. Comparando os dados de sorção com as características geológicas e geotécnicas dos solos T2 e T3, conclui-se que a sorção apresentada por estes materiais está sendo influenciada, principalmente, pelo teor de óxidos de ferro e fração argila presente nestes solos.

Quanto às isotermas, conclui-se que os melhores ajustes foram obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir I e II, principalmente para os solos T2 e T3, considerados como mais apropriados à sorção de Pb.

10. RECOMENDAÇÕES

Primeiramente, recomenda-se a realização dos ensaios de permeabilidade em permeâmetro de parede flexível, equipamento que facilita a análise de materiais que apresentam permeabilidade inferior a 10^{-9} m.s^{-1} e o emprego de corpos de prova de maior espessura, de forma a reduzir seu eventual fraturamento, porém com incremento relevante de tempo de execução do ensaio.

Outra recomendação a ser feita refere-se aos ensaios de equilíbrio em lote. Para um maior controle da solução-mãe, é recomendada a realização de determinações dos contaminantes analisados durante os procedimentos de preparo do ensaio, a fim de verificar tais concentrações e identificar previamente possíveis imprecisões, principalmente relacionados às diluições realizadas.

Com relação à adsorção, recomenda-se a realização de estudos com outros metais provenientes dos resíduos de mineração para estes mesmo solos, a fim de complementar a pesquisa. Sugere-se, ainda, a execução de ensaios em coluna empregando os contaminantes oriundos de resíduos de mineração, a fim de verificar sua retenção ao longo do perfil da coluna.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. 1981. **Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange material.** 71-283 p. 32. Journal of Soil Science. 1981.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1995. ABNT/CB 02 (NBR 13292). **Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante – Método de ensaio.** 8 p. Rio de Janeiro. 1995.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1980. ABNT/EB 22 (NBR 5734). **Peneiras para ensaio.** 5 p. Rio de Janeiro. 1980.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. NBR 10.004. **Resíduos sólidos – Classificação.** 71 p. Rio de Janeiro. 2004.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. ABNT/MB 32 (NBR 7181). **Solo – Análise granulométrica.** 13 p. Rio de Janeiro. 1984.
- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1986. ABNT/MB 33 (NBR 7182). **Solo – Ensaio de compactação.** 10 p. Rio de Janeiro. 1986.
- ADRIANO, D.C. 1986. **Trace elements in terrestrial environments.** 533 p. Springer-Verlang: New York, 1986.
- ALLOWAY, B. J. 1990. **Heavy metals in soils.** 339 p. John Wiley, Nova York. 1990.
- ALMEIDA, F. F. M. 1964. **Fundamentos geológicos do relevo paulista. In: Geologia do Estado de São Paulo.** 167-263 p. Bol. IGG, 41, São Paulo. 1964.
- ALMEIDA, F. F. M.; HASSUI, Y., BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. 1981. **Brazilian structural province: na introduction.** 1-30 p. Earth Sci. Rev., 17. 1981.
- ANDRADE, M. 2009. **Teores de metais pesados em águas e em sedimentos de área de mineração e processamento de Pb, no município de Adrianópolis-PR.** 114 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- ANDRADE, M. G. de; MELO, V. de F.; SOUZA, L. C. de P.; GABARDO, J.; REISSMANN, C. B. 2009. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. II – Formas e disponibilidade para plantas.** 1889-1897 p. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33, 2009.

BARBOUR, A. P.; NEVES, B. B. de B.; MEDEIROS, R. A. 1990. **Algumas implicações tectônicas na gênese das mineralizações sulfetadas do tipo Painéis no Vale do Ribeira, SP e PR.** 46-54 p. Revista Brasileira de Geociências, volume 20, 1990.

BASSO, J. B. 2003. **Transporte e retenção de K⁺, Cu²⁺ e Cl em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas.** 168 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Geotecnia) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

BOSCOV, M. E. G. 2008. **Geotecnia ambiental.** 248 p. Oficina de Textos: São Paulo, 2008.

BOURG, A. C. M.; KEDZIOREK, M. A. M. 1994. **Potential mobility of heavy metals trapped in polluted river sediments.** In preparation. 1994.

BOURG, A. C. M. ; LOCH, J. P. G. 1995. **Mobilization of heavy metals aas affected by pH and redox conditions.** Em : Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments. 87-102 p. 1995.

BUENO, B. de S.; VILAR, O. M. 1979. **Mecânica dos Solos.** Volume 1. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Geotecnia. São Carlos/Viçosa. 34 p. 1979.

BUSCHLE, B. N.; PALMEIRO, J. K.; SADE, Y. B.; MELO, V. de F.; ANDRADE, M. G. de; BATISTA, A. H. 2010. **Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados.** 1865-1874 p. 34. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2010.

CASSIANO, A. M. 2001. **Fonte de contaminação por elementos-traço na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégia para a remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag.** 159 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CAVALLARO, N.; McBRIDE, M. B. 1980. **Soil Science Soc. Am. J.** 729-732 p. 44. 1980.

CBH-RB, Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. 2011. **Relatório de situação dos recursos hídricos da Unidade de Gerenciamento n° 11: Ano-Base 2010. Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.** 60 p. Associação dos Mineradores de Areia do Vale do Ribeira e Baixada Santista (AMAVALES), Registro, 2011.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1986. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas**

organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo Estuarino – Lagunar de Iguape – Cananéia. 68 p. CETESB, São Paulo. 1986.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2011. **Glossário.** Disponível em: < <http://cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 03 set. 2011.

CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. 1994. **Landfilling of waste: barriers.** 631 p. E & FN Spon: Londres, 1994.

CHURCHMAN, G. J.; GATES, W. P.; THENG, B. K. G.; YUAN, G. 2006. **Clays and clay minerals for pollution control. Handbook of Clay Science.** 625-675 p. 2006.

COLES, C. A.; YONG, R. N. 2002. **Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd.** 39-45 p. 22. Applied Clay Science. 2002.

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. **Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005.** “*Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.*”

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. 2003. **Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR).** 49-61 p. Geociências, v. 22, N. Especial, São Paulo, 2003.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. 2007. **Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics.** 862-870 p. 147. Journal of Hazardous Materials. 2007.

CUNHA, F. G. 2003. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil.** 83 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

CUNHA, C. de A. G. da. 2010. **A sub-bacia do rio Jacupiranga: análise dos aspectos sócio-econômicos e ambientais como subsídio para o manejo sustentável na região do Vale do Ribeira de Iguape, São Paulo.** 230 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DALMAS, F. B. 2008. **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.

DYMINSK, A. S. 2006. **Contaminação de solos e águas subterrâneas**. Disponível em: <www.cesec.ufp.br>. Acesso em: 20 dez. 2011.

EDUCAMAISAÇÃO, Fundação Bradesco Educa+Ação. 2009. **Lista de Coordenadas (Latitude e Longitude) dos municípios que fazem parte do Projeto Educa+Ação**. Disponível em: <http://educamaisacao.fb.org.br>. Acesso em 21 de agosto de 2013.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 1999. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 412 p. Rio de Janeiro. 1999.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2005. **A nova versão do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS)**. 16 p. Rio de Janeiro. 2005.

EPA, United States Environmental Protection Agency. 1999. EPA 402-R-99-004B. **Understanding variation in partition coefficient K_d values**. 341 p. 1999.

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KOGEL-KNABNER, I. 2005. **Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation**. 1567-1575 p. Organic Geochemistry. V. 36. 2005.

EYSINK, G. G. J., PÁDUA, H. B.; BERTOLETTI, S. A. E. P.; COIMBRA-MARTINS, M; NAVAS-PEREIRA, D.; ROBERTO, S. 1998. **Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape – Cananéia**. p. 417-443. v. 2. Revista CETESB de Tecnologia. 1998.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. 2009. **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.

FEHIDRO, Fundo Estadual de Recursos Hídricos; FUNDESPA, Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas. 20--. **Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Caderno de informações para consulta pública do plano da bacia. Ribeira de Iguape e Litoral Sul: Situação atual – problemas – ideias**. 26 p. Registro. 20--.

FRANCHI, J. G. 2004. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. 187 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.

FUNDESPA, Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas. 2002. **CBH-RB Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI 11**. 74 p. São Paulo. 2002.

- GHASSEMI, A. (ed.). 2001. **Handbook of pollution control and waste minimization**. 483 p. CRC Press, USA. 2001.
- GILES, C. H.; SMITH, D. Y.; HUITSON, A. 1974. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical**. 755-765 p. 47(3). Journal of Colloid and Interface Science. 1974.
- GORDON, M. E. 1989. **Hydraulic conductivity of three landfill liners**. ASCE 115(8). 1149-1160 p. Journal of Geotechnical Engineering. 1989.
- GRAY, D. H. 1989. **Geotechnical engineering of land disposal systems**. In: BACCINI, P. (ed.). The landfill: reactor and final storage, lecture notes in earth science. 145-173 p. Springer-Verlag. 1989.
- GRIM, R. E. 1965. **The clay mineral concept**. 687-692 p. Vol. 44. N. 9. American Ceramic Society Bulletin. 1965.
- GUIMARÃES, V. 2007. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – rio Ribeira de Iguape – SP**. 160 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.
- GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – rio Ribeira de Iguape – SP**. 1696-1698 p. V. 31(7). Revista Química Nova. 2008.
- GUIMARÃES, E. de P. C. 2012. **Avaliação da disponibilidade e toxicidade de metais no Rio Ribeira de Iguape: comparação entre dois períodos pluviométricos**. 93 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.
- HINZ, C.; GASTON, L. A.; SELIM, H. M. 1994. **Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil**. 3013-3021 p. 30. Water Resour. Res. 1994.
- HINZ, C. 2001. **Description of sorption data with isotherm equations**. 225-243 p. 99. Geoderma. 2001.
- HOLDICH, R. G.; LAWSON, G. J. 1987. **The solubility of aqueous lead chloride solutions**. 199-208 p. 19. Hydrometallurgy. 1987.
- JARDIM, A. B. 2013. **Avaliação da liberação e toxicidade de metais potencialmente tóxicos em rejeitos de mineração (perfil RP-7): O caso de Adrianópolis (PR)**. 90 p. Monografia de Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade de São Paulo. 2013.

JESSBERGER, H. L.; ONNICH, K.; FINSTERWALDER, K.; BEYER, S. 1997. **Experimental and numerical studies of contaminant transport through mineral liners and resulting improvements in liner materials.** Em: AUGUST, H.; HOLZLOHNER, U.; MEGGYES, T. (eds) Advanced landfill liner system. 222-235 p. Thomas Telford, Londres. 1997.

KRUMMER, L. 2008. **Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de áreas de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis – PR.** 77 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Engenharia Agrícola) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2008.

KUMMER, L.; MELO, V. de F.; BARROS, Y. J.; AZEVEDO, J. C. R. de. 2011. **Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados.** 2005-2018 p. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 35, n. 6, 2011.

LAMBE, T. W. 1958. **The structure of compacted clay.** ASCE 84. 1-34 p. Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division. 1958.

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

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. dos. 2008. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros.** 49-60 p. v. 17. Revista Tecnológica. 2008.

MADSEN, F. T.; MITCHELL, J. K. 1989. **Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination.** 67 p. N. 5. Mitteilungen des Institutes für Grundbau und Bodenmechanik. 1989.

MARQUES, J. P. *No prelo.* **Caracterização geológica-geotécnica de solos residuais para uso em liners.** 56 p. Relatório FAPESP Final. 2013.

McKENZIE, R. M. 1980. **The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron.** 61-73 p. 18. Aust. J. Soil Res. 1980.

MELO, M. S.; PONÇANO, W. L. 1983. **Gênese, distribuição e estratigrafia dos depósitos cenozoicos no Estado de São Paulo.** 74 p. IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 1983.

MELO, E. F. R. Q.; KORF, E. P.; THOMÉ, A.; ESCOSTEGUY, P. A. V.; ZANCHETTA, G. B. S. 2008. **Mecanismo de atenuação natural de metais em solos de antigas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos.** 8 p. 2008.

MIRANDA, M. J. de; PINTO, H. S.; JÚNIOR, J. Z.; FAGUNDES, R. M.; FONSECHI, D. B.; CALVE, L.; PELLEGRINO, G. Q. 2007. **Clima dos municípios paulistas**. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 28 de julho de 2013.

MITCHELL, J. K. 1993. **Fundamentals of Soil Behaviour**. 437 p. 2^a ed. John Wiley & Sons, Nova York. 1993.

MONCADA, M. P. H. 2004. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de soluto associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. 219 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2004.

MOORE, J. N.; LUOMA, S. N. 1990. **Hazardous wastes from large-scale metal extraction, a case study**. 1279-1285 p. N°9. Vol. 24. Environmental Science and Technology. 1990.

