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

**ESTUDO DE MISTURAS DE SOLO RESIDUAL DE ELDORADO
PAULISTA (SP) COM TURFA VISANDO RETENÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Jéssica Pelinsom Marques

São Carlos
2018

JÉSSICA PELINSOM MARQUES

ESTUDO DE MISTURAS DE SOLO RESIDUAL DE ELDORADO
PAULISTA (SP) COM TURFA VISANDO RETENÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na Escola de Engenharia de São Carlos)

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.

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

São Carlos

2018

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P298e Pelinsom Marques, Jéssica
Estudo de Misturas de Solo Residual do Município de Eldorado Paulista (SP) com Turfa Visando Retenção de Metais Potencialmente Tóxicos / Jéssica Pelinsom Marques; orientadora Profª Drª Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Geotecnia -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Barreiras Selantes. 2. Caracterização Geológica e Geotécnica. 3. Chumbo. 4. Cádmio. 5. Adsorção. 6. Ensaio de Equilíbrio em Lote. 7. Resíduos de Mineração. 8. Vale do Ribeira. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FORAM UTILIZADAS AS DIRETRIZES PARA APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÕES E
TESES DA USP – 3ª EDIÇÃO REVISADA, AMPLIADA E MODIFICADA DE 2016 – PARTE I:
ABNT (2016).

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **JÉSSICA PELINSOM MARQUES**.

Título da dissertação: "Estudo de misturas de solo residual de Eldorado Paulista (SP) com turfa visando retenção de metais potencialmente tóxicos".

Data da defesa: 24/09/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**
(Universidade de Aveiro/Portugal)

Aprovado

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

Aprovado

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Associado **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho aos meus pais, Neuza e Sebastião, e à memória de minha avó Iracema.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues pela excepcional orientação, e pelo incentivo, paciência e amizade.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa nos primeiros meses do mestrado (Processo 131224/2016-6), e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela Bolsa de Mestrado (Processo 2016/17894-2), pela Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior (2017/15024-3), e também pelos auxílios à pesquisa (Processos 2014/07180-7 e 2014/02162-0, sendo que este último financiou a compra de equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com chama, muito utilizado neste trabalho).

Ao Luiz Augusto Artimonte Vaz e a empresa Axihum Fertilizantes pelo fornecimento da turfa.

A todos os profissionais do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), sempre dispostos a ajudar. Um agradecimento especial ao técnico José Luis e ao Prof. Dr. Orencio Monje Vilar pela ajuda com os ensaios de compactação e de compressão triaxial. Aos profissionais do Laboratório de Caracterização Físico-Química da Embrapa Instrumentação; da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI- IQSC - USP); e do Laboratório de Solos do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz (ESALQ - USP).

Também agradeço aos profissionais dos laboratórios de Geoquímica e de Raios-X do Departamento de Geociências, e do Departamento de Cerâmica e Engenharia de Materiais, ambos da Universidade de Aveiro (UA), Portugal. Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva e a Dr^a. Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, da UA, pela disponibilidade e paciência.

A Prof^a. Dr^a Eny Maria Vieira e ao Prof. Dr. Osni José Pejon, pela contribuição na banca de qualificação.

Agradeço também a todos os meus colegas de pós-graduação do Departamento de Geotecnia da EESC - USP, em especial a Jacqueline, Isabela, Mariana, Lígia e Raul. E também a minha família de São Carlos, Aline, Laura, Jacqueline, Raul e Allan. Obrigada pela amizade e pelos momentos de apoio. Ao meu namorado Vinícius pelo incentivo, paciência, e por me proporcionar momentos maravilhosos. Agradeço aos meus pais, Neuza e Sebastião, e as minhas irmãs Gabriela e Juliana, pelo amor e apoio em todos os aspectos. E a Deus por me proporcionar viver tudo isso.

RESUMO

MARQUES, J. P. **Estudo de misturas de solo residual de Eldorado Paulista (SP) com turfa visando retenção de metais potencialmente tóxicos.** 2018. 267 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2018.

Na região do Vale do Ribeira, os resíduos provenientes do beneficiamento e fundição do minério de chumbo (Pb) foram lançados por décadas no rio Ribeira de Iguape ou depositados diretamente na superfície do solo, sem qualquer proteção, constituindo fontes de contaminação do solo e das águas por metais potencialmente tóxicos. O uso do solo local na construção de barreira selante para impermeabilização e retenção dos contaminantes representa uma alternativa para o controle desse tipo de contaminação. Por isso é importante estudar os solos da região, sua capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos, e alternativas de baixo custo para melhorar suas propriedades físicas e químicas. A adição de matéria orgânica é um caminho para aumentar a retenção de cátions. Assim, a presente pesquisa visou verificar se um solo residual proveniente de Eldorado Paulista, no Vale do Ribeira, apresenta características favoráveis para o emprego como barreira selante na disposição de resíduos de mineração desta região; bem como analisar a melhoria da sua capacidade de adsorção de Pb e cádmio (Cd), quando misturado com turfa, um material orgânico com elevada capacidade de retenção de metais e de baixo custo, em proporções de 10 e 20% (m/m). Foram realizados ensaios de caracterização para determinação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo. Para avaliação da capacidade de adsorção de Pb e Cd pelo solo e pelas misturas solo-turfa, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote. O solo estudado é um solo residual argiloso, cuja fração argilosa é predominantemente composta por caulinita. Ele apresenta alguns pontos favoráveis para que seja utilizado como barreira selante na retenção de cátions metálicos, como granulometria predominantemente fina (54,5% de argila), índice de plasticidade adequado (25,1%), meio oxidante ($E_h = +333$ mV), predomínio de cargas negativas na superfície dos colóides ($\Delta pH = -0,9$ e $PESN = 3,6$) e baixa condutividade hidráulica quando compactado (na ordem de 10^{-9} m/s). Por outro lado, algumas características são menos interessantes para a retenção de metais, como baixa capacidade de troca catiônica (41,4 mmol/dm³), baixo teor de matéria orgânica (9 g/kg) e pH ácido (4,6). A adição de turfa em proporções de 10 e 20% (m/m) ao solo aumentou o teor de matéria orgânica em 4,3 vezes e 6,4 vezes, respectivamente. A CTC também aumentou, variando de 41,4 mmol/dm³ para o solo a 101,7 mmol/dm³ para a mistura com 10% de turfa, e ainda a 143,1 mmol/dm³ para a mistura com 20% de turfa. Não foram observadas mudanças de pH. Observou-se também a melhoria da capacidade de adsorção de Pb e Cd. O solo residual natural apresentou eficiência de remoção de Pb de 54% a 100% para concentrações iniciais de 22 a 232 mg/L deste metal. A mistura com maior teor de turfa (20%) removeu 95,3% a 100% do Pb para concentrações iniciais de 31 a 267 mg/L. O coeficiente de distribuição K_d aumentou de 4,57 cm³/g (para o solo natural) até 58,57 cm³/g (para a mistura com 20% de turfa). O K_f aumentou de 75,75 a 508,86 cm³/g e o K_L aumentou de 0,0276 a 0,4118 cm³/g, devido a adição de turfa em 20%. Em relação ao Cd, o solo natural apresentou eficiência de remoção de 30,5 a 72,1% para concentrações iniciais de 17 a 170 mg/L. A mistura com 20% de turfa aumentou a eficiência de 54,9 a 88,9% para concentrações iniciais de 20 a 150 mg/L de Cd. O coeficiente K_d foi de 1,56 cm³/g para o solo natural a 6,42 cm³/g para a mistura com maior proporção de turfa. O K_f foi de 30,06 a 63,88 cm³/g, e o K_L foi de 0,0301 a 0,0483 cm³/g. Concluiu-se que a adição de turfa ao solo nas proporções de 10 e 20% contribuiu para a melhoria das propriedades associadas a retenção de cátions metálicos e favoreceu a melhor adsorção de Pb e Cd.

Palavras-chave: Barreiras Selantes, Caracterização Geológica e Geotécnica, Chumbo, Cádmio, Adsorção, Ensaio de Equilíbrio em Lote, Resíduos de Mineração, Vale do Ribeira.

ABSTRACT

MARQUES, J. P. **Assessment of mixtures of residual soil from Eldorado Paulista (SP) with peat for retention of potentially toxic metals.** 2018. 267 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

In the Ribeira Valley region, in Brazil, mining waste originated from lead ore beneficiation and smelting was launched for decades in the Ribeira de Iguape river or deposited directly on the soil surface near this river, without any protection. This created sources of soil and water contamination by potentially toxic metals. The use of local soil for construction of sealant barriers aiming to waterproof and retain the contaminants represents an alternative to control this type of contamination. It is important to study the region soils, their capacity of retention of potentially toxic metals, and low cost alternatives to improve their physical and chemical properties. The addition of organic matter to the soil is an alternative to increase cation retention. Therefore, the purpose of this research was to verify if a residual soil collected in the Eldorado Paulista municipality, in the Ribeira Valley, presents suitable characteristics to be used as a sealant barrier for mining waste disposal; and to assess the improvement of its adsorption capacity of lead and cadmium, when mixed with peat (an organic material with high metal retention capacity, and low cost), in proportions of 10 and 20% (w/w). Characterization tests were carried out to determine the physical, chemical and mineralogical properties of the soil. For the evaluation of the adsorption capacity of lead and cadmium by the soil and soil-peat mixtures, batch equilibrium tests were performed. The studied soil is a clayey residual soil. Its clayey fraction is predominantly composed of kaolinite. It presents some favorable characteristics to be used as a sealant barrier for retention of metallic cations, such as: predominance of fines (54.5% clay), suitable plasticity index (25.1%), oxidizing medium ($E_h = +333$ mV), predominance of negative charges on the surface of the colloidal particles ($\Delta pH = -0.9$ and $PZSE = 3.6$) and low hydraulic conductivity when compacted, which reached the order of 10^{-9} m/s. However, some soil properties are less suitable for metal retention, such as low cation exchange capacity ($41.4 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$), low organic matter content (9 g/kg) and low pH (4.6). The addition of peat to the soil in proportions of 10 and 20% (w/w) increased the organic matter content by 4.3 times and 6.4 times, respectively. CTC also increased. It ranged from $41.4 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$ (natural soil) to $107.7 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$ (mixture with 10% peat) and to $143.1 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$ (mixture with 20% of peat). No changes in pH were observed. It was also noticed the improvement of the adsorption capacity of lead and cadmium. The lead removal efficiency of the natural residual soil was from 54% to 100% at initial concentrations from 22 to 232 mg/L of this metal. The mixture with higher peat content (20%) removed 95.3% to 100% of the lead at initial concentrations from 31 to 267 mg/L. The distribution coefficient K_d increased from $4.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ (for the natural soil) to $58.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ (for the mixture with 20% of peat). The K_f increased from 75.75 to $508.86 \text{ cm}^3/\text{g}$ and the K_L increased from 0.0276 to $0.4118 \text{ cm}^3/\text{g}$, due to the addition of peat in 20%. With regard to cadmium, the natural soil removed 30.5 to 72.1% of this metal for initial concentrations of 17 to 170 mg/L. The mixture with 20% of peat increased the Cd removal efficiency to 54.9 to 88.9% at initial concentrations from 20 to 150 mg/L. K_d was $1.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the natural soil and increased to $6.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ for the mixture with the highest content of peat. K_f increased from 30.06 to $63.88 \text{ cm}^3/\text{g}$, and the K_L increased from 0.0301 to $0.0483 \text{ cm}^3/\text{g}$. It was concluded that the addition of peat to the soil in proportions of 10 and 20% caused improvement of properties related with metallic cation retention and favored Pb and Cd adsorption.

Key-words: Sealant Barriers, Geological and Geotechnical Characterization, Lead, Cadmium, Adsorption, Batch Equilibrium Test, Mine Waste, Ribeira Valley.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Funcionamento de uma barreira selante. a) Pluma de contaminação em um aquífero com fluxo intergranular, causada pela disposição inadequada do resíduo sólido. b) Contenção do contaminante através da implantação da barreira selante e do sistema de cobertura para o resíduo.	43
Figura 2: Arranjo estrutural de argilominerais lamelares: folhas tetraédricas e octaédricas. .	50
Figura 3: Representação esquemática de adsorção e as fases envolvidas: adsorvito, adsorvato e adsorvente.	54
Figura 4: Variação da carga líquida de alguns coloides encontrados nos solos em função do pH.	57
Figura 5: Representação esquemática do ensaio de equilíbrio em lote.....	61
Figura 6: Classificação de isotermas (classe e subgrupo) comumente encontradas em estudos de solo, conforme proposto por Giles, Smith e Huitson (1974).....	64
Figura 7: Origem, principais fatores determinantes e potenciais efeitos da MOS.	71
Figura 8: Principais setores fluviais portadores de turfa no estado de São Paulo.	75
Figura 9: Localização do Vale do Ribeira, com destaque para o município de Eldorado Paulista.	83
Figura 10: Recorte do mapa geológico da Folha Eldorado Paulista, da CPRM (2013), com detalhe para a região do município de Eldorado Paulista.....	85
Figura 11: Mapa pedológico do Vale do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.	89
Figura 12: Bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu, com destaque para a região da sub-bacia do Ribeira da Onça (município de Cravinhos), local da turfeira.....	90
Figura 13: Mapa pedológico da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu.	92
Figura 14: Solo residual estudado na presente pesquisa.	95
Figura 15: Amostra de turfa fornecida pela empresa Axihum Fertilizantes, passada em peneira de abertura de 2 mm.	96
Figura 16: Preparação da Mistura 2: a) Pesagem da massa adequada de turfa para a mistura; b) Solo e turfa no recipiente plástico; c) Mistura manual dos materiais no recipiente plástico; d) Pilha alongada do procedimento de quarteamento da mistura.	97
Figura 17: Preparação das lâminas para análise em DRX. a) Suspensões preparadas com solo, água destilada e hexametáfosfato de sódio; b) Equipamento de ultrassom utilizado; c) Lâminas com a suspensão secando ao ar.....	107
Figura 18: Preparação dos corpos de prova para ensaio de compressão triaxial. a) armazenamento da amostra de solo que teve seu teor de umidade ajustado e foi homogeneizada; b) compactador; c) os três corpos de prova compactados devidamente protegidos prontos para serem utilizados no ensaio.	110
Figura 19: Montagem dos corpos de prova nas câmaras para o ensaio de compressão triaxial. a) a d) Etapas da colocação do CP na base da câmara e sua impermeabilização com graxa de silicone, camisinha e membranas de látex; e) Colocação do dispositivo da câmara no topo do CP; f) Três corpos de prova prontos para as câmaras serem parafusadas; g) Câmaras prontas para serem colocadas no equipamento.	111
Figura 20: Aparato usado na determinação da condutividade hidráulica em câmara triaxial	112

Figura 21: Determinação do tempo dispendido até 100% do adensamento (t_{100}) a partir do gráfico de deformação volumétrica em função da raiz quadrada do tempo.....	114
Figura 22: Lista de amostras do ensaio de equilíbrio de adsorção em lote com o solo.	118
Figura 23: Solo residual antes e depois do procedimento de destorroamento em almofariz.	119
Figura 24: Amostras de solo no ensaio de equilíbrio em lote na razão solo/solução 1/50. a) Pesagem da 1 g de amostra nos tubos Falcon, b) Fase de agitação.	120
Figura 25: Curvas granulométricas do solo estudado, obtidas a partir do ensaio de granulometria conjunta (realizado em duplicata, de acordo com a NBR7181/2016).	123
Figura 26: Gráfico do teor de umidade em função do número de golpes no aparelho de Casagrande, para determinação do limite de liquidez do solo residual.....	124
Figura 27: Gráfico da titulação potenciométrica (para determinação do PESN), exibindo a relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pelo solo, com diferentes forças iônicas.	128
Figura 28: MEV com a morfologia das partículas do solo e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).....	131
Figura 29: Imagem mostrando detalhe de partícula do solo e espectro EDS obtido no ponto 1 do grão mineral.....	132
Figura 30: Difrátograma de raios-X da fração total do solo (agregados não orientados).	133
Figura 31: Difrátograma de raios-X da fração do solo passante na peneira de 400# (agregados não orientados).	134
Figura 32: Difrátogramas de raios-X do solo (amostra total e a amostra passante na peneira de 400#), obtidos a partir da análise de lâminas: a) Natural, b) Tratada com etilenoglicol e c) Aquecida a 500°C.....	135
Figura 33: Análise Térmica simultânea do solo residual.	136
Figura 34: Espectro do solo residual obtido em espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR).	137
Figura 35: Espectros em Infravermelho para diferentes argilominerais.	138
Figura 36: Modelo de espectro de FTIR em frequência média para a caulinita, retirado do banco de espectros do Instituto de Química da Universidade de Tartu, Estonia.	138
Figura 37: Curva de compactação do solo estudado e curvas de saturação. Os pontos experimentais estão aproximados por uma função polinomial de segundo grau.	139
Figura 38: Fase de adensamento, deformação volumétrica em função da raiz quadrada do tempo em minutos.	142
Figura 39: Fase de cisalhamento: variação da pressão neutra em função da deformação axial.	143
Figura 40: Fase de cisalhamento: relação entre tensão axial efetiva e tensão de confinamento efetiva em função da deformação axial.	143
Figura 41: Envoltórias de resistência para tensões totais e efetivas no sistema $s \times t$	144
Figura 42: Envoltórias de resistência de Mohr-Coulomb para tensões totais e efetivas.	145
Figura 43: Fotos em MEV, obtidas da face rompida de corpos de prova provenientes do ensaio triaxial.....	146
Figura 44: Gráfico da titulação potenciométrica, exibindo a relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pela Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa), com diferentes forças iônicas.	149

Figura 45: MEV com a morfologia das partículas da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).	151
Figura 46: Espectro da Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) obtido em Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier.	153
Figura 47: Gráfico da titulação potenciométrica (para determinação do PESN), exibindo relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pela Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), com diferentes forças iônicas.	155
Figura 48: MEV com a morfologia das partículas da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).	157
Figura 49: Espectro da Mistura 2 (20% de turfa, 80% de solo) obtido em Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier.	159
Figura 50: Teor de matéria orgânica para os diferentes materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).	161
Figura 51: Capacidade de troca cationica para os diferentes materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% solo, 10% turfa) e Mistura2 (80% solo, 20% turfa).	162
Figura 52: Condutividade elétrica dos materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) e Mistura 2 (20% de turfa, 80% de solo).	163
Figura 53: Variação do pH nas amostras de solo durante teste preliminar com diferentes razões solo/solução para adsorção de Pb.	165
Figura 54: Variação da condutividade elétrica das amostras de solo durante teste preliminar com diferentes razões solo/solução para adsorção de Pb.	165
Figura 55: Capacidade de adsorção de Pb pelo solo em diferentes razões solo/solução (com 50 mL e 100 mL de solução).	166
Figura 56: Resultados dos testes preliminares com diferentes razões turfa/solução realizados por Lima (2017).	167
Figura 57: Variação do pH nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	169
Figura 58: Variação da condutividade elétrica nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	170
Figura 59: Capacidade de adsorção de Pb pelo solo – Ensaio de equilíbrio em lote com razões solo/solução 1/50 e 1/5.	172
Figura 60: Gráficos de linearização utilizados no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Pb na razão solo/solução 1/50.	174
Figura 61: Isotermas de adsorção de Pb pelo solo residual (Razão solo/solução 1/50).	174
Figura 62: Gráficos de linearização utilizados no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Pb na razão solo/solução 1/5.	175
Figura 63: Isotermas de adsorção de Pb pelo solo residual (Razão solo/solução 1/5).	176
Figura 64: Variação do pH nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	181

Figura 65: Variação da condutividade elétrica nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.....	181
Figura 66: Capacidade de adsorção de Cd pelo solo – Ensaio de equilíbrio em lote com razões solo/solução 1/50 e 1/5.	183
Figura 67: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Cd na razão solo/solução 1/50.	185
Figura 68: Isotermas de adsorção de Cd pelo solo (Razão solo/solução 1/50).	185
Figura 69: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Cd na razão solo/solução 1/5.	186
Figura 70: Isotermas de adsorção de Cd pelo solo (Razão solo/solução 1/5).	187
Figura 71: Eficiência de remoção de Pb e de Cd pelo solo residual estudado.	194
Figura 72: Variação do pH nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	195
Figura 73: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	196
Figura 74: Capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.	197
Figura 75: Gráficos de linearização utilizadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) no ensaio de adsorção com Pb na razão solo:solução 1/50.	199
Figura 76: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) para a razão solo/solução 1/50.	200
Figura 77: Gráficos de linearização utilizadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) no ensaio de adsorção com Pb na razão solo:solução 1/5.	201
Figura 78: Isotermas de Adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	201
Figura 79: Variação do pH nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.....	203
Figura 80: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.....	204
Figura 81: Capacidade de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas Razões solo/solução 1/50 e 1/5.....	205
Figura 82: Gráficos com as linearizações utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/50.	207
Figura 83: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/50.	208

Figura 84: Gráficos com as linearizações utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), na razão solo/solução 1/5.	209
Figura 85: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	209
Figura 86: Eficiência de remoção de Pb e Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa).	214
Figura 87: Variação do pH nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	215
Figura 88: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	216
Figura 89: Capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razões solo/solução 1/50 e 1/5.	217
Figura 90: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção do Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50.	219
Figura 91: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50.	220
Figura 92: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção do Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	221
Figura 93: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	221
Figura 94: Variação do pH nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	223
Figura 95: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.	224
Figura 96: Capacidade de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razões solo/solução 1/50 e 1/5.	225
Figura 97: Gráficos com as linearizações utilizadas para cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir de adsorção do Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razão solo/solução 1/50.	227
Figura 98: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50.	228
Figura 99: Gráficos com as linearizações utilizadas para cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	229
Figura 100: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.	229
Figura 101: Eficiência de remoção de Pb e de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.	233
Figura 102: Adsorção de Pb pelo solo residual, pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) com razões solo/solução 1/50 e 1/5.	235