MORAES, R. P. 1997. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo**. 94 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.

MURRAY, H.H. 2007. **Applied clay mineralogy**. 188 p. Amsterdam, Elsevier. 2007.

NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. 2004. **Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco**. 965-971 p. 28. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2004.

NASH, J. T.; RILLER, W. R.; McHUGH, J. B.; MEIER, A. L. 1996. **Geochemical characterization of mining districts and mining-related contamination in the Prescott National Forest area, Yavapai County, Arizona, a preliminary assessment of environmental effects**. 80 p. U. S. Department of the Interior U. S. Geological Survey, Denver. 1996.

NOGUEIRA, J. B. 1998. **Mecânica dos solos – Ensaio de laboratório**. 248 p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1998.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIEDMANN, J. M. 2007. **Cadmiun. In: Handbook on the Toxicology of Metals**. Eds: Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Friberg, L. Elsevier, Amsterdam. 445-486 p. 2007.

OLIVEIRA, J. B. de. 1999. **Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico, por João Bertoldo de Oliveira**. 122 p. Instituto Agrônomo, Campinas. 1999.

OLIVEIRA, J. B. de. 2005. **Pedologia aplicada**. 574 p. FEALQ, 2. ed., Piracicaba. 2005.

OLSON, R. E.; DANIEL, D. E. 1981. **Measurement of the Hydraulic Conductivity of Fined-Grained Soils in Permeability and Groundwater Contaminant Transport**. American Society for Testing and Materials. STP 746. 18-64 p. 1981.

OSTWALD, W. 1937. **Zur theorie der burton'schen regel**. 304-315 p. Vol. 80. Issue 3. Kolloid-Zeitschrift. 1937.

O VALE DO RIBEIRA (2013). Disponível em: <<http://www.ovaledoribeira.com.br>>. Acesso em: 12 de setembro de 2013.

PAOLIELLO, M. M. B. 2002. **Exposição humana ao chumbo em áreas de mineração, Vale do Ribeira, Brasil**. 239 p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Saúde Coletiva) – Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.

PEHLIVAN, E.; YANIK, B. H.; AHMETLI, G. M.; PEHLIVAN, M. 2008. **Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp**. Bioresource Technology. Vol. 99. 3520-3527 p. 2008.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. 2001. **Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros**. 1077-1084 p. v. 36. n. 8. Pesq. agropec. bras. 2001.

PONÇANO, W. L.; CARNEIRO, C. D. R.; BISTRICHI, C. A.; ALMEIDA, F. F. M. de; PRANDINI, F. L. 1981. **Notícia Explicativa do Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, IPT. 94 p. 1981.

ROBINSON, I. M. 1978. **The biochemistry of lead in the environment**. 99-118 p. J. O. Nriagu ed. Elsevier, Amsterdam. 1978.

RODRIGUES, V. G. S.; FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, E. S.; SÍGOLO, J. B. 2012. **Uso do bivalve límnico *Anodontites tenebricosus* no biomonitoramento de metais do rio Ribeira de Iguape**. 454-459 p. v. 35. Química Nova. 2012.

RODRÍGUEZ, J. R. 2013. **Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes – Vale do Ribeira (SP)**. 122 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Geotecnia) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

- ROSS, J. L. S. 2002. **A morfogênese da Bacia do Ribeira do Iguape e os sistemas ambientais**. 17 p. N.º. 12. GEOUSP – Espaço e Tempo, São Paulo, 2002.
- ROSS, J. L. S. 2005. **Geografia do Brasil**. 555 p. 5ª ed. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.
- ROWE, R. K. 1988. **Contaminant migration through groundwater – the role of modeling in the design of barriers**. 778-798 p. 25(4). 11th Canadian Geotechnical Colloquium, Canadian Geotechnical Journal. 1988.
- ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. 1992. **Project summary. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. 100 p. EPA Environmental Protection Agency. Estados Unidos. 1992.
- RÚBIO, C. L. 2008. **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.
- SAAR, R. A.; WEBER, J. H. 1980. **Environmental Science Technology**. 877-880 p. 14. 1980.
- SALOMONS, W. 1995. **Environmental impacts of metals derived from mining activities: process, predictions, prevention**. 5-23 p. Journal of Geochemical Exploration, n. 52, 1995.
- SAMPAIO, L. F. 2011. **Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso do PLUMBUM S/A de Adrianópolis (PR)**. 60 p. Monografia (Trabalho de Graduação) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2011.
- SÁNCHEZ, L. E. 2002. **Patrimônio mineiro do Vale do Ribeira**. 7 p. Jornada Iberoamericana sobre el Patrimonio Geológico-Mineiro, Santa Cruz de la Sierra, 2002.
- SANTOS, P. S. 1989. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 408 p. 2 ed. Vol. 1. Ed. Edgard Blucher, São Paulo. 1989.
- SHARMA, H. D.; LEWIS, S. P. 1994. **Waste containment systems, waste stabilization, and landfills: desing and evaluation**. 588 p. John Wiley & Sons, Inc: Nova York, 1994.
- SHARMA, H.; REDDY, K. 2004. **Geoenvironmental Engineering – Site Remediation, Waste Containment and Emerging Waste Management Technologies**. Wiley John Wiley and Sons. 992 p. 2004.

- SHUQAIR, S. M. S. 2002. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná.** 117 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2002.
- SINGH, B.; SEKHON, G. S. 1977. **Adsorption, desorption and solubility relationships of lead and cadmium in some alkaline soils.** 271-275 p. 28. Journal of Soil Science. 1977.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. 2001. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** 324-330 p. Química Nova, 24(3), 2001.
- SOLDATINI, G. F.; RIFFALDI, R.; LEVI-MINZI, R. 1976. **Lead adsorption by soils. Water, air and soil pollution.** 111-128 p. 6. 1976.
- SPOSITO, G. 1989. **The chemistry of soils.** 234 p. Oxford University Press, New York. 1989.
- STEVENSON, F. J.; WELSCH, L. F. 1979. **Environmental Science Technology.** 1255-1259 p. 13. 1979.
- TESTA, S. M. 1997. **The reuse and recycling of contaminated soil.** 268 p. Lewis Publishers, California. 1997.
- THOMÉ, A.; KNOP, A. 2001. **Movimento de contaminantes no solo.** Disponível em: <www.upf.br>. Acesso em: 15 fev. 2012.
- VELDE, B. 1992. **Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance.** 198 p. Chapman & Hall: Cambridge, 1992.
- VILAR, R. B. C.; JESUS, A. de; BENVENUTTI, E. V.; SILVA, M. M. 2008. **Sílica quimicamente modificada com os grupos *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosa e etanólica.** 285-289 p. Vol. 31. N. 2. Química Nova. 2008.
- WARREN, G. W.; HENEIN, H. 1997. **Solubility of $PbCl_2$ in DMSO and DMSO – water solutions.** 243-247 p. 46. Hydrometallurgy. 1997.
- WILLIAMS, C. E. 1987. **Containment applications for earthen liners.** In: Proceedings of the 1987 Specialty Conference on Environmental Engineering. DIETZ, J. D. (ed.). ASCE. 122-128 p. 1987.
- YONG, R. N. 2001. **Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate, and mitigation.** 320 p. CRC Press, USA. 2001.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. 2004. **Natural attenuation of contaminants in soils**. 319 p. Lewis Publishers, USA. 2004.

ZIMDAHL, R. L.; SKOGERBOE, R. K. 1977. **Environmental Science Technology**. 1202-1207 p. 11. 1977

ZUHAIRI, W. Y. W. 2003. **Sorption capacity on lead, copper and zinc by clay soils from South Wales, United Kingdom**. 236-242 p. 45. Environmental Geology. 2003.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA, E.M.; GARCIA, A. 2008. **Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP)**. 61(2): 219-230 p. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 2008.

APÊNDICE A

Tabelas dos parâmetros físico-químicos e concentrações de Pb e figuras das isothermas de sorção para os materiais inconsolidados T1, T2 e R (ensaios preliminares)

Tabela A.1 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T1 com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,00	0,050	20	9,57	0,57	4,40	4,48	344	317	36,7	42,3	94,04%
10,03	0,050	40	22,43	1,10	4,27	4,23	354	457	62,2	61,7	95,10%
9,99	0,050	60	33,98	3,95	4,20	4,22	368	363	82,8	80,6	88,38%
9,99	0,050	80	46,81	8,70	4,10	4,17	363	286	103,8	99,8	81,41%
10,03	0,050	100	87,80	8,87	4,07	4,10	370	392	124,1	135,7	89,90%
14,99	0,075	20	12,78	1,06	4,53	4,41	286	361	31,0	36,1	91,71%
15,00	0,075	40	25,33	1,57	4,34	4,41	353	364	48,2	56,5	93,80%
15,01	0,075	60	38,70	6,03	4,29	4,20	349	333	65,5	75,7	84,42%
15,02	0,075	80	52,45	11,00	4,23	4,26	352	369	83,1	92,8	79,03%
15,06	0,075	100	68,66	23,46	4,22	4,10	355	376	102,3	111,5	65,83%
20,00	0,100	20	12,78	1,50	4,58	4,44	342	374	27,0	35,3	88,26%
20,01	0,100	40	25,33	3,00	4,39	4,36	327	382	49,0	54,9	88,16%
20,06	0,100	60	38,70	8,47	4,35	4,36	347	376	64,5	71,0	78,11%
20,03	0,100	80	52,45	13,27	4,28	4,14	357	375	82,6	89,2	74,70%
20,05	0,100	100	68,66	19,98	4,19	4,20	364	374	101,7	109,5	70,90%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela A.2 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T2 com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
9,99	0,050	20	14,62	0,23	4,51	4,61	447	471	36,2	52,0	98,43%
10,02	0,050	40	33,49	1,52	4,52	4,38	392	345	57,5	64,7	95,46%
10,02	0,050	60	56,00	3,62	4,35	4,31	387	336	75,9	78,2	93,54%
10,05	0,050	80	79,47	7,96	4,16	4,26	399	352	95,8	98,1	89,98%
10,05	0,050	100	91,08	9,92	4,15	4,23	387	358	113,7	110,6	89,11%
15,00	0,075	20	14,62	0,89	4,83	4,56	384	352	28,6	36,1	93,91%
15,00	0,075	40	33,49	2,74	4,64	4,41	373	363	45,8	45,5	91,82%
15,00	0,075	60	56,00	2,40	4,46	4,32	379	371	65,4	57,9	95,71%
15,02	0,075	80	79,47	4,56	4,31	4,17	413	379	81,5	70,5	94,26%
15,01	0,075	100	91,08	7,38	4,56	4,14	387	384	94,7	64,9	91,90%
19,97	0,100	20	14,62	0,31	4,61	4,50	359	309	37,7	42,5	97,88%
19,98	0,100	40	33,49	0,92	4,67	4,39	396	323	52,1	50,0	97,25%
20,01	0,100	60	56,00	1,17	4,54	4,37	378	334	47,6	47,6	97,91%
20,02	0,100	80	79,47	4,48	4,52	4,25	399	351	81,9	73,2	94,36%
20,03	0,100	100	91,08	8,64	4,36	4,21	401	362	100,3	89,5	90,51%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela A.3 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material residual R com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,00	0,050	20	12,78	1,02	4,76	4,52	297	311	31,0	49,8	92,02%
10,04	0,050	40	25,33	2,26	4,57	4,45	290	306	41,4	61,7	91,08%
9,99	0,050	60	38,70	5,53	4,37	4,34	304	304	58,9	76,9	85,71%
10,02	0,050	80	52,45	10,37	4,40	4,11	301	308	75,0	94,0	80,23%
10,01	0,050	100	68,66	20,22	4,36	4,06	283	308	88,3	107,4	70,55%
15,04	0,075	20	8,36	2,28	4,54	4,46	326	280	36,1	51,5	72,73%
15,08	0,075	40	19,07	3,51	4,42	4,28	302	277	42,4	64,3	81,59%
15,03	0,075	60	33,46	6,60	4,40	4,27	319	284	56,1	79,6	80,27%
15,04	0,075	80	50,20	12,18	4,33	4,23	312	285	71,9	86,5	75,74%
15,08	0,075	100	63,88	33,60	4,36	4,12	305	299	86,4	106,7	47,40%
20,07	0,100	20	8,36	1,99	4,55	4,36	287	291	37,3	51,3	76,20%
20,00	0,100	40	19,07	3,82	4,43	4,20	291	293	51,3	67,2	79,97%
20,02	0,100	60	33,46	7,74	4,33	4,12	291	293	70,2	82,0	76,87%
20,04	0,100	80	50,20	12,20	4,43	4,07	288	287	87,8	102,6	75,70%
20,02	0,100	100	63,88	18,26	4,28	3,96	284	299	106,5	120,4	71,42%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela A.4 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T1 com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,01	0,050	50	55,21	5,60	3,95	4,23	460	405	67,6	74,5	89,86%
10,02	0,050	100	72,00	20,40	3,96	4,06	475	377	111,4	122,7	71,67%
10,02	0,050	150	86,17	38,54	4,03	4,00	459	370	156,4	166,2	55,27%
10,03	0,050	200	109,50	30,75	3,99	3,96	444	375	203,0	189,5	71,92%
10,03	0,050	300	165,00	52,75	3,93	3,93	444	377	280,0	263,0	68,03%
14,99	0,075	50	55,21	11,50	4,18	4,21	409	403	68,1	76,0	79,17%
15,01	0,075	100	72,00	19,85	4,11	4,03	406	387	113,0	119,1	72,43%
15,00	0,075	150	86,17	17,24	3,99	4,02	434	386	157,0	154,5	79,99%
15,01	0,075	200	109,50	29,50	4,01	3,95	446	384	203,0	190,5	73,06%
15,02	0,075	300	165,00	74,07	3,93	3,90	435	374	279,0	263,0	55,11%
20,04	0,100	50	55,21	5,37	4,10	4,37	331	359	66,3	67,3	90,27%
20,06	0,100	100	72,00	13,55	4,04	4,14	345	352	112,1	107,7	81,18%
20,06	0,100	150	86,17	18,10	4,00	4,08	348	349	156,9	149,8	79,00%
20,02	0,100	200	109,50	27,52	4,00	4,01	337	354	198,7	189,0	74,87%
20,05	0,100	300	165,00	70,52	3,97	3,97	359	347	287,0	258,0	57,26%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela A.5 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material transportado T2 com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,01	0,050	50	54,86	5,63	4,33	4,38	364	357	62,9	65,7	89,74%
10,01	0,050	100	70,00	10,83	4,28	4,24	361	367	106,2	103,6	84,53%
10,00	0,050	150	90,68	17,96	4,16	4,15	352	369	146,1	138,6	80,19%
10,01	0,050	200	118,25	26,25	4,16	4,10	345	356	187,4	170,5	77,80%
10,03	0,050	300	173,50	51,50	4,13	4,03	339	366	273,0	235,0	70,32%
15,00	0,075	50	54,86	5,64	3,97	4,42	457	449	57,5	77,0	89,72%
15,01	0,075	100	70,00	6,55	4,17	4,29	420	410	96,2	99,7	90,64%
15,00	0,075	150	90,68	35,88	4,16	4,24	399	374	135,4	131,8	60,43%
15,02	0,075	200	118,25	26,00	4,18	4,14	364	353	174,2	164,8	78,01%
15,03	0,075	300	173,50	50,25	4,10	4,10	398	355	245,0	223,0	71,04%
20,03	0,100	50	54,86	3,15	4,37	4,39	370	363	59,2	63,8	94,26%
20,01	0,100	100	70,00	6,16	4,30	4,25	396	368	101,9	100,5	91,20%
20,00	0,100	150	90,68	19,40	4,21	4,17	391	369	140,0	132,9	78,61%
20,09	0,100	200	118,25	26,25	4,23	4,11	376	353	180,5	169,1	77,80%
20,06	0,100	300	173,50	65,50	4,19	4,04	407	351	259,0	235,0	62,25%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

Tabela A.6 – Concentrações de Pb iniciais e de equilíbrio, parâmetros físico-químicos obtidos e porcentagem de massa de Pb sorvida obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote do material residual R com intervalo de concentrações iniciais teóricas de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	V (L)	C _i (mg.L ⁻¹)	C _o (mg.L ⁻¹)	C _{eq} (mg.L ⁻¹)	pH		Eh (mV)		CE (μS.cm ⁻¹)		A (%)
					inicial	final	inicial	final	inicial	final	
10,01	0,050	50	55,21	56,05	3,95	4,23	460	405	67,6	74,5	*
10,02	0,050	100	72,00	52,38	3,96	4,06	475	377	111,4	112,7	27,25%
10,02	0,050	150	86,17	38,54	4,03	4,00	459	370	156,4	166,2	55,27%
10,03	0,050	200	109,50	30,75	3,99	3,96	444	375	203,0	189,5	71,92%
10,03	0,050	300	165,00	52,75	3,93	3,92	444	377	280,0	263,0	68,03%
14,99	0,075	50	55,21	5,04	4,18	4,21	409	403	68,1	76,0	90,87%
15,01	0,075	100	72,00	19,85	4,11	4,03	406	387	113,0	119,1	72,43%
15,00	0,075	150	86,17	17,24	3,99	4,02	434	386	157,0	154,5	79,99%
15,01	0,075	200	109,50	29,50	4,01	3,95	446	384	203,0	190,5	73,06%
15,02	0,075	300	165,00	74,07	3,93	3,90	435	374	279,0	263,0	55,11%
20,00	0,100	50	55,21	18,30	4,18	4,25	359	390	69,1	84,6	66,85%
20,03	0,100	100	72,00	25,70	4,05	4,08	329	409	111,2	127,5	64,31%
20,04	0,100	150	86,17	36,80	4,04	4,02	326	429	157,8	167,8	57,29%
20,00	0,100	200	109,50	48,25	4,03	4,01	329	390	198,3	201,0	55,94%
20,02	0,100	300	165,00	83,06	4,03	3,97	346	394	284,0	272,0	49,66%

M - massa de solo; V - volume de solução; C_i - concentração inicial de chumbo teórica; C_o - concentração de chumbo inicial (obtida); C_{eq} - concentração de chumbo no equilíbrio; A - quantidade sorvida.

* Valor desconsiderado.