Figura 103: Adsorção de Cd pelos materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), com razões solo/solução 1/50 e 1/5.
.....237

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de íons H^+ ou OH^- por massa de solo em cada suspensão preparada na titulação potenciométrica para determinação do PESN	103
Tabela 2: Constantes de calibração para as variáveis medidas no equipamento de compressão triaxial.....	109
Tabela 3: Estágios finais de saturação dos corpos de prova no ensaio de compressão triaxial. O corpo de prova é considerado saturado quando o parâmetro B se aproxima de 100%.	112
Tabela 4: Alternativas de razão solo/solução e massas de solo testadas para o ensaio de equilíbrio de adsorção em lote.....	117
Tabela 5: Porcentagem de ocorrência média (m/m) das frações granulométricas do solo e desvio padrão, obtidas em análise granulométrica conjunta de acordo com a NBR7181/2016, realizada em duplicata.	123
Tabela 6: Resultados do limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade e atividade da argila do solo residual.	124
Tabela 7: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica do solo obtidos conforme metodologia descrita por Raij et al. (2001).	125
Tabela 8: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros do solo.	126
Tabela 9: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos do solo.	127
Tabela 10: Teores de matéria orgânica e carbono orgânico do solo obtidos a partir de duas metodologias.....	129
Tabela 11: Teores de C, H e N no solo, obtidos através da análise elementar.	130
Tabela 12: Teores de alguns elementos no solo, em porcentagem de óxidos, obtidos por análise em FRX.	133
Tabela 13: Características do corpo de prova do solo compactado em que foi determinada a condutividade hidráulica.....	141
Tabela 14: Resultados da determinação da condutividade hidráulica do solo compactado em célula triaxial.	141
Tabela 15: Características iniciais dos corpos de prova de solo compactado para o ensaio de compressão triaxial.....	142
Tabela 16: Parâmetros de resistência do solo residual estudado.	144
Tabela 17: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica da Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) obtidos conforme metodologia descrita por Raij et al. (2001).	147
Tabela 18: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros da Mistura 1.	148
Tabela 19: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa).....	148
Tabela 20: Teores de MO e CO da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) obtidos a partir de duas metodologias.....	149
Tabela 21: Teores de C, H e N na Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa), obtidos através da análise elementar.	150

Tabela 22: Teores de alguns elementos na Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) em porcentagem de óxidos, obtidos a partir de análise em FRX.	152
Tabela 23: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) obtidos pela metodologia descrita por Raij et al. (2001).	153
Tabela 24: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros da Mistura 2.	154
Tabela 25: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa).	155
Tabela 26: Teores de matéria orgânica e carbono orgânico da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) obtidos a partir de duas metodologias.	156
Tabela 27: Teores de C, H e N na Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), obtidos através da análise elementar.	156
Tabela 28: Teores de alguns elementos na Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), em porcentagem de óxidos, obtidos pela análise em FRX.	158
Tabela 29: Comparação entre os parâmetros obtidos para o solo natural, a Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e a Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).	160
Tabela 30: Parâmetros das isotermas de adsorção para o solo com Pb.	177
Tabela 31: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb de solos do Vale do Ribeira.	179
Tabela 32: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pelo solo.	187
Tabela 33: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd de solos da região do Vale do Ribeira.	190
Tabela 34: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.	202
Tabela 35: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.	210
Tabela 36: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) nas razões sol/solução 1/50 e 1/5.	222
Tabela 37: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).	230
Tabela 38: Parâmetros da isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Pb pelos materiais analisados: Solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), na razão solo/solução 1/5.	236
Tabela 39: Parâmetros da isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Cd, para os materiais estudados: Solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), na razão solo/solução 1/5.	239
Tabela 40: Matriz de correlação de Pearson com variáveis da caracterização e da adsorção de Pb dos materiais analisados (solo e misturas solo-turfa).	242
Tabela 41: Matriz de correlação de Pearson com variáveis da caracterização e da adsorção de Cd dos materiais analisados (solo e misturas solo-turfa).	243

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Valores orientadores de alguns contaminantes inorgânicos para o solo e para a água subterrânea, conforme a Resolução CONAMA n°. 420 e CETESB (2014).	40
Quadro 2: Principais recomendações de diferentes autores a respeito de propriedades do solo a ser usado na construção de barreiras selantes de solo compactado.	45
Quadro 3: Intervalos comuns de CTC para diferentes argilominerais.....	52
Quadro 4: Trabalhos com misturas de solo e turfa para diferentes finalidades.	79
Quadro 5: Características da turfa utilizada para as misturas com o solo residual.	93
Quadro 6: Síntese dos ensaios realizados para cada material estudado.	98
Quadro 7: Intervalos de índice de plasticidade de solos definidos por Atterberg.	125
Quadro 8: CTC de alguns colóides do solo sob condições tropicais.	126
Quadro 9: Razões solo/solução utilizadas em ensaios de equilíbrio em lote no estudo de adsorção de metais em solo.	168

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
Eh	Potencial de oxidação-redução
$Vol_{solução}$	Volume de solução utilizado no ensaio de equilíbrio em lote
C_0	Concentração inicial de metal na solução
C_e	Concentração final de contaminante na solução de equilíbrio
M_{solo}	Massa de solo
S	Massa de contaminante adsorvido por unidade de massa de solo
K_d	Coefficiente de distribuição da isoterma Linear
K_f	Coefficiente de distribuição da isoterma de Freundlich
N	Constante da isoterma de Freundlich relacionada com heterogeneidade de sítios de ligação
i e j	Contadores de íons competidores no modelo de isoterma de Freundlich para soluções binárias
m e n	Afinidades dos íons pela superfície adsorvente nos modelos para soluções binárias
S_{max}	Quantidade máxima de soluto adsorvido
K_L	Constante de energia de ligação para a isoterma de Langmuir
C/N	Relação Carbono (C) / Nitrogênio (N)
v	Velocidade terminal da partícula do solo
μ	Viscosidade dinâmica do fluido
d	Diâmetro equivalente da partícula do solo
g	Aceleração da gravidade
ρ_s	Massa específica dos sólidos
ρ_f	Massa específica do fluido
P/P_0	Pressão relativa
ρ_{dmax}	Massa específica seca máxima
w_{otimo}	Teor de umidade ótimo
D	Diâmetro do cilindro de compactação
l	Altura do cilindro de compactação
V_c	Volume do cilindro de compactação
M_s	Massa de solo seco
w	Teor de umidade
B	Parâmetro de saturação
u	Pressão neutra
σ_3	Tensão confinante
p_1	Pressão aplicada na base

p_2	Pressão aplicada no topo
q	Vazão
V	Volume
A	Área transversal do corpo de prova
Δh	Diferença de pressão entre base e topo do corpo de prova
k	Condutividade hidráulica
T	Temperatura
v_{max}	Velocidade máxima de cisalhamento
ε_f	Deformação do corpo de prova na ruptura
L	Altura inicial do corpo de prova no ensaio de compressão triaxial
tf	Tempo necessário até que ocorra ruptura
t_{100}	Tempo necessário para que ocorra 100% do adensamento $t \times s$
σ_1	Tensão desviatória
a e α	Parâmetros de resistência do sistema $s \times t$
c e c'	Coesão e Coesão efetiva
φ e φ'	Ângulo de atrito e Ângulo de atrito efetivo
MH	<i>Elastic silt</i> (Silte elástico)
Ct	Caulinita
Qz	Quartzo
$w_{moldagem}$	Teor de umidade de moldagem
S_r	Grau de saturação
ρ_d	Massa específica seca
e	Índice de vazios
η	Porosidade
CL	<i>Clay of low plasticity</i> (Argila de baixa plasticidade)
R^2	Coeficiente de determinação
R_{poros}	Raio médio dos poros
V_{poros}	Volume de poros da amostra
r	Coeficiente de correlação de Pearson
$\%_{ads}$	Porcentagem mínima de metal adsorvido

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Atividade da fração argila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais)
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Metodologia desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais
CBH	Comitê de Bacia Hidrográfica
CCL	<i>Compacted Clay Liner</i> (Barreira de argila compactada)
CE	Condutividade Elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de prova
CT	Carbono Total
CTA	Capacidade de Troca de Ânions
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CU	<i>Consolidated Undrained</i> (Ensaio de compressão triaxial consolidado não drenado)
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, com acessório para medida da Refletância Difusa)
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	<i>Energy dispersive system</i> (Sistema de energia dispersivo)
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura)
FRX	Fluorescência de raios-X

FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Grau de compactação
GCL	<i>Geosynthetic clay liner</i> (Barreira de geossintético argiloso)
HU	Humina
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer)
IP	Índice de plasticidade
IPS	<i>International Peat Society</i> (Sociedade Internacional de Turfa)
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
M1	Mistura 1
M2	Mistura 2
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i> (Instituto de Tecnologia de Massachussets)
MME	Ministério de Minas e Energia
MOS	Matéria Orgânica do Solo
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
PESN	Ponto de Efeito Salino Nulo
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
RSS	Razão solo/solução
SE	Superfície Específica
SH	Substância Húmica
SMP	Solução tampão com nome baseado nas iniciais dos autores Shoemaker-McLean-Pratt
SSRH	Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos do Estado de São Paulo
SUCS	Sistema Unificado de Classificação dos Solos
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
USBS	United States Bureau of Standars (Departamentos de Padrões dos Estados Unidos)
USP	Universidade de São Paulo
WEC	World Energy Council (Conselho Mundial de Energia)

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	31
2 OBJETIVOS.....	34
2.1 Objetivos específicos	34
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1 Mineração no Vale do Ribeira	35
3.2 Metais Potencialmente Tóxicos	38
3.2.1 Cádmio (Cd).....	40
3.2.2 Chumbo (Pb)	41
3.3 Barreiras Selantes	42
3.4 Argilominerais	48
3.5 Adsorção	54
3.5.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote e Isotermas de Adsorção	60
3.6 Matéria Orgânica do Solo	68
3.6.1. Substâncias Húmicas.....	71
3.7 Turfa.....	73
3.7.1. Misturas de Solo com Turfa.....	77
4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	82
4.1 Vale do Ribeira – Solo Residual.....	82
4.2 Bacia Hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu – Turfa.....	90
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
5.1. Materiais Empregados na Pesquisa.....	95
5.1.1 Solo Residual.....	95
5.1.2 Turfa.....	95
5.1.3 Misturas.....	96
5.2 Ensaio Laboratoriais.....	97
5.2.1 Análise Granulométrica.....	99
5.2.2 Determinação dos Limites de Consistência	99
5.2.3 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	100
5.2.4 Determinação da Área Superficial, Volume e Tamanho dos Poros	100
5.2.5 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos	101
5.2.6 Determinação do Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN).....	101