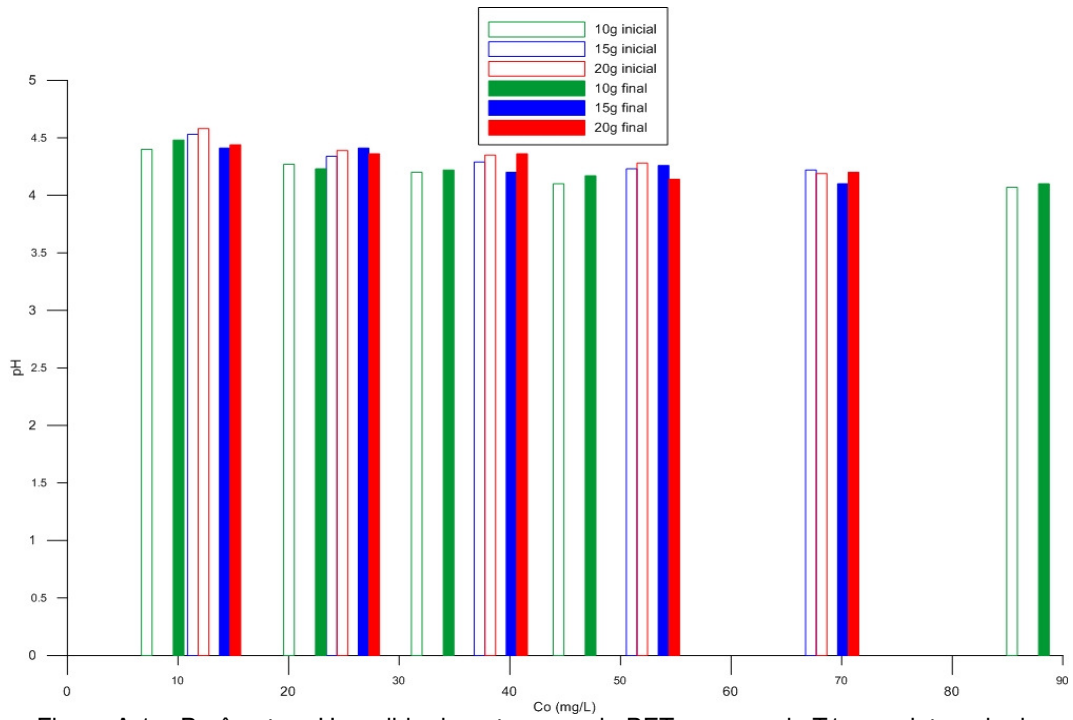


Figura A.1 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

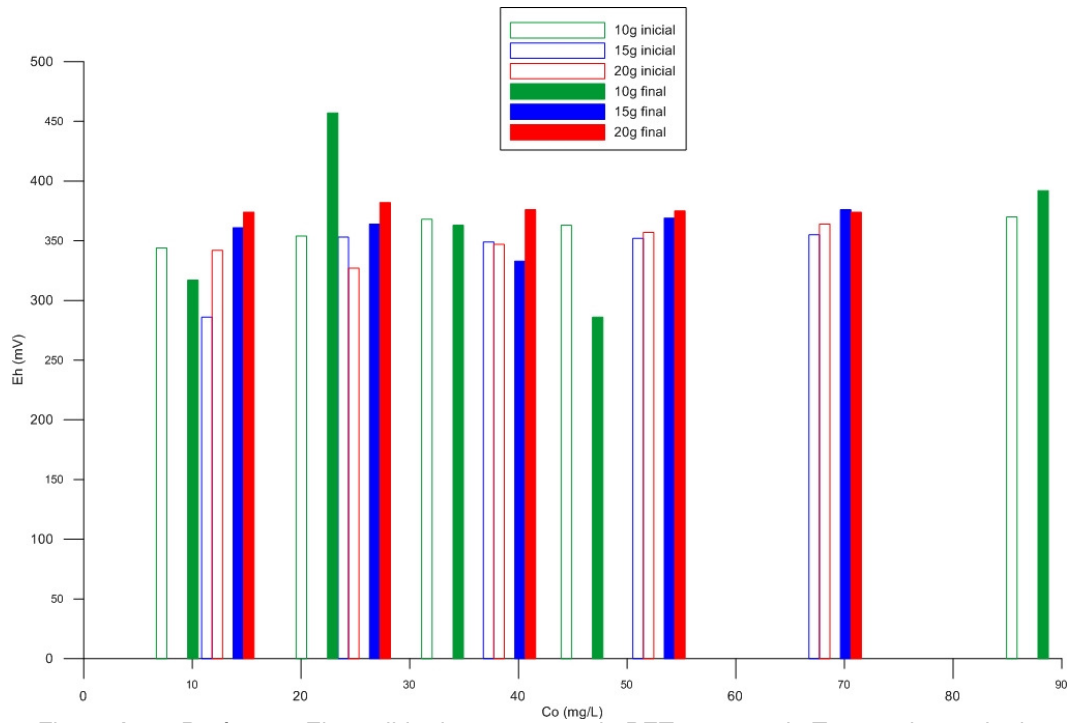


Figura A.2 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

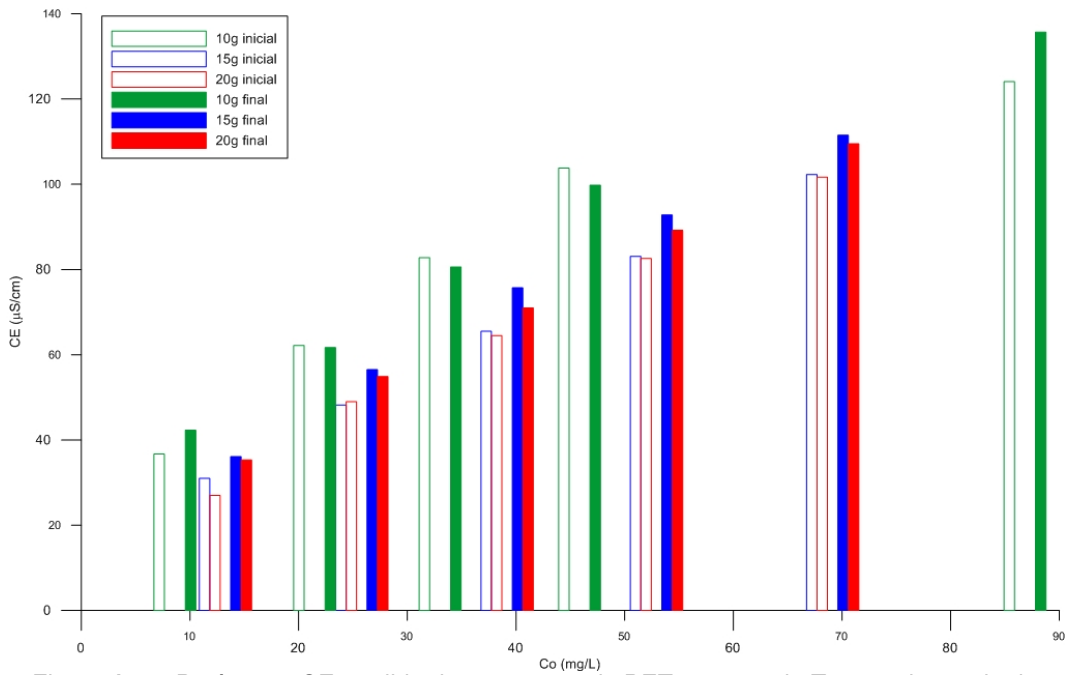


Figura A.3 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

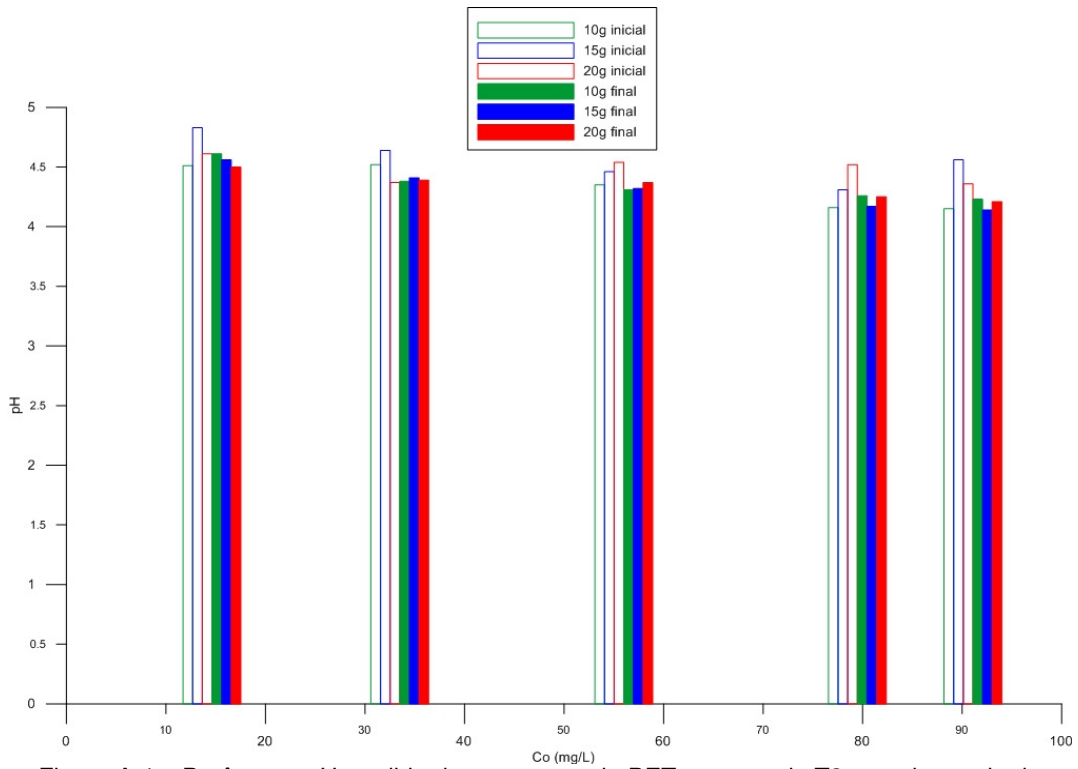


Figura A.4 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

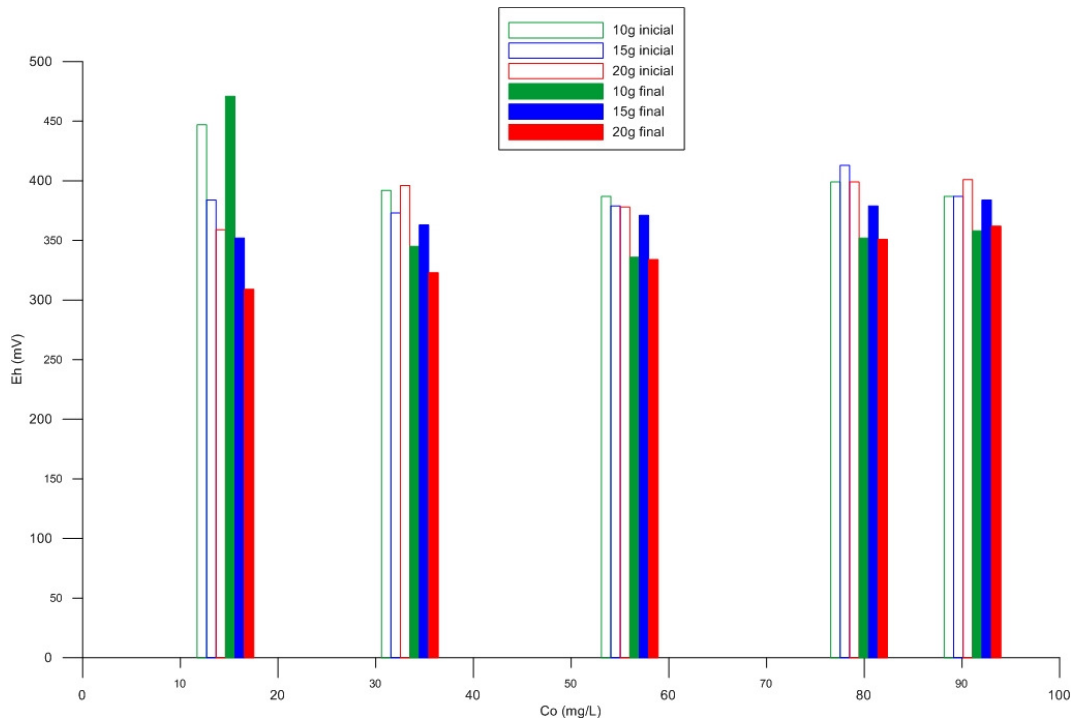


Figura A.5 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

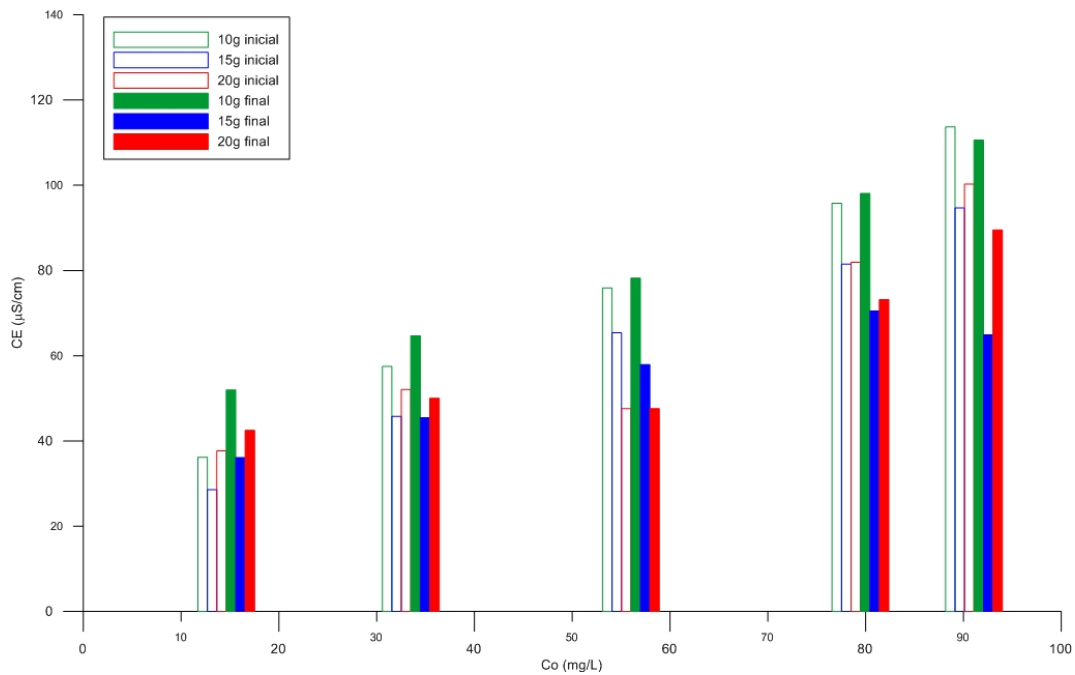


Figura A.6 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

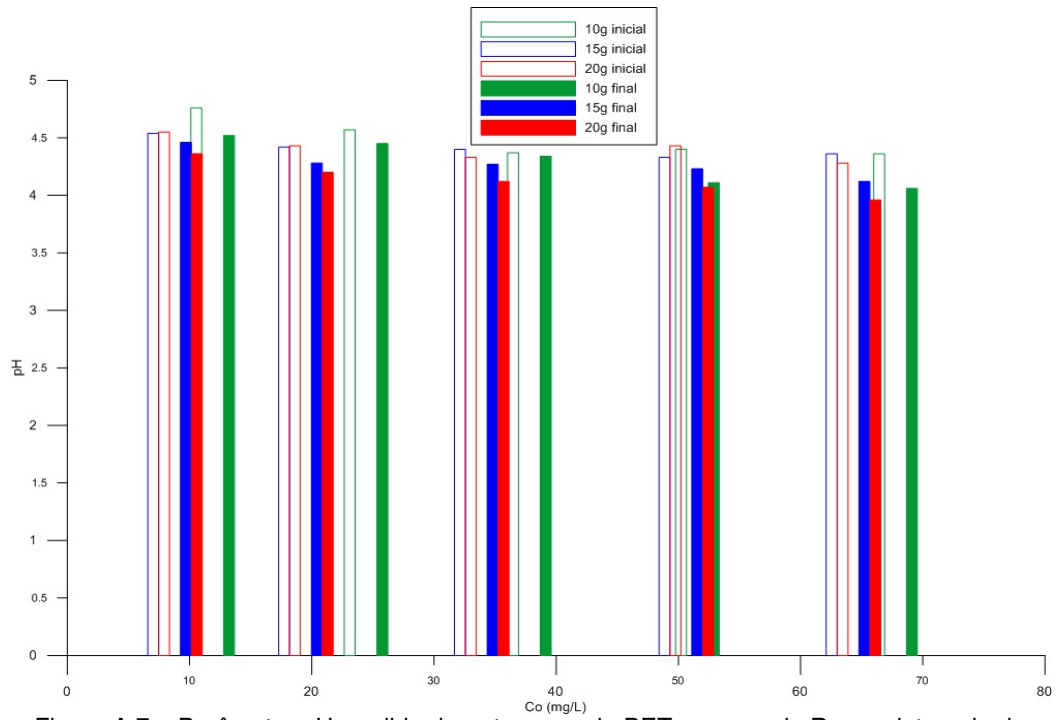


Figura A.7 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

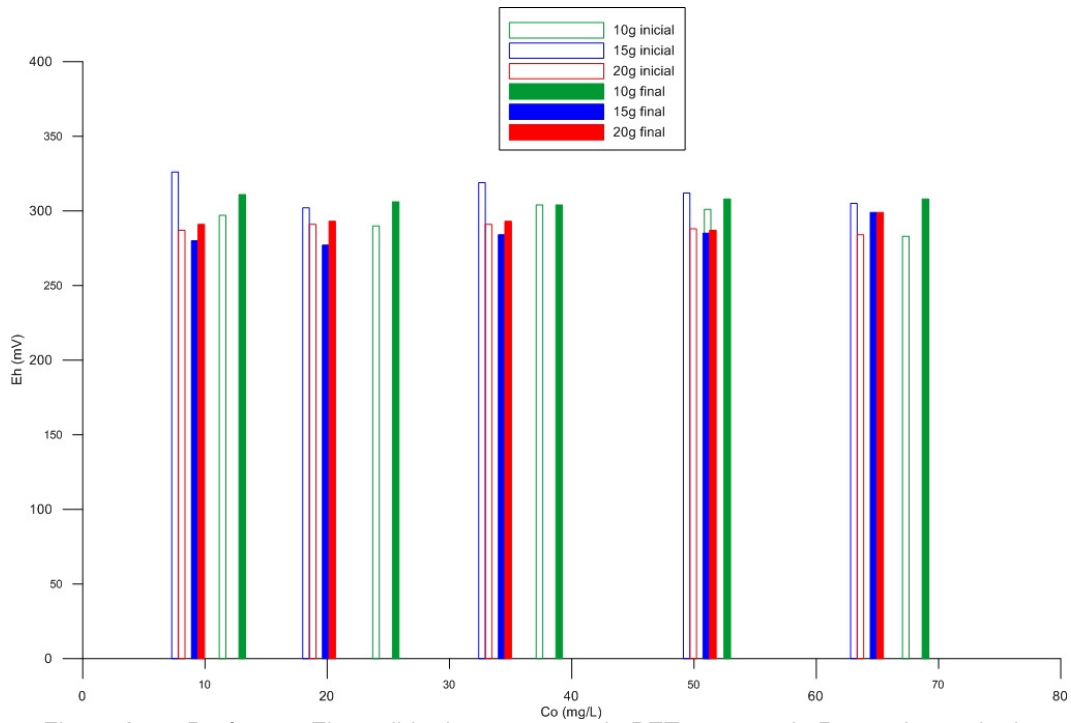


Figura A.8 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

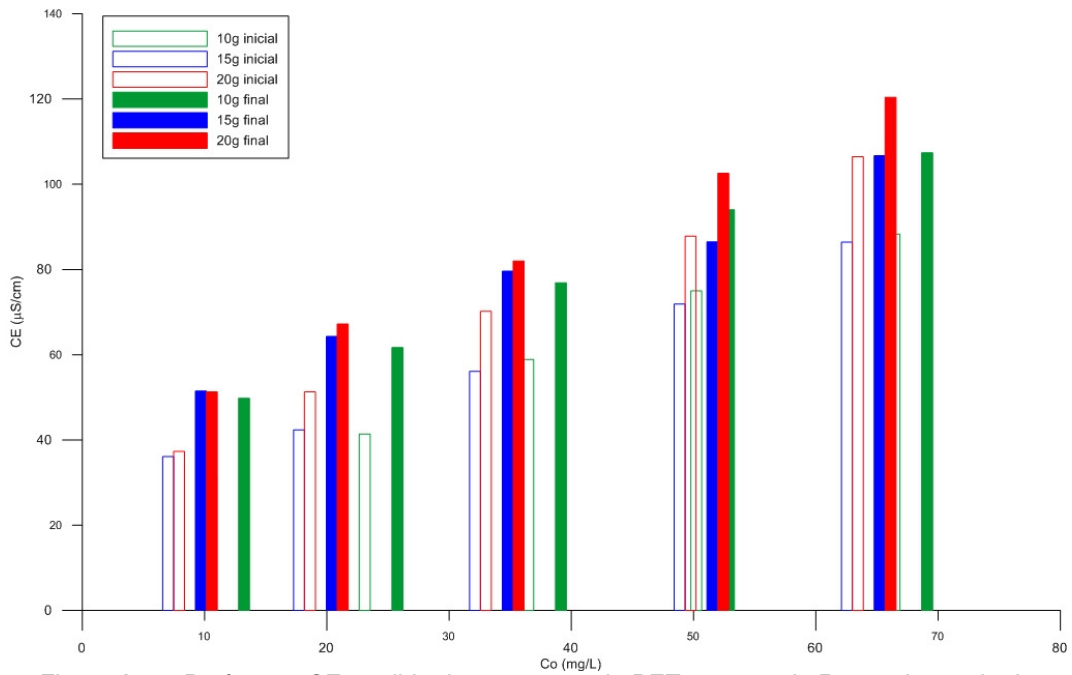


Figura A.9 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

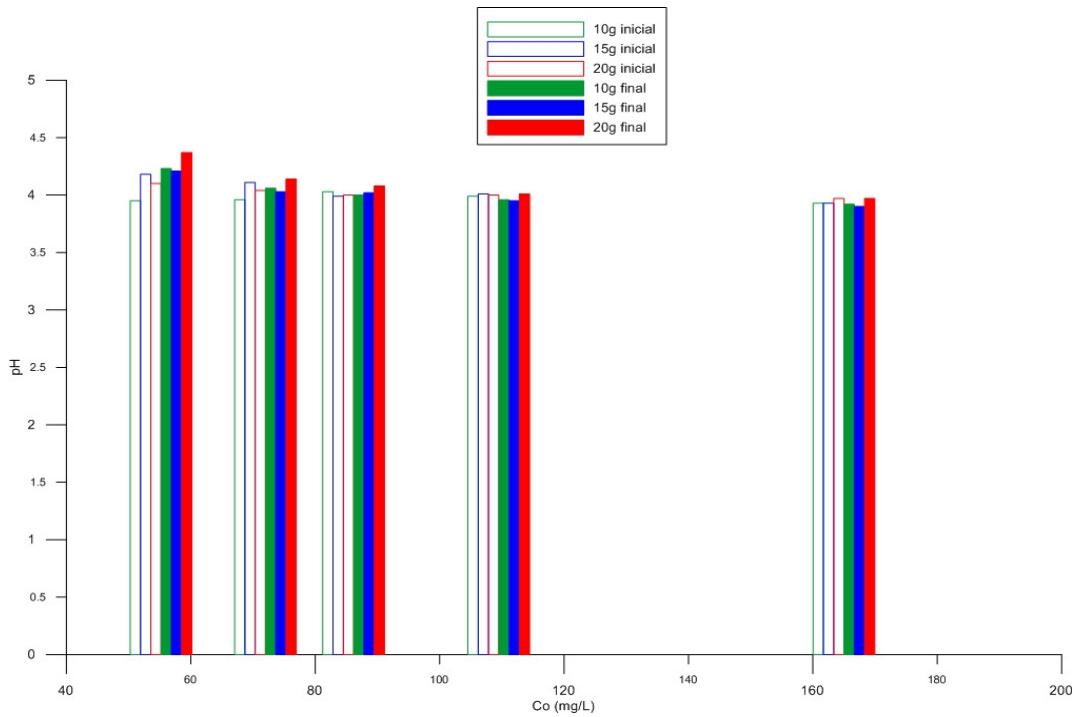


Figura A.10 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

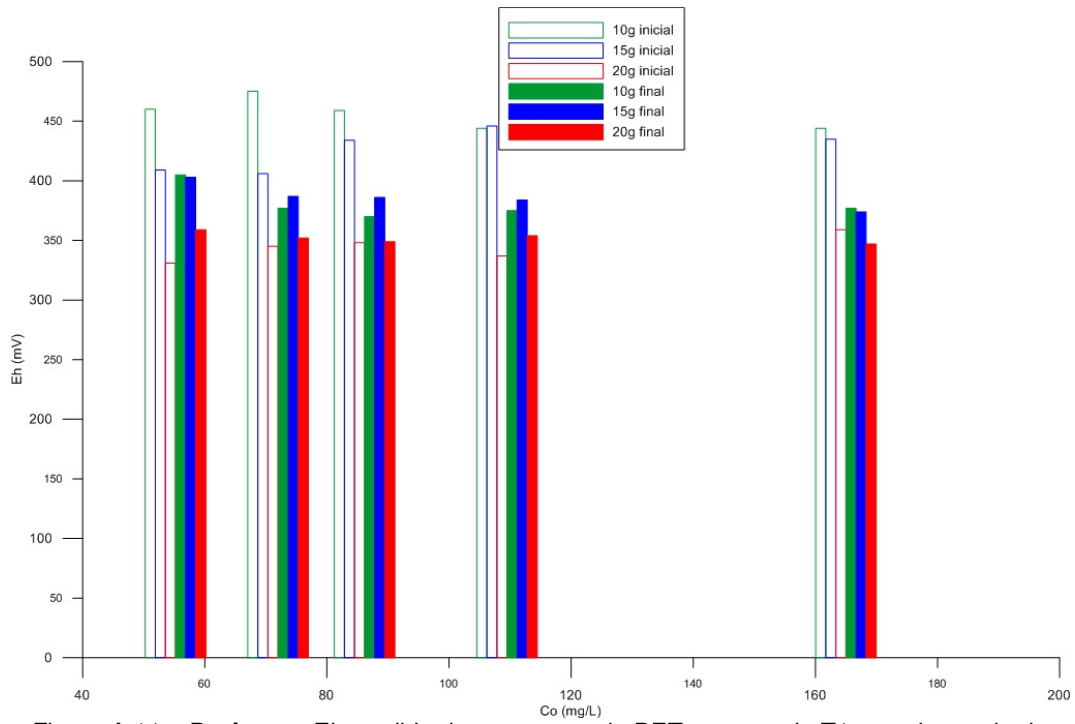


Figura A.11 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

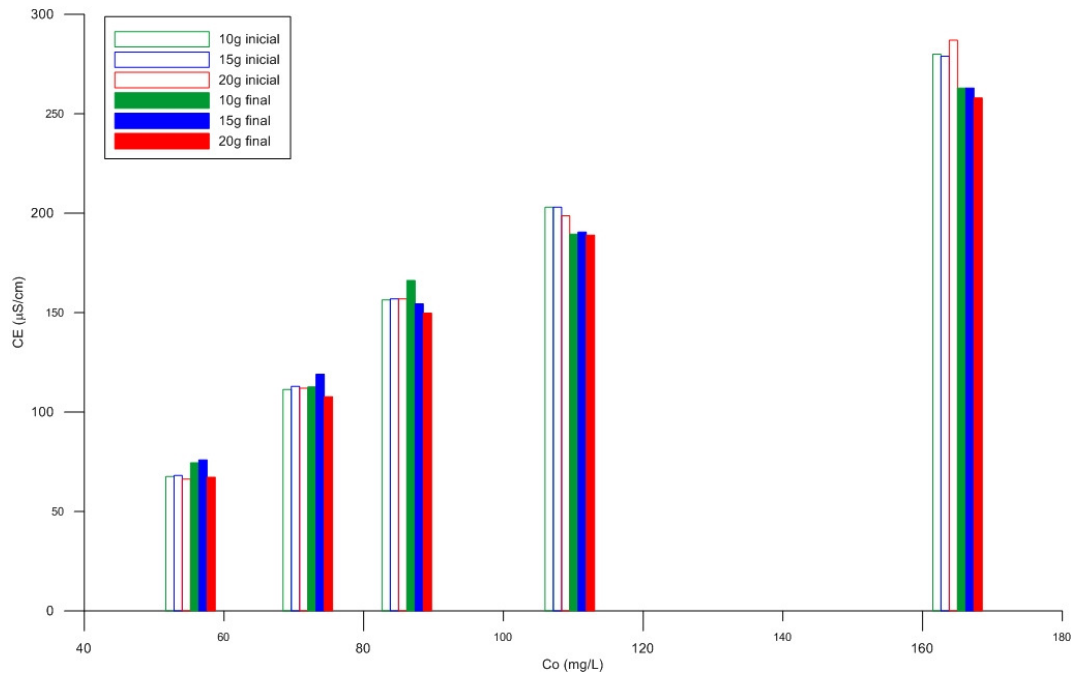


Figura A.12 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T1, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