5.2.7 Teor de Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico (CO).....	103
5.2.8 Análise Elementar: Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N)	104
5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS).....	104
5.2.10 Fluorescência de Raios-X.....	105
5.2.11 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	105
5.2.12 Difratomografia de Raios – X (DRX)	106
5.2.13 Análises Térmicas	107
5.2.14 Ensaio de Compactação	107
5.2.15 Ensaio de Compressão Triaxial e Determinação da Condutividade Hidráulica ..	108
5.2.16 Ensaio de Equilíbrio em Lote	115
5.2.17 Tratamento Estatístico.....	120
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
6.1 Caracterização Geológica e Geotécnica.....	122
6.1.1 Solo Residual.....	122
6.1.2 Mistura 1 (90% de Solo, 10% de Turfa)	147
6.1.3 Mistura 2 (80% de Solo, 20% de Turfa)	153
6.1.4 Comparação Entre Solo e Misturas: Efeitos da Adição de Turfa no Solo em Diferentes Proporções	159
6.2 Ensaio de Adsorção – Equilíbrio em Lote	164
6.2.1 Etapa Preliminar - Determinação da Razão Solo/Solução (RSS)	164
6.2.2 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Solo Residual	169
6.2.3 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Mistura 1 (90% de Solo, 10% de Turfa).....	195
6.2.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Mistura 2 (80% de Solo, 20% de Turfa).....	214
6.2.5 Comparação entre os Resultados Obtidos para Solo e Misturas: Efeitos da Adição de Turfa no Solo para a Capacidade de Adsorção de Pb e Cd	233
6.3 Tratamento Estatístico	240
7 CONCLUSÕES	246
8 RECOMENDAÇÕES.....	248
REFERÊNCIAS	250

1 INTRODUÇÃO

A consciência ambiental da população mundial, bem como a discussão sobre os diversos impactos ambientais negativos causados pelas atividades antrópicas, vêm crescendo nas últimas décadas. Pesquisadores e engenheiros são cada dia mais desafiados a desenvolver tecnologias que minimizem tais impactos e que contribuam para a proteção do meio ambiente.

Um exemplo de atividade antrópica que modifica o meio e causa diferentes impactos é a mineração. A extração mineral sempre teve grande importância para a economia do país. No entanto, apresenta diversos aspectos ambientais negativos em todas as suas fases, como a movimentação de grandes volumes de materiais, a emissão de material particulado, as emissões de efluentes líquidos, a geração de resíduos sólidos, entre outros. Devido às alterações que a mineração causa no meio ambiente, toda a atividade deve ser realizada de maneira planejada, visando minimizar os impactos ambientais gerados. No Brasil a negligência e a falta de fiscalização quanto à disposição dos resíduos de mineração foram muito comuns até a década de 90. Ainda hoje existem alguns casos de omissão, embora em menor grau, devido à implantação do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) e de outras legislações específicas para as atividades de mineração.

A região do Vale do Ribeira é um exemplo de negligência. Resíduos gerados durante o processo de beneficiamento e fundição do minério de chumbo (Pb) foram lançados por décadas no rio Ribeira de Iguape ou depositados diretamente na superfície do solo em regiões próximas a esse rio ou a seus afluentes, sem qualquer controle ou proteção. Os rejeitos, escórias e pilhas de estéril provenientes da atividade de mineração de minérios metálicos não ferrosos são fontes de contaminação devido à presença de metais potencialmente tóxicos. Dispostos inadequadamente, esses metais podem alcançar as águas superficiais e subterrâneas, gerando prejuízos ao ecossistema e à população, devido a sua toxicidade, propriedade de bioacumulação e persistência no ambiente (GUIMARÃES, 2007).

Dada essa situação, faz-se necessária a minimização da migração desses metais, através da implantação de barreiras selantes (também chamadas de barreiras impermeáveis ou *liners*), que podem ser utilizadas na base da disposição dos resíduos ou no encapsulamento da área contaminada. O emprego de solos argilosos para construção deste tipo de barreira tem crescido porque esses solos podem apresentar características

favoráveis, como baixa condutividade hidráulica e capacidade de retenção de contaminantes.

Várias pesquisas no Brasil já abordaram o transporte e a retenção de contaminantes inorgânicos em amostras de solos tropicais em laboratório, tais como Leite e Zuquette (1995); Leite (1997); Boscov et al. (1999); Jordão et al. (2000); Araújo e Sobrinho (2000); Pierangeli et al. (2001); Gomes et al. (2001); Araújo et al. (2002); Paraguassú, Boff e Zuquette (2002); Fontes e Gomes (2003); Leite, Paraguassú e Rowe (2003); Moreira (2004); Farnezi (2006); Teixeira e Pinese (2006); Musso e Pejon (2008); Linhares et al. (2009); Boscov et al. (2011); Gonçalves et al. (2013); Vega (2016); Colzato, Alleoni e Kamogama (2018).

Há estudos também que já abordaram especificamente o uso de solos tropicais como barreiras selantes para disposição de resíduos, e sua capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos, como Leite (2001); Basso (2003); Nascentes (2006); Musso (2008); Arab (2011); Silva (2013); Almeida (2015) e Gabas, Sarkis e Boscov (2016).

Devido a disponibilidade e menor custo, tem crescido o interesse no uso de solos locais para construção de barreiras selantes. O estudo de materiais locais para construções geoambientais constitui relevante contribuição brasileira a área de geotecnia ambiental (BOSCOV, 2011). No caso do Vale do Ribeira, uma localidade com poucos recursos financeiros, o estudo do solo da região para a atenuação da contaminação gerada pela disposição inadequada dos resíduos de mineração é importante. Marques (2014) estudou um solo residual da região visando utilização como barreira selante e concluiu que, apesar de apresentar características favoráveis para essa aplicação e alguma capacidade de adsorção de Pb, algumas propriedades como a baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e o pH ácido deste solo defavoreciam a retenção de metais.

Quando o solo local não é adequado para ser empregado na impermeabilização e na retenção de contaminantes em uma área onde serão dispostos resíduos, busca-se fazer misturas com outros materiais (cimento, areia, cal, entre outros), visando à melhoria das propriedades geológicas e geotécnicas. Conforme Alleoni, Mello e Rocha (2016), a adição de matéria orgânica no solo é uma alternativa para aumentar os pontos de carga negativa na superfície dos colóides e, assim, a capacidade de troca de cátions.

Neste contexto, esta pesquisa visou avaliar a capacidade de adsorção de Pb e de Cd por um solo residual proveniente da região do Vale do Ribeira, além de verificar se suas características físicas e químicas são favoráveis para o emprego como barreira

selante na disposição de resíduos de mineração. Uma vez que, em geral, solos residuais tropicais altamente intemperizados apresentam baixa CTC e baixo teor de matéria orgânica (MO), optou-se por preparar misturas do solo com uma turfa comercial nas proporções de 10 e 20% (m/m) e avaliar os efeitos nas propriedades químicas e na capacidade de adsorção dos metais. A turfa é um exemplo de material reativo orgânico de baixo custo e fácil obtenção. Ademais, apresenta boa capacidade de adsorção de metais, como comprovado por Gosset, Trancart e Trevenot (1986); Petroni, Pires e Munita (2000); Lamin et al. (2001); Ringqvist, Holmgren e Oborn (2002); Qin et al. (2006); Koivula et al. (2009); Bartczak et al. (2015) e Lima (2017).

Ainda são escassos os estudos de misturas de solo residual com turfa visando o emprego como barreiras selantes na disposição de resíduos. Logo, a presente pesquisa se justifica pela contribuição científica associada a minimização da contaminação em área de mineração de minérios metálicos utilizando solo residual tropical (um material local, com disponibilidade e de baixo custo) e turfa (também um material de fácil disponibilidade e baixo custo).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a capacidade de adsorção de Pb e Cd por um solo residual, coletado no município de Eldorado Paulista, no Vale do Ribeira, e por misturas deste solo com uma turfa comercial, visando o emprego como barreiras selantes para disposição de resíduos de mineração daquela região, com alto teor de metais potencialmente tóxicos.

2.1 Objetivos específicos

- Verificar se as características físicas, químicas e mineralógicas do solo são favoráveis para que ele seja empregado na construção de barreira selante para disposição de resíduos de mineração com metais potencialmente tóxicos;
- Avaliar a capacidade de adsorção de Pb e Cd, que são metais encontrados nos resíduos de mineração do Vale do Ribeira, pelo solo;
- Avaliar a possível melhoria de algumas características do solo (pH, ponto de efeito salino nulo, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica) quando misturado com uma turfa comercial, material orgânico com alta capacidade de retenção de cátions e de baixo custo, nas proporções de 10 e 20% (m/m).
- Avaliar a possível melhoria da capacidade de adsorção de Pb e Cd pelo solo, quando misturado com turfa nas proporções de 10 e 20% (m/m).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mineração no Vale do Ribeira

A região do Vale do Ribeira foi palco de intensa atividade de mineração na segunda metade do século XX. De acordo com Cassiano (2001), o distrito mineral do Vale do Ribeira foi um dos maiores produtores de Pb do país. Suas minas operaram de 1920 a 1995 e a usina metalúrgica, localizada no município de Adrianópolis (PR), operou entre 1945 e 1995. As maiores minas produtoras da região foram Furnas, Panelas, Barrinha, Rocha, Perau e Canoas.

Neste contexto, destaca-se a Plumbum – Mineração e Metalurgia S.A., que foi criada em 1937 e autorizada a funcionar como empresa de mineração em 1941 (RÚBIO et al., 2008). Conforme Rúbio et al. (2008), a Plumbum foi responsável pelo beneficiamento e fundição de minério de Pb proveniente de todas as minas localizadas no Vale do Ribeira entre 1945 e 1995. A atividade dessa empresa gerou diversos impactos negativos para a região, uma vez que não havia nenhum tipo de controle ambiental vinculado aos procedimentos adotados pela usina.

Destaca-se, porém, os impactos relacionados à produção e à disposição inadequada de resíduos sólidos. De acordo com Cassiano (2001), durante o período de atuação das minas e da usina, foram processadas aproximadamente 3 milhões de toneladas de minérios, o que teria gerado cerca de 2.780.000 toneladas de rejeitos provenientes do seu beneficiamento e de escória proveniente da fundição, além das pilhas de estéril.

No início, os resíduos sólidos eram lançados diretamente no rio Ribeira do Iguape, sem nenhum tratamento (CASSIANO, 2001; GUIMARÃES, 2007; RÚBIO et al., 2008). Isso corresponderia a 5,5 toneladas por ano de elementos tóxicos, entre arsênio (As), bário (Ba), cobre (Cu), cromo (Cr), zinco (Zn), Cd e Pb, lançados nas águas do rio (CASSIANO, 2001). Mais tarde, os resíduos passaram a ser depositados em um local no entorno da área da usina, distante apenas 50 m da margem do rio Ribeira do Iguape, e ainda sem qualquer proteção ou controle. Segundo Cassiano (2001), os rejeitos ocupavam uma área de cinco hectares, com pilhas de três metros de altura, estimando um volume de 300.000 toneladas.

Em 1995, a Plumbum alegou esgotamento econômico das reservas e paralisou as atividades no Vale do Ribeira, mas não foi realizado nenhum plano de recuperação da área e todo o material depositado continuou exposto. Rúbio et al. (2008), em visita ao

local em 2006, observaram que as escórias depositadas perto da antiga usina estavam sendo removidas (em parte) para um aterro de resíduos licenciado pelo órgão ambiental do Paraná, localizado na antiga área de disposição dos rejeitos, do outro lado da estrada. No entanto segundo Rúbio et al. (2008), não havia proteção e identificação no local, e o acesso era livre. Na visita de 2007, Rúbio et al. (2008) observaram que foi colocada uma camada de solo e vegetação rasteira como cobertura do aterro, mas essa cobertura estava sendo retirada pela chuva e havia vários pontos já desprotegidos. Essa situação também foi descrita por Raimondi (2014), Kasemodel et al. (2016), Kasemodel (2017) e Rodrigues (2018).

Dessa maneira, a Plumbum deixou para trás um importante passivo ambiental. Diversos autores se dedicaram a estudar a contaminação na região, bem como os seus efeitos na saúde da população local.

Há estudos a respeito dos resíduos sólidos abandonados. Cassiano (2001) caracterizou química, mineralógica e toxicologicamente os rejeitos provenientes da mina do Rocha e constatou a necessidade de remediação da área. Segundo a autora, uma alternativa seria a retirada dos resíduos do local e disposição adequada e dentro das normas ambientais. Guimarães (2007) detectou elevadas concentrações de Pb, Cr e Zn nos rejeitos do concentrado da mina do Rocha e Panelas (amostras compostas), e na escória, classificando estes como resíduos pertencentes a classe I, conforme classificação da NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Raimondi (2014) caracterizou os rejeitos de mineração (de 5 perfis de amostragem) provenientes da mina de Panelas visando avaliar o grau de mobilidade e toxicidade dos metais contidos na porção superficial do depósito. Em seguida, Killer e Rodrigues (2017) analisaram a porção basal do mesmo depósito de rejeitos (dos mesmos perfis de amostragem empregados em Raimondi, 2014), nas profundidades de 1,4 a 2,2 m. As autoras relataram que a mineralogia dos rejeitos é composta predominantemente por quartzo (SiO_2) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) e identificaram alguns sulfetos metálicos como galena (PbS), arsenopirita (AsFeS), esfarelita (ZnS) e calcopirita (CuFeS_2). Além disso, em ensaios de extração sequencial, Raimondi (2014) encontrou significativas concentrações de Pb, Zn, Cd, Cu e Ni nas frações mais móveis (troçável e carbonática). As autoras concluíram que o rejeito, tanto na porção basal quanto na porção superficial do depósito, é considerado perigoso do ponto de vista ambiental já que as altas concentrações de metais potencialmente tóxicos presentes estão passíveis de liberação e migração no ecossistema, podendo interagir com a biota aquática e terrestre.

Outros estudos se concentraram em estudar o solo, sedimentos e água da região, comprovando a contaminação e o risco de exposição. Conforme estudo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 1986), já na década de 1980 detectou-se concentrações de Pb superiores a 730 vezes o limite máximo recomendado para a preservação da vida aquática no rio Ribeira de Iguape.

Bosso e Enzweiler (2003) analisaram a solubilidade do Pb em amostras de solos superficiais, minerais e rejeitos de minério da região de Adrianópolis (PR). Conforme os autores, o Pb no solo e nos rejeitos é significativamente solúvel. Além disso, a maior concentração de Pb foi encontrada na fração mais fina, aumentando risco de contaminação.

Rúbio et al. (2008) analisaram o solo superficial da região próxima a usina da Plumbum e encontraram concentrações de Cd, Pb, Cu e Zn acima dos Valores de Prevenção da CETESB (2014). Os autores afirmaram ficar comprovada contaminação e também rota de exposição completa no passado, no presente e no futuro, caso não fossem tomadas medidas de remediação adequadas.

Guimarães e Sígolo (2008) encontraram metais potencialmente tóxicos em carapaças e tecidos de uma espécie bioindicadora (*Corbicula Fluminea*) no rio Ribeira de Iguape indicando bioacumulação desses metais pela biota.

Kasemodel et al. (2016) estudaram solos onde foram dispostas escórias de fundição no terreno da usina Plumbum, em Adrianópolis (PR). Encontrou-se neste estudo altas concentrações de Pb (358 a 21.000 mg/kg), Zn (742,6 a 60.541,3 mg/kg) e Cd (5,3 a 30,5 mg/kg), que estão acima do valor de *background* para a área e acima dos valores de intervenção industrial do CONAMA. Concluiu-se que a área constitui risco a pessoas e animais presentes, principalmente devido ao Cd, que é o metal mais biodisponível.

Há ainda autores que analisaram concentrações de metais potencialmente tóxicos no sangue dos moradores da região. Paoliello e Capitani (2005), por exemplo, analisaram níveis de Pb no sangue de 350 adultos do alto Vale do Ribeira entre 1999 e 2000. Segundo os autores, os adultos que moravam a até 1 km da refinaria apresentaram nível médio de 14,55 µg/dL para homens e 6,80 µg/dL para mulheres. Avaliaram também o nível de plumbemia do sangue de 295 crianças entre 7 a 14 anos. Os resultados mostraram que cerca de 72% das crianças que viviam a 1,5 km da localização da usina apresentavam níveis maiores que 10 µg/dl, e 12,8% acima de 20 µg/dL. Crianças avaliadas como

controle, morando em município a 40 km a montante da fonte de contaminação, mostraram média de plumbemia de 1,8 µg/dL.

Dessa maneira, a contaminação dos recursos naturais da região por metais potencialmente tóxicos constitui grave problema que prejudica o ecossistema e a saúde humana, sendo então necessárias medidas para remediação da área contaminada.

3.2 Metais Potencialmente Tóxicos

Dentro do grupo dos metais, existem aqueles que apresentam densidade mais elevada que outros, sendo esses chamados de metais pesados, embora essa denominação não tenha rigor científico. São ditos “pesados” se comparados com os metais alcalinos e alcalinos terrosos que apresentam densidade inferior a esses, como sódio (Na) que tem 0,97 g/cm³, magnésio (Mg) com 1,74 g/cm³, potássio (K) com 0,86 g/cm³, cálcio (Ca) com 1,55 g/cm³ e alumínio (Al) com 2,7 g/cm³ (ALLOWAY, 1995). De acordo com Lester (1987), não há consenso em relação ao critério para definir o grupo dos “metais pesados”, mas um dos fatores para os mesmos serem classificados como “pesados” está relacionado à densidade, sendo essa igual ou maior a 5 g/cm³. Assim, o grupo inclui metais de séries de transição e grupos IIA, IIIB, IVB, VB e VIB da tabela periódica.

O termo “metal pesado” passou a ser utilizado também com a conotação de toxicidade e uma nova definição, normalmente usada no contexto ambiental, inclui metais mais leves como berílio, e metaloides como arsênio, selênio e antimônio (LESTER, 1987). Assim, o termo “metal pesado” vem sendo substituído por “elemento traço” ou “metal potencialmente tóxico” ou ainda “metal tóxico”, visando incorporar os metais e metaloides que causam efeito negativo ao meio ambiente. Nesta pesquisa optou-se por usar o termo “metal potencialmente tóxico”.

A contaminação do solo e de aquíferos por metais potencialmente tóxicos aumentou no último século como resultado das atividades antrópicas (LESTER, 1987). Essa contaminação constitui atualmente um grave problema ambiental, afetando a qualidade do meio ambiente e representando risco para a saúde do ecossistema e do homem.

Esses metais têm origem em processos naturais e/ou atividades antrópicas. Estão presentes nas rochas, e processos naturais como o intemperismo e a lixiviação contribuem para o seu aparecimento na água e no solo. Como a composição da litosfera varia com a localização geográfica, também varia a concentração de metais potencialmente tóxicos.

Deve-se atentar para o fato de que a classificação de um metal como tóxico depende da sua concentração e disponibilidade. Alguns dos metais são necessários à vida, sendo fisiologicamente requeridos em baixas concentrações, como Cu, ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e Zn, que são essenciais às plantas, cobalto (Co) às bactérias fixadoras de nitrogênio (N) e Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, aos animais. No entanto, a exposição excessiva (altas concentrações ou grande tempo de exposição) pode causar efeitos adversos (LESTER, 1987; OLIVEIRA, 2011). Quando os efeitos tóxicos são causados pela exposição ao agente tóxico em uma maior concentração numa única dose, ou várias doses dentro de um período de 24 horas, a toxicidade é chamada aguda. Por outro lado, a toxicidade crônica envolve os efeitos produzidos pela exposição a pequenas doses, a longo prazo (LESTER, 1987).

Conforme Alloway (1995), as maiores fontes antropogênicas de metais potencialmente tóxicos no meio ambiente são: mineração e fundição, agricultura e horticultura, lodos de esgoto, queima de combustíveis fósseis, indústrias metalúrgicas e de manufatura, uso e disposição de instrumentos de metal, uso e disposição de equipamentos eletrônicos, indústria química, disposição de resíduos, caça e pesca esportiva, guerra e treinamento militar.

Os efeitos tóxicos dos metais e dos compostos de metais dependem do alcance de suas formas biodisponíveis. Esse alcance está relacionado à forma ou à espécie na qual o metal se encontra. Por exemplo, íons livres liberados no meio ambiente podem ligar-se com matéria orgânica, reduzindo a quantidade biodisponível (OLIVEIRA, 2011). Segundo Lester (1987), os metais podem ser encontrados como íons livres, complexos inorgânicos ou orgânicos, como colóides e adsorvidos em superfícies ou sólidos. A sua especiação é controlada por fatores como pH, potencial de oxidação-redução (Eh), força iônica e outras características do ambiente, bem como o tipo e a concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos, e a presença de superfície sólida para adsorção. Tais fatores são discutidos com mais detalhe no capítulo sobre adsorção.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 420, de 28 de dezembro de 2009, apresenta valores de prevenção e de intervenção para vários metais potencialmente tóxicos no solo e na água subterrânea. Vale ressaltar que o valor de prevenção é definido como a concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. O valor de intervenção é a concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. A Resolução CONAMA deixa

a definição dos valores de referência de qualidade para os estados, o que, em São Paulo, foi realizado pela CETESB. A CETESB (2014) também publicou sua lista de valores orientadores para diversos contaminantes. Os valores da Resolução CONAMA e da CETESB diferem em alguns casos (Quadro 1).

Quadro 1: Valores orientadores de alguns contaminantes inorgânicos para o solo e para a água subterrânea, conforme a Resolução CONAMA n°. 420 e CETESB (2014).