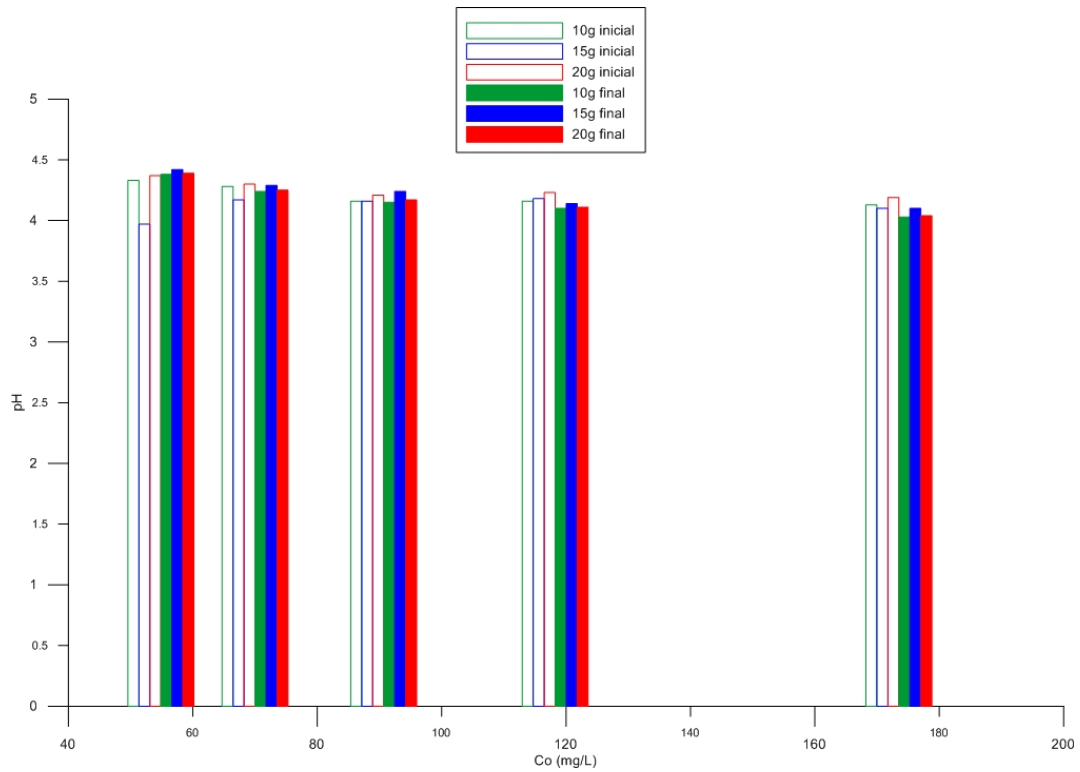


Figura A.13 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

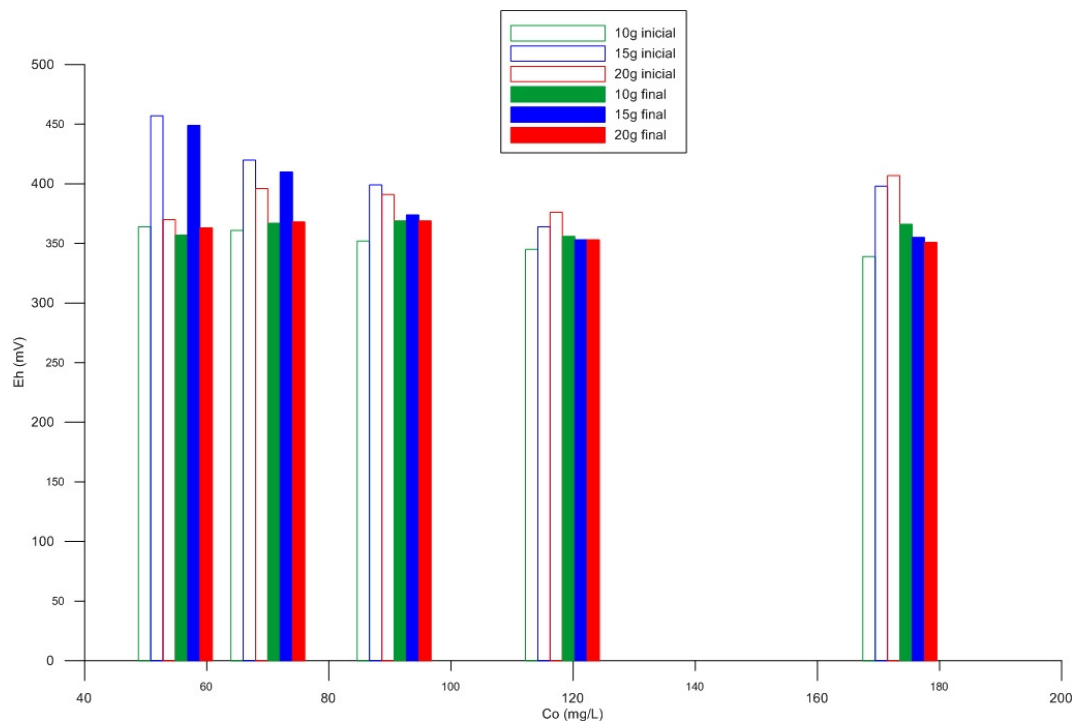


Figura A.14 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

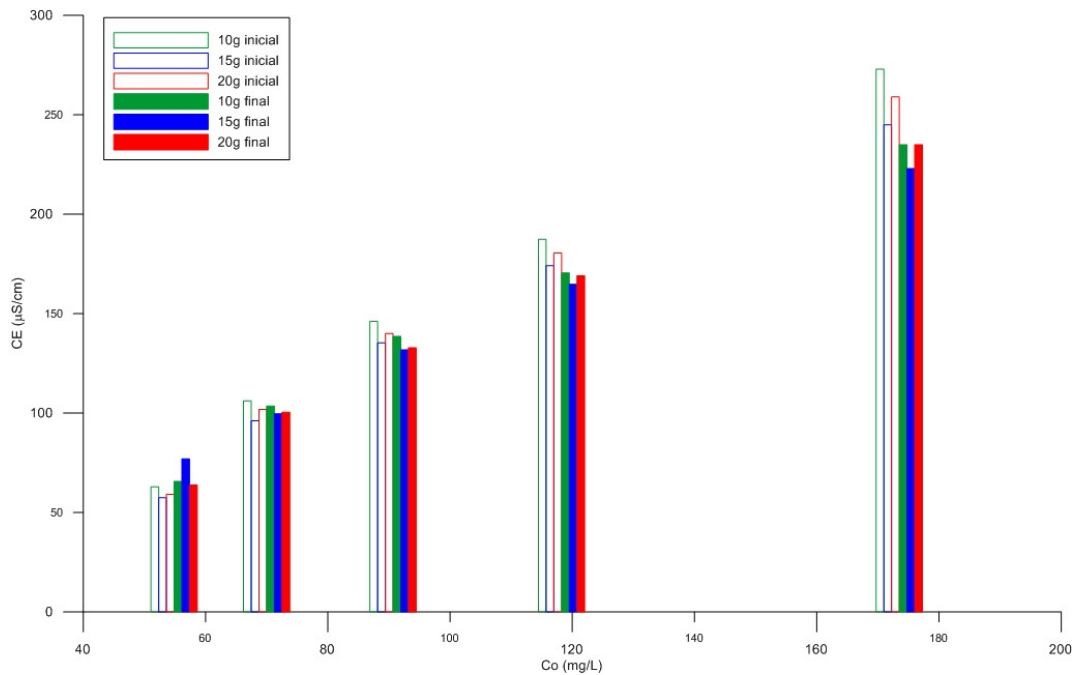


Figura A.15 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo T2, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

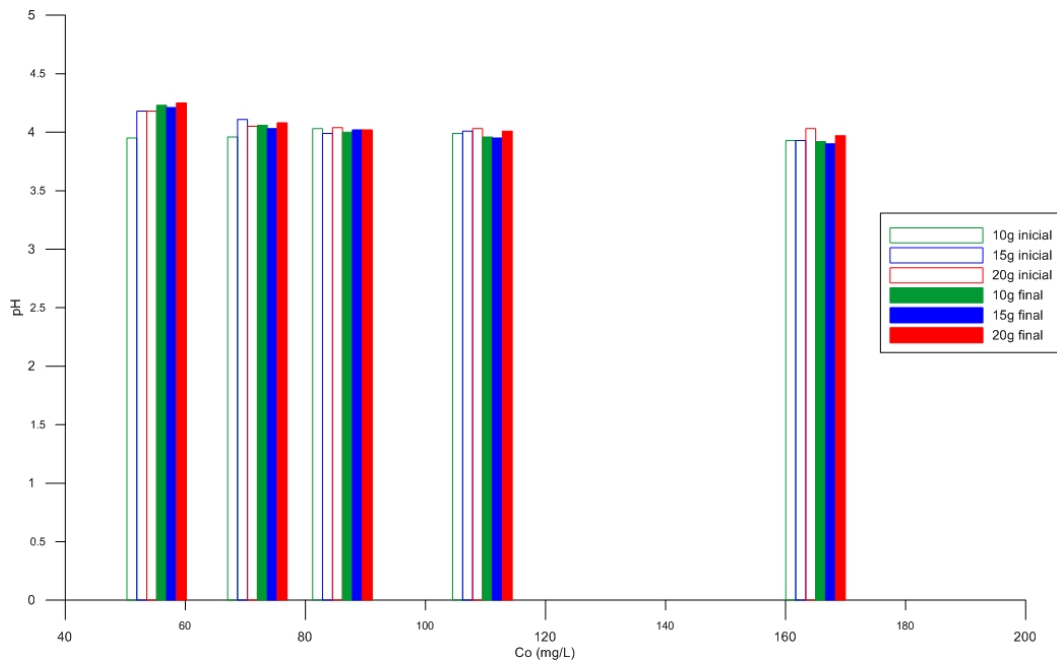


Figura A.16 – Parâmetro pH medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

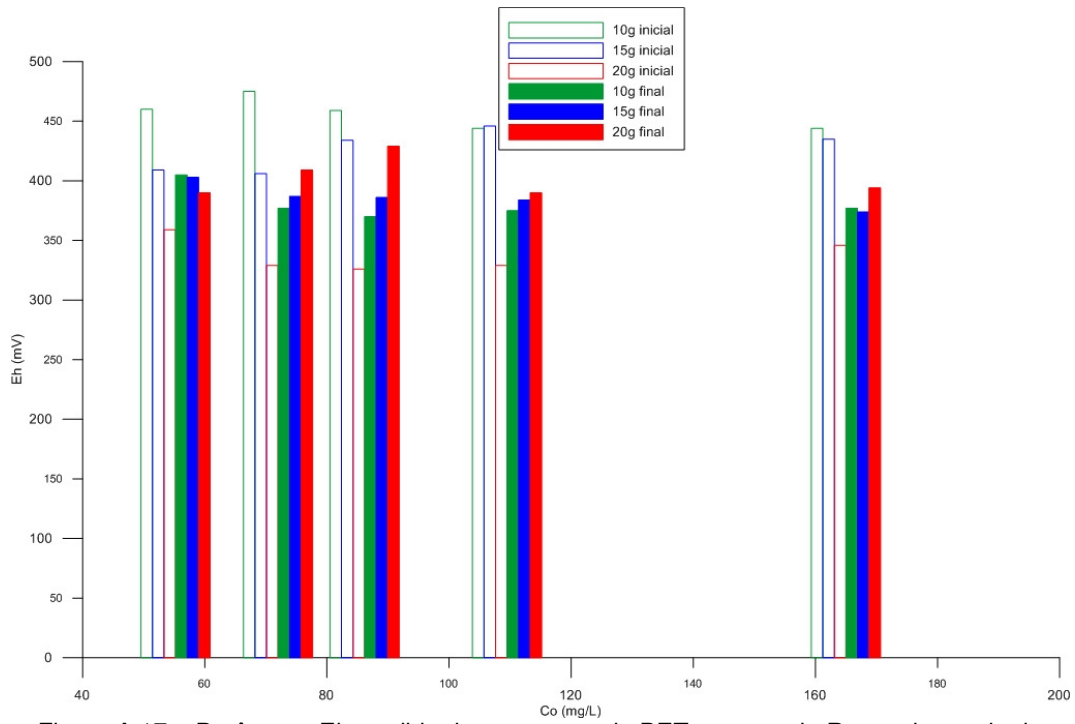


Figura A.17 – Parâmetro Eh medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

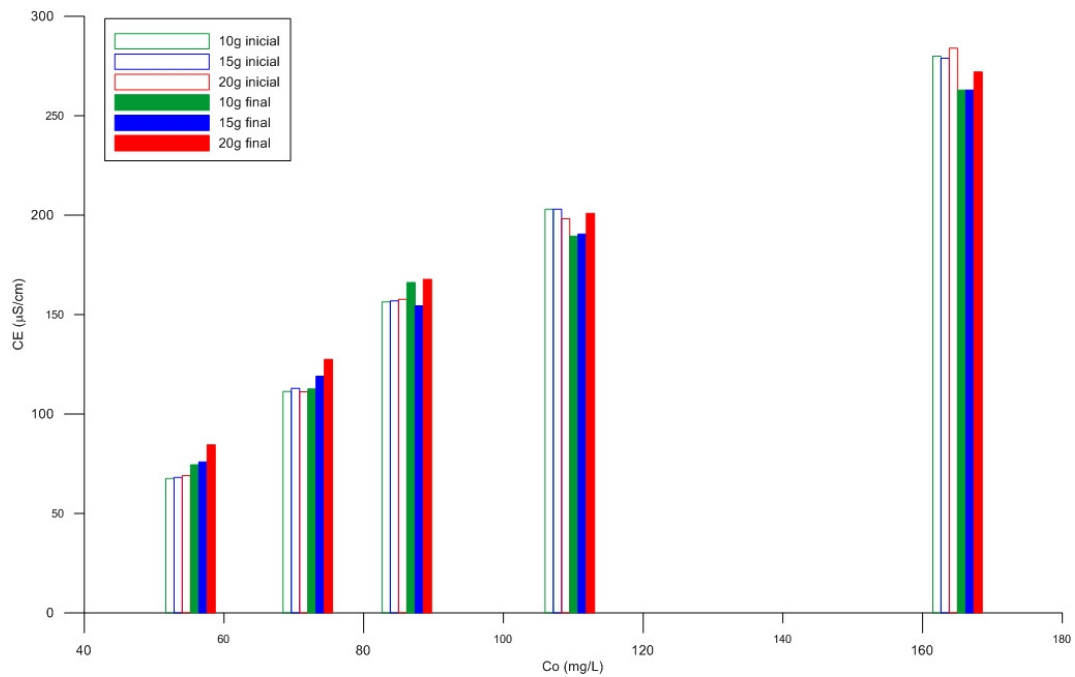


Figura A.18 – Parâmetro CE medido durante o ensaio BET para o solo R, com intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