Elemento	Solo (mg/kg - peso seco)					Água subterrânea (µg/L)
	Valor de Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção Agrícola	Valor de Intervenção Residencial	Valor de Intervenção Industrial	
Cd	<0,5	1,3	3,6/3,0*	14/8,0*	160/20	5
Pb	17	72	150/180*	240/300*	4400/900	10
Co	13	25	35	65	90	70
Cu	35	60	760/200*	2100/400*	10000/600	2000
Hg	0,05	0,5	1,2/12*	0,9/36*	7,0/70	1
Ni	13	30	190/70*	480/100*	38000/130	70/20*
Ag	0,25	2	25	50	100	50
Zn	60	86/300*	1900/450*	7000/1000*	10000/2000*	1800/1050*

* os valores da CETESB e do CONAMA diferem. Neste quadro, apresenta-se valor da CETESB/valor da Resolução CONAMA.

Fonte: CETESB (2007), Resolução CONAMA n° 420 (2009).

Os metais estudados na presente pesquisa são Cd e Pb. A seguir são apresentados alguns detalhes sobre estes metais.

3.2.1 Cádmio (Cd)

O Cd pertence ao grupo 12 ou IIB da tabela periódica, possuindo massa atômica de 112,4 e massa específica de 8,65 g/cm³. Trata-se de um metal relativamente raro, que não apresenta função biológica e que é altamente tóxico para plantas e animais (ALLOWAY, 1995).

De acordo com Kabata-Pendias (2011), os minerais de Cd mais comuns são grinoquita (CdS), octavita (CdSe) e monteponita (CdO) e este metal é encontrado geralmente associado a depósitos de Zn e Pb. Durante os processos de intemperismo, o Cd forma compostos simples como CdO, Cd(OH)₂, CdCl₂, CdF₂, isto é, ocorre principalmente no estado de oxidação Cd²⁺. Nas águas subterrâneas, apresenta boa mobilidade, principalmente na faixa de pH entre 4,5 e 5,5. Em pH acima de 7,5 sua

mobilidade é reduzida. O sal de Cd menos solúvel em águas aeradas é o carbonato de cádmio (CdCO_3), que precipita com pH entre 8,5 e 11 (OLIVEIRA, 2011).

No ser humano, a exposição a esse metal produz efeitos em vários órgãos e sistemas, tais como os rins, pulmões e ossos, além de distúrbio no metabolismo do cálcio e da vitamina D. O maior prejuízo é a acumulação nos rins (LESTER, 1987; ALLOWAY, 1995; MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

A maior via de exposição do Cd ao ser humano é a ingestão, embora o fumo de tabaco e exposições ocupacionais a fumos de CdO também sejam importantes fontes deste metal. O valor do nível toxicológico de segurança estabelecido pela Organização Mundial da Saúde e Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (OMS e FAO) para a ingestão de Cd no total da dieta alimentar é de 7 μg /semana ou 1 μg /dia, para adultos. A absorção do Cd ingerido é dependente da espécie na qual ele se encontra. Sulfeto e seleneto de Cd são absorvidos em menor grau se comparado aos cloretos e óxidos de Cd (LESTER, 1987).

3.2.2 Chumbo (Pb)

O Pb pertence ao grupo 14 ou IVA da tabela periódica, apresenta massa atômica de 207,19 e massa específica de 11,35 g/cm^3 . O Pb é encontrado como Pb^0 , Pb^{1+} , Pb^{2+} e Pb^{4+} , sendo o mais comum o Pb^{2+} . O principal mineral de Pb é a galena, sulfeto de chumbo (PbS). Também é encontrado como sulfato, carbonato e clorofosfato (LESTER, 1987). Davies (1995) afirma que a concentração média de Pb em rochas da crosta terrestre é de aproximadamente 16 mg/kg . Segundo esse mesmo autor, o Pb está presente em solos não contaminados em concentrações menores que 20 mg/kg , dependendo do tipo de rocha que deu origem a tais solos. De acordo com Kabata-Pendias (2011) a distribuição do Pb nos minerais do solo pode ser relacionada com a fração granulométrica fina.

As maiores fontes antrópicas de Pb no solo são atividades de mineração e fundição, estrume, uso de lodo de esgoto na agricultura e escape de veículos. Vários produtos comerciais e industriais, como baterias, plásticos, inseticidas, tintas, apresentam Pb em sua composição (OLIVEIRA, 2011).

O Pb não tem função fisiológica conhecida. O valor toxicológico de segurança para ingestão de Pb definido pela OMS/FAO é de 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ por semana ou 3,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ por dia. Uma vez absorvido, o Pb tem alta afinidade pelos ossos. É difícil quantificar a meia-vida deste metal no corpo humano principalmente devido as diferentes disponibilidades

de Pb armazenado nos ossos e nos tecidos moles. Estimativas variam de 19 a 27 dias no sangue, e 10 a 20 anos nos ossos (LESTER, 1987).

A toxicidade do Pb resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas. O conjunto de órgãos mais sensível ao envenenamento por Pb é o sistema nervoso. Na infância, o envenenamento por Pb pode deixar consequências permanentes, como menor quociente de inteligência e deficiência cognitiva. A encefalopatia causada pelo Pb ocorre nas formas aguda e crônica. A anemia é uma descoberta extraordinária no envenenamento por Pb, não estando necessariamente associada com deficiência de Fe. De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o Pb inorgânico e os compostos de Pb foram classificados como “possivelmente carcinogênicos para humanos” (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

3.3 Barreiras Selantes

Uma das abordagens do gerenciamento de áreas contaminadas ou com potencial de contaminação é a contenção ou imobilização dos contaminantes, impedindo seu transporte para o solo e para a água subterrânea. Isso pode ser feito através da implantação de barreiras selantes ou impermeáveis (Figura 1). A maior demanda por tais barreiras está em áreas de disposição de resíduos, como aterros sanitários urbanos e industriais, onde a sua principal função é minimizar o transporte de contaminantes (QIAN; KOERNER; GRAY, 2002).

As barreiras selantes podem ser construídas de um único material, ou de um compósito com dois ou mais materiais (podendo envolver solos e materiais sintéticos). Podem também ser criados como sistemas, com diferentes camadas, e com planos de drenagem que coletam o lixiviado e que avaliam o desempenho e diminuem a pressão (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995, MOHAMED et al., 2018). De acordo com Rowe et al. (1995), a escolha do design da barreira deve levar em conta a hidrogeologia local, a natureza do resíduo disposto, o tamanho da área de disposição, condições climáticas, disponibilidade de materiais adequados, o potencial impacto que uma falha na barreira geraria para o ecossistema e para a saúde humana, e a regulamentação local, sendo então específica para cada caso.

Figura 1: Funcionamento de uma barreira selante. a) Pluma de contaminação em um aquífero com fluxo intergranular, causada pela disposição inadequada do resíduo sólido. b) Contenção do contaminante através da implantação da barreira selante e do sistema de cobertura para o resíduo.

Fonte: adaptada de Daniel (1993).

Uma vez que a barreira tem como principal função a impermeabilização, a baixa condutividade hidráulica é uma propriedade essencial no material de escolha. Entretanto, Bradl (2004) afirma que também é importante que o material apresente características favoráveis a minimização da migração de poluentes, resistência aos elementos químicos e aos processos erosivos, flexibilidade (não-suscetibilidade a recalques diferenciais), características apropriadas de expansão e contração dos minerais. Neste contexto, exemplos de materiais naturais bastante utilizados como barreira selante são os solos argilosos, uma vez que apresentam menor condutividade hidráulica. Barreiras selantes de solo com baixa condutividade hidráulica são chamados de *soil liners* ou *clay liners*. O termo *clay liner* é usado mesmo que o material apresente outros minerais que não argila (DANIEL, 1993).

De acordo com Daniel (1993), existem três tipos de barreiras selantes conforme os materiais argilosos presentes na sua composição: a) barreiras argilosas naturais; b) barreiras argilosas compactadas e c) barreiras com materiais sintéticos. Segundo esse autor, as barreiras argilosas naturais são formações que apresentam naturalmente baixa condutividade hidráulica (de 10^{-6} a 10^{-7} cm/s), geralmente são solos com alto teor de argila. O resíduo pode ser disposto diretamente sobre esse material ou em escavações no

seu interior. Devem ser livres de zonas de maior condutividade hidráulica, de fraturas, juntas e fissuras, sendo essas condições difíceis de serem observadas na prática. É extremamente caro e difícil provar que um estrato de solo ou rocha de ocorrência natural possui condutividade hidráulica baixa e uniforme. Assim, o uso de uma barreira selante de solo natural (sozinho) para proteção na disposição de resíduo não é recomendado (DANIEL, 1993).

As barreiras argilosas compactadas ou *compacted clay liner* (CCL's) são constituídas por material compactado, predominantemente material natural, embora possam também conter material que recebeu beneficiamento industrial, como bentonita, ou até algum material sintético, como polímeros. O objetivo da compactação é remodelar o solo em uma massa homogênea, destruindo torrões e extinguindo os vazios, o que resulta em baixa condutividade hidráulica (DANIEL, 1993).

Além disso, as barreiras também podem ser construídas com materiais sintéticos, sendo que os mais utilizados são os geossintéticos argilosos e as geomembranas. Os GCL's (*Geosynthetic Clay Liners*) consistem de uma camada desidratada de bentonita em pó, geralmente montmorilonita Na^+ , aderida quimicamente ou mecanicamente a duas camadas de geotêxtil, formando um "sanduíche". Os GCL's apresentam tipicamente uma espessura entre 5 e 10 mm (ROWE et al., 1995).

No caso das barreiras selantes de solos argilosos compactados, existem exigências técnicas relacionadas a algumas propriedades do solo, que permitem seu bom desempenho. Rowe et al. (1995) afirmam que os detalhes podem variar caso a caso, mas existem critérios gerais a serem seguidos, como a condutividade hidráulica máxima de 10^{-9} m/s, com o sistema livre de fraturas naturais ou induzidas pela compactação, e fluxo químico de até 10^{-10} m/s. Para que o solo alcance essa condutividade hidráulica e apresente bom desempenho, recomendações a respeito de valores de algumas propriedades do solo são dadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1989), por Daniel (1993), por Benson, Zhai e Wang (1994) e por Rowe et al. (1995). No Brasil, a CETESB também apresenta algumas recomendações para solos usados em barreiras selantes de aterros sanitários. O Quadro 2 resume as principais recomendações dos autores anteriormente citados.

Quadro 2: Principais recomendações de diferentes autores a respeito de propriedades do solo a ser usado na construção de barreiras selantes de solo compactado.

Referência	EPA (1989)	Daniel (1993)	Benson, Zhai e Wang (1994)	Rowe et al. (1995)	CETESB (2005)
Condutividade hidráulica (m/s)	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
Limite de liquidez (%)	-	-	≥ 20	-	≥ 30
Índice de plasticidade (%)	≥ 10	≥ 7	≥ 7	≥ 7	≥ 15
Teor de finos (%) (passante na peneira 200#)	≥ 20	≥ 20	≥ 30	-	≥ 30
Teor de argila (%) ($< 2 \mu\text{m}$)	-	-	≥ 15	≥ 20	-
Teor de cascalho (%)	≤ 10	≤ 30	-	≤ 50	-
Tamanho máximo de partícula (mm)	≈ 25 a 50	20-50	-	-	-

- : Não há recomendação do autor.

Fonte: EPA(1989), Daniel (1993), Benson, Zhai e Wang (1994), Rowe et al. (1995), CETESB (2005).

Rowe et al. (1995) recomendam que a capacidade de troca catiônica (CTC) seja maior ou igual a 10 cmol/kg, que exista compatibilidade da barreira argilosa com o resíduo disposto e que a espessura da barreira seja de 90 a 100 cm, ou de 60 cm se houver presença de geomembrana, para resíduos domésticos. Os autores ainda recomendam: espessura mínima de 3 a 4 metros, variando segundo a existência de uma legislação local, para resíduos industriais/tóxicos; teores de umidade maiores que o teor de umidade ótimo definido no ensaio Proctor Normal, geralmente de 2 a 4%; graus de compactação analisados caso a caso, mas normalmente maiores que 95%.

A definição dos parâmetros de compactação é, na verdade, uma questão crítica no projeto. McBean, Rovers e Farquhar (1995) afirmam que 90% é uma meta razoável para o grau de compactação. Segundo Benson, Zhai e Wang (1994), quando o solo está no teor de umidade ótimo, a remodelagem de agregados e reorientação das partículas de argila, que ocorrem durante a compactação, são mais efetivas. Deste modo, o tamanho dos poros por onde o fluxo passa é menor, e a condutividade hidráulica também decresce. Benson e Daniel (1990) estabeleceram um método para determinação da área aceitável de teor de umidade e massa específica seca no gráfico de compactação, baseado na medição da condutividade hidráulica ($\leq 10^{-7}$ cm/s), na resistência a compressão não confinada (≥ 200 kPa) e potencial encolhimento com a secagem ($\leq 4\%$) nos corpos de prova compactados.

Daniel (1993) afirma que as recomendações são gerais e as especificidades locais e as características dos solos devem ser levadas em conta e alguns parâmetros ainda mais restritivos podem ser aplicados. Para a construção de uma barreira selante, alguns materiais precisam ser processados, com etapas de quebra dos torrões de solo,

peneiramento de rochas e pedregulho, umedecimento do solo, ou mistura de aditivos, bem como preparação da superfície, colocação do solo, compactação. Testes de qualidade e monitoramento devem ser feitos continuamente (DANIEL, 1993).

Daniel (1993) ainda chama atenção para os efeitos do ataque químico pelo resíduo. Conforme o autor, ácidos e bases fortes podem dissolver material sólido do solo, formar canais, e aumentar a condutividade hidráulica. Lixiviados com pH menor que 3 e maior que 11 são geralmente a maior preocupação. Quando um concentrado ácido passa através de um solo argiloso, a condutividade hidráulica geralmente diminui inicialmente, mas depois pode vir a aumentar (DANIEL, 1993).

Além das barreiras selantes, também são empregados sistemas de cobertura (*cover systems*), que servem principalmente para minimizar a infiltração de água em resíduos enterrados. Conforme O’Kane e Wels (2003), os objetivos de um sistema de cobertura incluem controle de erosão; estabilização química da formação de ácido de resíduos de mineração (através de um controle de entrada de oxigênio); controle de liberação de contaminante (através do controle da infiltração) e/ou o fornecimento de um meio de crescimento para o estabelecimento de uma vegetação sustentável. Rowe et al. (1995) ainda cita outras funções, como a redução do incômodo com odor, insetos, pássaros e roedores. Conforme Mohamed et al. (2018) a cobertura deve necessitar do mínimo de manutenção e facilitar as atividades pós-fechamento do sistema de deposição de resíduos. Algumas regulações ambientais exigem que o sistema de cobertura não apresente condutividade hidráulica maior que a camada da barreira selante (localizada na base do depósito), de forma que a unidade de contenção do resíduo não encha de líquido e cause prejuízos (DANIEL, 1993; MOHAMED et al., 2018).

De acordo com Boscov (2011), solos lateríticos tem sido muito usados no Brasil para construção de barreiras selantes e de cobertura em aterros de resíduos, mas também é crescente o interesse no estudo de solos saprolíticos, devido a sua disponibilidade e a necessidade do uso de solos locais. A autora afirma que o estudo de materiais locais para uso em obras geoambientais é uma importante contribuição brasileira a área da geotecnia ambiental.

Uma das diferenças entre os solos saprolítico e laterítico é a curva de compactação que, para os saprolíticos, é mais achatada. Isso quer dizer que a compactação é menos influenciada pela variação no teor de umidade. Se para solos lateríticos, uma variação de -2% em relação ao teor de umidade ótimo pode aumentar em até 100 vezes o coeficiente

de permeabilidade, para os solos saprolíticos esse aumento é de apenas 10 vezes (BOSCOV, 2011).

No caso do solo local não apresentar as características necessárias para que a impermeabilização e a retenção dos contaminantes sejam eficientes, podem ser estudadas misturas com outros materiais a fim de gerar propriedades mais adequadas do ponto de vista dessa aplicação. Entre os materiais que vêm sendo estudados com esse fim, estão cimento, cal e bentonita. Rizzo e Lollo (2006) avaliaram a capacidade de retenção de misturas de solo-cimento (7% em massa) e solo-cal (8% em massa) para substâncias de origem orgânica (chorume e água residuária) e inorgânica (soluções ricas em K^+ , Na^+ e Cl^-) para serem usadas como barreiras selantes. Conforme os autores, as misturas apresentaram alta capacidade de retenção das substâncias orgânicas, e as condutividades hidráulicas obtidas com os corpos de prova compactados atenderam aos requisitos para serem usados como barreiras selantes.

Lukiantchuki (2007) estudou a influência do teor de bentonita na condutividade hidráulica e na resistência ao cisalhamento de um solo areno-argiloso da Formação Adamantina na região de Pindorama/SP com vistas à utilização como barreira selante. A autora verificou significativa diminuição na condutividade hidráulica e aumento da coesão para maiores teores de bentonita (até 9%).

Knop et al. (2008) realizaram ensaios de coluna para estudar a percolação de um lixiviado de drenagem ácida de mina em amostras de solo compactado, além de avaliar a influência da adição de cimento ao solo estudado. Quanto maior o conteúdo de cimento nas amostras, maior foi o tempo e o volume percolado necessários para alcançar a maior razão concentração no efluente/concentração inicial. A adição de cimento ao solo foi responsável pelo aumento do coeficiente de retardamento e do coeficiente de distribuição, se comparados com os valores do solo sem cimento, o que evidencia um aumento da capacidade de retardar a propagação da contaminação.

Morandini (2009) estudou a condutividade hidráulica em misturas de um solo tropical com bentonita, além da compatibilidade química destas misturas com diversas soluções químicas (salina, ácida, básica e orgânica). A condutividade hidráulica diminuiu com o aumento do teor de bentonita nas misturas. No entanto, a autora recomendou atenção em relação a compatibilidade química, pois a plasticidade das misturas diminuiu significativamente quando submetidas às soluções químicas.

Soares (2012) investigou o impacto da adição de 5% de bentonita a um solo saprolítico de filito na presença de água e de lixiviado para ser utilizado como barreira

selante de aterro de resíduos. A autora relata que, com a mistura a condutividade hidráulica do material diminuiu e chegou a $3 \cdot 10^{-10}$ m/s. O material tornou-se adequado do ponto de vista da permeabilidade, sem mudanças significativas nas outras características geotécnicas.

Loch (2013) avaliou os efeitos da estabilização química com cal e cimento na condutividade hidráulica e na resistência a compressão de um solo arenoso proveniente da Formação Botucatu. O autor buscava obter um material mais resistente e menos permeável para ser usado como barreira selante. Na pesquisa de Loch (2013), foram estudadas misturas de solo-cal, solo-cal diluída e solo-cimento, e todas elas promoveram redução da condutividade hidráulica e aumento da resistência à compressão quando comparadas com o solo usado isoladamente.

Korf (2011) avaliou o comportamento de um latossolo argiloso residual da cidade de Passo Fundo (RS) compactado com adição de cimento Portland nas proporções de 0 a 2% para aplicação como barreira selante em aterros de resíduos sólidos industriais e de mineração, em contato com lixiviado ácido enriquecido com Cd e Pb. O autor afirma que a condutividade hidráulica diminuiu com o aumento da proporção de cimento na mistura. No entanto, a condição que se apresentou mais favorável para retenção de metais foi a de 0% de cimento para o Pb e 1% para o Cd, pois apresentaram maiores valores de coeficiente de distribuição K_d inclusive para condições ácidas.

Misturas de solo com materiais orgânicos reativos também são uma opção para a melhoria da capacidade de retenção de contaminantes na barreira selante. Diversos trabalhos descrevem a alta capacidade de adsorção de materiais orgânicos como compostos de resíduos orgânicos, turfa, biocarvão, carvão ativado, lascas de madeira, entre outros (MCKAY; PORTER, 1997; LAMIN et al., 2001; HO; PORTER; MCKAY, 2002; BABEL; KURNIAWAN, 2003; ZHI-RONG et al. 2008, KOIVULA et al., 2009; KOCASOY; GÜNEVER, 2009; BARTCZAK et al. 2015; LIMA, 2017).

3.4 Argilominerais

O termo argila é usado na classificação textural dos solos para denominar um grupo de partículas cujas dimensões se encontram numa faixa específica de valores. As escalas granulométricas mais utilizadas para classificação textural dos solos são as elaboradas pelo Instituto de Tecnologia de Massachussets (MIT), pelo *United States Bureau of Standards* (USBS) e pela ABNT (SANTOS, 1989). Conforme a escala da

ABNT (NBR 6502) a fração de argila do solo é composta pelas partículas com diâmetro inferior a 0,002 mm. No entanto, mais que uma classe granulométrica, argila pode ser definida como um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade do material úmido se deformar (sem romper) pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada (GRIM, 1953). As argilas são formadas em sua maioria por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais.

Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, sendo que em alguns deles o alumínio é substituído por ferro e magnésio, e também podem apresentar elementos alcalinos e alcalino-terrosos (MURRAY, 2007). Existe uma série de argilominerais, e eles se diferenciam por sua forma estrutural básica. São exemplos as montmorilonitas, caulinitas, serpentinas, garnieritas, pirofilitas, talcos, dentre outras (SANTOS, 1989). Conforme Grim (1953) todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são construídos a partir de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, que ficam ao redor de pequenos cátions. Para os grupos tetraédricos, estes cátions são predominantemente Si^{4+} e Al^{3+} , e ocasionalmente, Fe^{3+} e Fe^{2+} , enquanto para os grupos octaédricos, os cátions são principalmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} .