Tabela A.7 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado T1, com intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,00	45,00	0,70	27,79	0,85	75,86	0,59
10,03	106,33					
9,99	150,30					
9,99	190,74					
10,03	393,47					
Equação		S = 27,79.C _{eq} + 48,27		logS = 0,59.logC _{eq} + 1,88		
14,99	58,64	0,73	6,26	0,85	75,86	0,38
15,00	118,80					
15,01	163,24					
15,02	206,97					
15,06	225,10					
Equação		S = 6,26.C _{eq} + 100,53		logS = 0,38.logC _{eq} + 1,88		
20,00	56,40	0,95	9,28	0,96	52,48	0,52
20,01	111,59					
20,06	150,70					
20,03	195,61					
20,05	242,79					
Equação		S = 9,28.C _{eq} + 65,63		logS = 0,52.logC _{eq} + 1,72		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Tabela A.8 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado T1, com intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,01	247,80	0,54	6,36	0,34	138,04	0,27
10,02	257,49					
10,02	237,67					
10,03	392,57					
10,03	599,57					
Equação		S = 6,36.C _{eq} + 158,73		logS = 0,27.logC _{eq} + 2,14		
14,99	218,70	0,67	3,14	0,74	100,00	0,37
15,01	260,58					
15,00	344,65					
15,01	399,73					
15,02	454,04					
Equação		S = 3,14.C _{eq} + 240,09		logS = 0,37.logC _{eq} + 2,00		
20,04	248,70	0,84	3,20	0,95	158,49	0,26
20,06	291,38					
20,06	339,33					
20,02	409,49					
20,05	471,22					
Equação		S = 3,20.C _{eq} + 265,69		logS = 0,26.logC _{eq} + 2,20		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Tabela A.9 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado T2, com intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
9,99	72,02	0,95	32,10	1,00	138,04	0,46
10,02	159,53					
10,02	261,38					
10,05	355,77					
10,05	403,78					
Equação		S = 32,10.C _{eq} + 101,24		logS = 0,46.logC _{eq} + 2,14		
15,00	68,85	0,80	52,85	0,87	85,11	0,87
15,00	153,75					
15,00	268,00					
15,02	374,05					
15,01	418,22					
Equação		S = 52,85.C _{eq} + 66,62		logS = 0,87.logC _{eq} + 1,93		
19,97	71,66	0,74	34,95	0,87	169,82	0,51
19,98	163,01					
20,01	274,01					
20,02	374,58					
20,03	411,58					
Equação		S = 34,95.C _{eq} + 150,47		logS = 0,51.logC _{eq} + 2,23		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Tabela A.10 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado T2, com intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,01	245,90	0,98	7,90	0,98	112,20	0,42
10,01	295,55					
10,00	363,60					
10,01	459,54					
10,03	608,18					
Equação		S = 7,90.C _{eq} + 217,31		logS = 0,42.logC _{eq} + 2,05		
15,00	246,10	0,53	5,85	0,44	173,78	0,25
15,01	317,04					
15,00	274,00					
15,02	460,64					
15,03	615,02					
Equação		S = 5,85.C _{eq} + 237,01		logS = 0,25.logC _{eq} + 2,24		
20,03	258,16	0,88	4,19	0,94	199,53	0,24
20,01	319,04					
20,00	356,40					
20,09	457,94					
20,06	538,38					
Equação		S = 4,19.C _{eq} + 285,03		logS = 0,24.logC _{eq} + 2,30		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Tabela A.11 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado R, com intervalo de 20 a 100 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
10,00	58,80	0,82	8,53	0,94	67,61	0,47
10,04	114,89					
9,99	166,02					
10,02	209,98					
10,01	241,96					
Equação		S = 8,53.C _{eq} + 91,13		logS = 0,46.logC _{eq} + 1,83		
15,04	30,32	0,32	2,76	0,65	32,36	0,56
15,08	77,39					
15,03	134,03					
15,04	189,59					
15,08	150,60					
Equação		S = 2,76.C _{eq} + 84,30		logS = 0,56.logC _{eq} + 1,51		
20,07	31,74	0,96	11,92	0,97	19,95	0,88
20,00	76,25					
20,02	128,47					
20,04	189,62					
20,02	227,87					
Equação		S = 11,92.C _{eq} + 25,84		logS = 0,88.logC _{eq} + 1,30		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich.

Tabela A.12 – Parâmetros de sorção e coeficientes de determinação para o solo transportado R, com intervalo de 50 a 300 mg.L⁻¹.

M (g)	S (µg.g ⁻¹)	Linear		Freundlich		
		R ²	K _d	R ²	K _f	N
14,99	251,02	0,73	2,82	0,73	165,96	0,23
15,01	260,58					
15,00	344,65					
15,01	399,73					
15,02	454,04					
Equação		S = 2,82.C _{eq} + 259,84		logS = 0,23.logC _{eq} + 2,22		
20,00	184,55	0,98	3,38	0,98	41,69	0,50
20,03	231,15					
20,04	246,36					
20,00	306,25					
20,02	409,29					
Equação		S = 3,38.C _{eq} + 132,13		logS = 0,51.logC _{eq} + 1,62		

M - massa de solo; S - quantidade de chumbo adsorvido; R - coeficiente de correlação;
 K_d - coeficiente de distribuição do modelo Linear; K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich;
 N - coeficiente exponencial de Freundlich; * Valor desconsiderado.

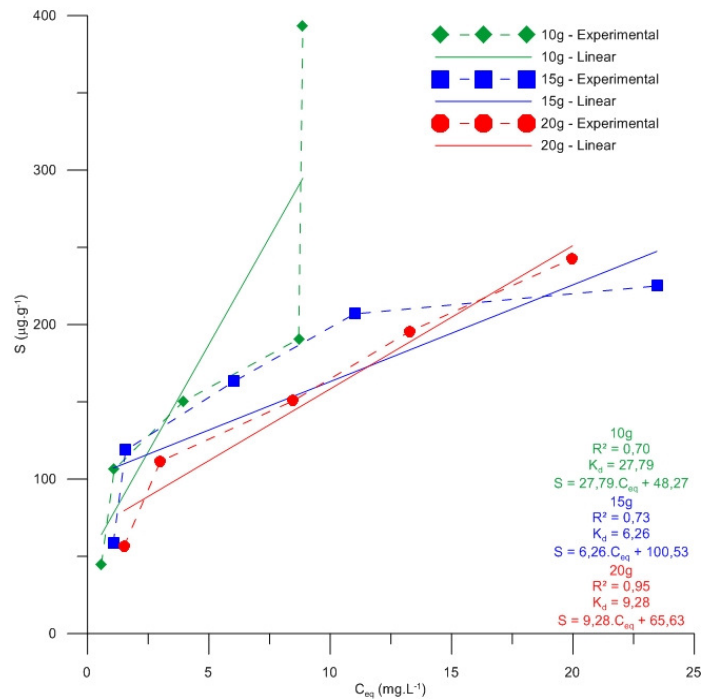


Figura A.19 – Isotherma de sorção do material transportado T1 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

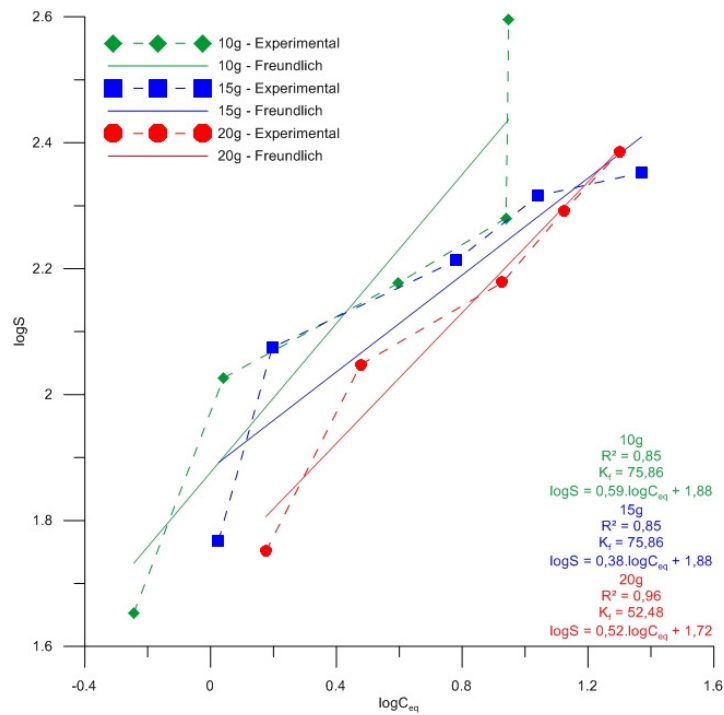


Figura A.20 – Isotherma de sorção do material transportado T1 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

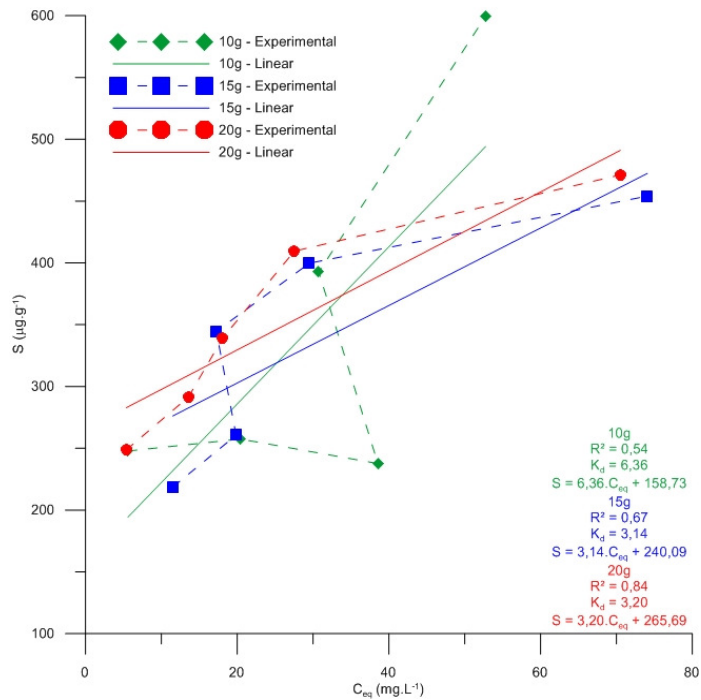


Figura A.21 – Isotherma de sorção do material transportado T1 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

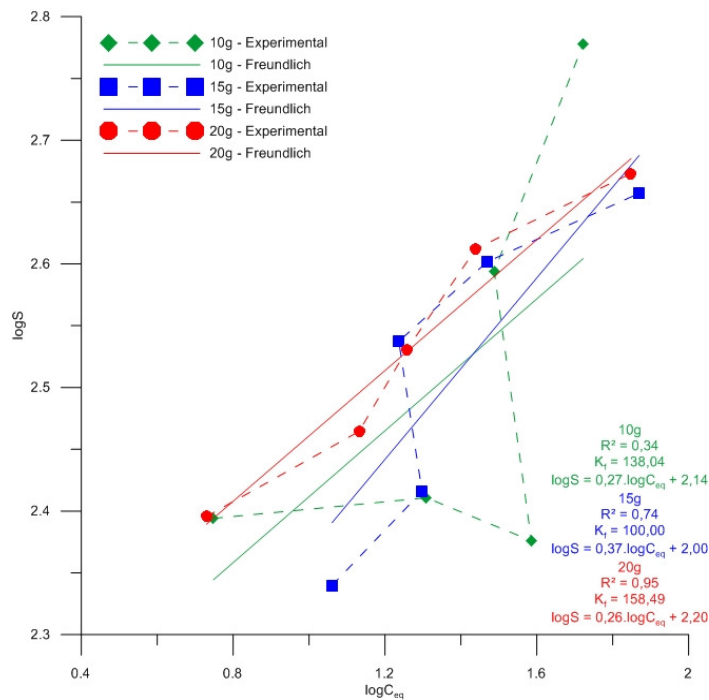


Figura A.22 – Isotherma de sorção do material transportado T1 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

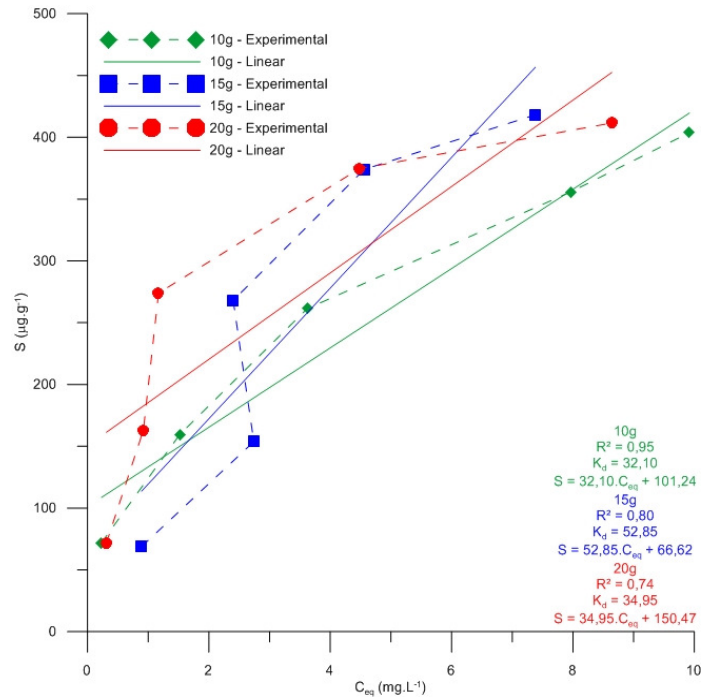


Figura A.23 – Isotherma de sorção do material transportado T2 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

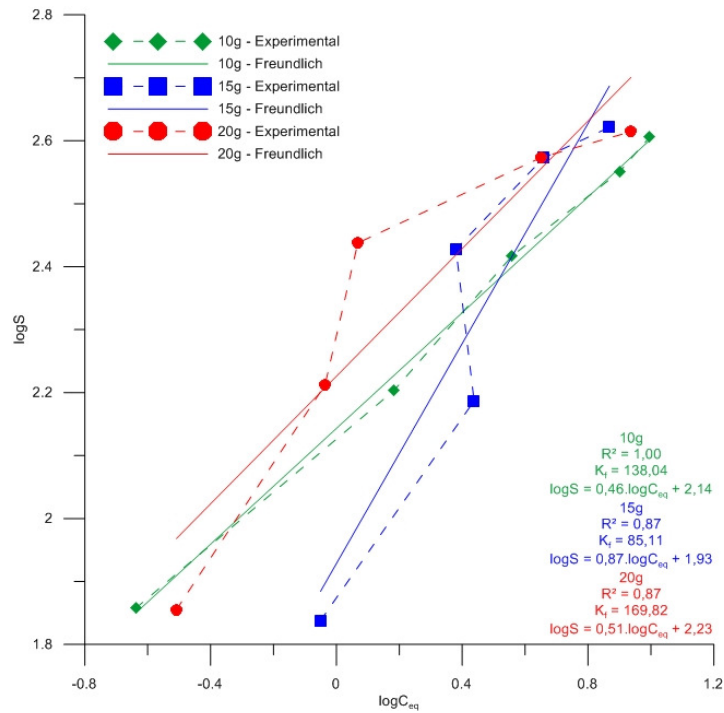


Figura A.24 – Isotherma de sorção do material transportado T2 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

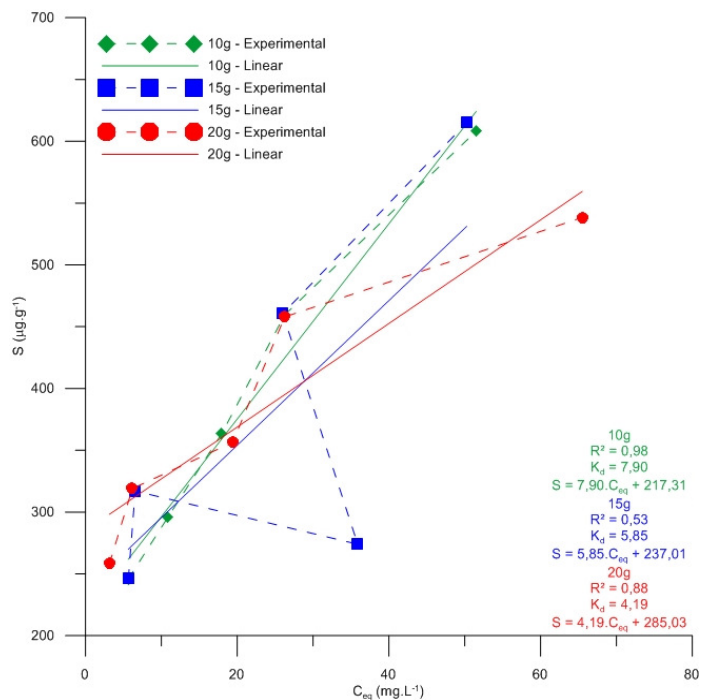


Figura A.25 – Isotherma de sorção do material transportado T2 segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

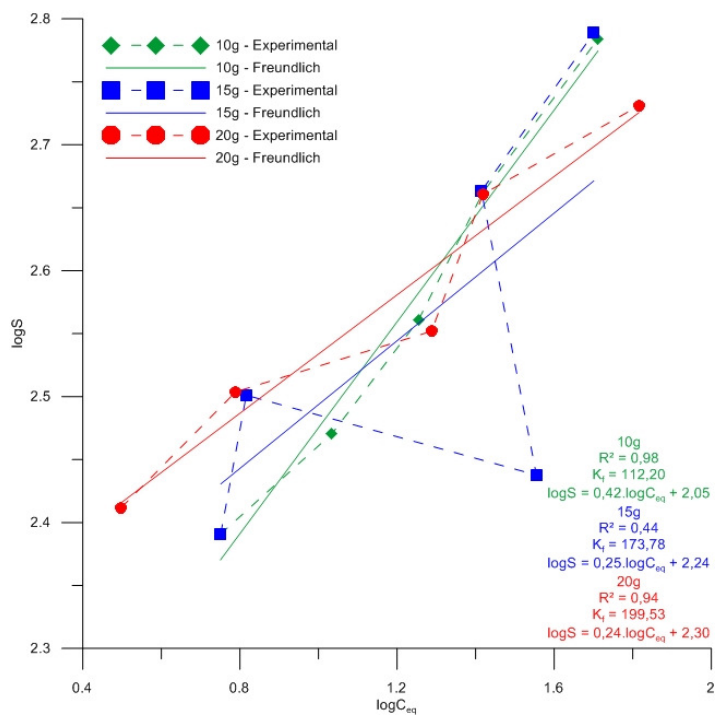


Figura A.26 – Isotherma de sorção do material transportado T2 linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

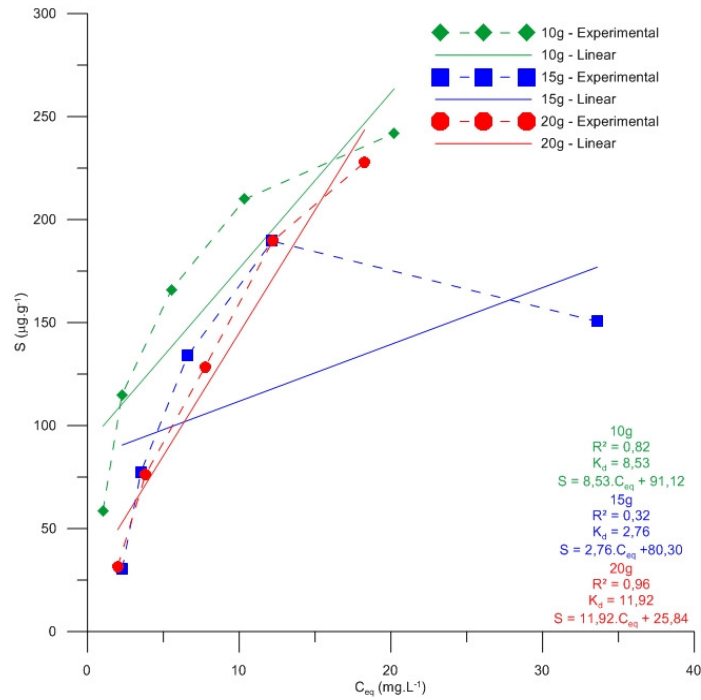


Figura A.27 – Isotherma de sorção do material transportado R segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

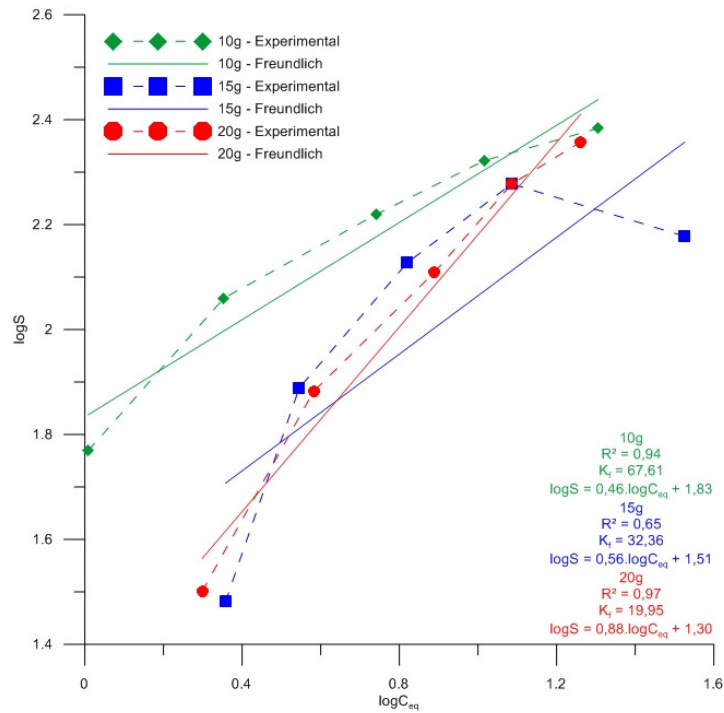


Figura A.28 – Isotherma de sorção do material transportado R linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 20 a 100 mg.L⁻¹.

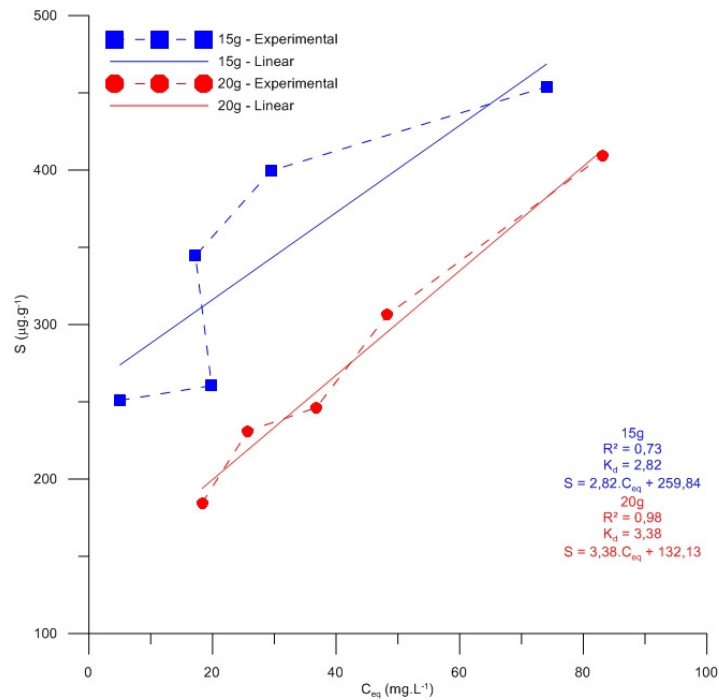


Figura A.29 – Isotherma de sorção do material transportado R segundo o modelo Linear para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.

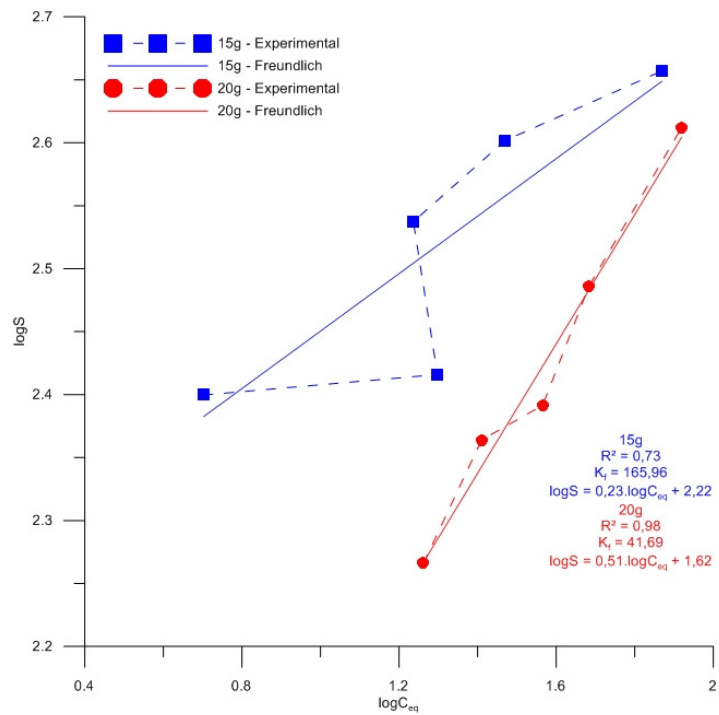


Figura A.30 – Isotherma de sorção do material transportado R linearizada segundo o modelo de Freundlich para o intervalo de concentrações iniciais de 50 a 300 mg.L⁻¹.