Os argilominerais cristalinos podem ter reticulado lamelar, em camadas, sendo também chamados silicatos em folha ou filossilicatos (*layer lattices*); ou podem ter reticulado de estrutura fibrosa (*chain lattices*) (GRIM, 1953). Nos argilominerais de estrutura lamelar, os grupos tetraédricos e octaédricos estão ligados entre si formando folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente (Figura 2). A maioria das estruturas básicas dos argilominerais são formadas a partir da combinação destas folhas, que são capazes de se ajustar em camadas de diferentes formas (SANTOS, 1989).

Figura 2: Arranjo estrutural de argilominerais lamelares: folhas tetraédricas e octaédricas.

Fonte: Santos (1989).

O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1. A nomenclatura se refere ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que constituem a cela unitária do retículo cristalino do argilomineral. Do mesmo modo, duas folhas tetraédricas e uma octaédrica formam uma camada 2:1, e duas folhas tetraédricas e duas octaédricas formam a camada 2:2 (GRIM, 1953). Entre os lamelares, os principais subgrupos são os da caulinita, da montmorilonita, da vermiculita, das micas hidratadas, das cloritas, além dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas (MOHAMED et al., 2018).

De acordo com Gillot (1968), minerais interestratificados apresentam uma sequência de camadas diferenciada, isto é, são empilhamentos de duas ou mais camadas correspondentes a minerais distintos, que se podem repetir de forma regular ou irregular. Isso acontece devido à grande semelhança na estrutura básica de todos os argilominerais. Segundo Mohamed et al. (2018), a ocorrência de interestratificação é comum, e a mineralogia de solos naturais raramente é simples e uniforme.

Embora a maior parte dos argilominerais tenha estrutura lamelar, a sepiolita e a paligorskita fazem parte do grupo de silicatos de estrutura fibrosa (MOHAMED et al., 2018). A unidade estrutural básica desses minerais é composta de tetraedros de sílica arranjados em uma cadeia dupla de composição Si_4O_{11} . Trata-se de uma estrutura

parecida com a folha tetraédrica de sílica nos minerais lamelares, mas que é continua em uma única direção (GILLOTT, 1968).

Existem ainda argilominerais não cristalinos, que apresentam unidades estruturais fracamente organizadas e que são amorfos à difração dos raios-X. O exemplo mais importante é o alofano. O alofano provavelmente apresenta um arranjo aleatório de tetraedros de sílica e íons metálicos em estrutura octaédrica, sem nenhuma simetria, além de outras unidades ocasionais como fosfato (GILLOTT, 1968).

Alleoni, Mello e Rocha (2016) afirmam que alguns argilominerais lamelares 2:1, como os do grupo das esmectitas, apresentam capacidade de expandir em presença de água. Com essa expansão, a área superficial interna (entre as camadas) fica exposta e por isso a reatividade dessas argilas é maior. Por isso também a área superficial específica de argilas expasíveis é maior que a dos minerais não expansíveis, a qual é constituída predominantemente apenas pela superfície externa (ALLEONI; MELO; ROCHA, 2016).

Grim (1953) afirma que os argilominerais têm origem em três processos principais: a alteração hidrotérmica, o intemperismo em superfície da rocha, ou a diagênese dos sedimentos argilosos. Bateman (1959) define alteração hidrotérmica como a alteração causada por processos que ocorreram em fase líquida, geralmente aquosa, acima da temperatura ambiente. Assim, trata-se da ação conjunta de água e calor, isto é, de líquidos e soluções de temperatura superior a ambiente, gases quentes, vapor superaquecido ou soluções aquosas quentes, que alteram as rochas e resultam na formação de argilominerais. Já em relação ao intemperismo, o responsável pela formação de novos minerais a partir da alteração e rearranjo dos minerais primários é o intemperismo químico, que predomina em climas tropicais. O processo é influenciado por fatores como a composição da rocha matriz, o clima (temperatura, variação de temperatura, regime de chuvas), a topografia, a vegetação e o tempo (SANTOS, 1989).

As principais reações do intemperismo químico são dissolução, oxidação, hidrólise, além de hidratação, carbonatação e quelação. A hidrólise é o principal processo de geração de argila em solos. Melfi e Montes (2008) dão o exemplo da alteração dos feldspatos pela reação de hidrólise. Nesse mecanismo, a água se ioniza e o íon H^+ entra na estrutura do silicato deslocando os cátions alcalinos e alcalinos terrosos para a solução. A estrutura do mineral na interface sólido/solução é rompida e libera para solução também Si e Al. Esses elementos podem se recombinar formando argilominerais. Em função do grau de eliminação dos alcalinos e alcalino-terrosos pode haver formação de

argilominerais 1:1 (quando a eliminação for total, chamada monossilização) ou 2:1 (quando a eliminação for parcial, a bissilização).

Segundo Salomão e Antunes (1998), a composição dos minerais presentes no material parental e o seu intemperismo é que define os tipos de argilominerais que se formam. Existem exemplos como a formação de ilita, que se dá normalmente pelo intemperismo de minerais micáceos ricos em potássio, ou a formação das esmectitas a partir do intemperismo de minerais ricos em cálcio e magnésio. Rochas com significativa porcentagem de minerais ferromagnesianos (biotita, olivina e piroxênios) e feldspatos, oferecem condições para o desenvolvimento de solos argilosos. Em muitos casos, a rocha de origem pode conter minerais argilosos e produzir solos com o mesmo tipo de argilomíneral.

De acordo com Santos (1989) os argilominerais apresentam íons fixados na sua superfície, entre as camadas, e dentro dos canais do retículo cristalino, devido ao desequilíbrio de cargas no mineral. Estes íons podem ser trocados por outros que estejam em solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina do mineral. Isso quer dizer que os argilominerais possuem capacidade de troca iônica, o que é uma importante propriedade para as diversas aplicações dos materiais argilosos. Conforme Grim (1953), os cátions trocáveis mais comuns são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ . Os ânions mais comuns são SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . O Quadro 3 apresenta os intervalos comuns de superfície específica e de CTC de diferentes argilominerais (MOHAMED et al., 2018).

Quadro 3: Intervalos comuns de CTC para diferentes argilominerais.

Argilomíneral	Capacidade de troca catiônica (cmol_c/kg)	Superfície específica (m²/g)
Caulinita	1-10	10-20
Montmorilonita	80-120	600-800
Vermiculita	120-150	600-800
Mica	20-40	70-150
Clorita	20-40	70-150

Fonte: Mohamed et al. (2018).

Grim (1953) afirma que a CTC das argilas é devido a um desequilíbrio de cargas que pode ter três causas. A primeira consiste em ligações químicas quebradas nas arestas dos argilominerais. As cargas originadas são balanceadas pela adsorção de cátions. Essa é a principal origem de CTC da caulinita e da haloisita. Também é importante para ilita, clorita e sepilita-paligorskita-atapulgita. Já em montmorilonitas e vermiculitas, as ligações quebradas são a origem de apenas 20% da CTC (GRIM, 1953). Quanto menor

o tamanho da partícula, maior o número de ligações quebradas e por isso maior a CTC. Por isso, Santos (1989) afirma que essa CTC em minerais como a caulinita pode ser aumentada por meio de moagem ou cominuição.

A segunda causa de cargas desbalanceadas nas unidades estruturais dos argilominerais é a substituição isomórfica no retículo cristalino. Segundo Grim (1953), pode ocorrer substituição de sílica quadrivalente por alumínio trivalente na folha tetraédrica, e de alumínio trivalente por íons de menor valência, particularmente magnésio, na folha octaedral. Essa é a causa de aproximadamente 80% do total de CTC das montmorilonitas e vermiculitas. Por fim, a terceira causa seria substituição do hidrogênio de hidroxilas expostas por cátions que seriam trocáveis. O autor ainda afirma que o tipo de argilomineral é um dos fatores que influenciam a taxa da reação de troca de cátions. Em geral, a reação é mais rápida para a caulinita, mais devagar para montmorilonitas e atapulgita, e exige ainda mais tempo para ilitas. Isso se explicaria pelo fato de que a troca nas arestas das partículas, como acontece para a caulinita, é mais rápida, enquanto a penetração do cátion entre as folhas da montmorilonita ou em canais da atapulgita requer mais tempo.

Devido a sua pequena dimensão e à presença de cargas na superfície, as partículas de argilominerais entram facilmente em suspensão em contato com a água, formando dispersões coloidais. De acordo com Gillott (1968), dispersões coloidais são dispersões estáveis de sólidos ou líquidos em solventes nos quais são insolúveis. Para que uma dispersão coloidal seja estável, as partículas dispersas devem ter diâmetro inferior a 0,1 μm , para poder apresentar movimento browniano, e devem possuir carga elétrica superficial que impeça a aglomeração das mesmas por ocasião dos choques entre si causados por tal movimento.

Como a superfície dos coloides da argila possui carga elétrica predominantemente negativa, os cátions na solução do solo são atraídos e tendem a permanecer na vizinhança dessa superfície. Devido às forças de difusão, a distribuição espacial desses cátions se dá de maneira que sua concentração aumenta em direção à superfície e diminui a medida que se distancia dela, até a concentração com valor igual a da solução. Essa distribuição é chamada de camada difusa (GILLOTT, 1968).

As propriedades dos materiais argilosos permitem que sejam empregados em diversas aplicações, entre elas, a fabricação de cimento, cerâmica, refratários, borracha, plásticos, tinta, perfuração de poços de petróleo e água, e indústria estética. Na geotecnia, o estudo das argilas é muito útil em problemas de estabilidade de talude, expansibilidade,

retenção de água, adensamento, colapso e resistência. Na área ambiental, algumas de suas principais aplicações são: tratamento de esgoto sanitário e industrial, sorção de poluentes, impermeabilização, e como catalizadores. Uma das demandas de solos argilosos nessa área é a construção de barreiras selantes para contenção de resíduos sólidos, o que se justifica pela sua reduzida condutividade hidráulica em relação a outros tipos de solo e pelas propriedades de retenção das argilas (SANTOS, 1989).

3.5 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada em uma interface entre duas fases. Essas fases podem ser líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido (NOLL; GOUNARIS; HOU, 1992). A fase que adsorve é chamada adsorvente. O íon, molécula ou soluto em solução que tem potencial para ser adsorvido é chamado adsorvito. Uma vez adsorvido, é chamado adsorvato (SPOSITO, 2004). Essa nomenclatura é apresentada na Figura 3. A adsorção é um processo reversível, podendo ocorrer dessorção ou desadsorção quando a concentração afluyente da substância diminui, ou pelo deslocamento provocado pela competição com outra substância mais fortemente adsorvida (BOSCOV, 2008). Em muitas aplicações industriais do processo de adsorção, a recuperação e reuso do poluente é possível (NOLL; GOUNARIS; HOU, 1992).

Figura 3: Representação esquemática de adsorção e as fases envolvidas: adsorvito, adsorvato e adsorvente.

Fonte: a autora.

A adsorção em adsorventes sólidos tem grande utilidade na área ambiental, visto que pode remover poluentes das fases líquida e gasosa. Do ponto de vista da contaminação de solos e águas subterrâneas, Sposito (1984) afirma que a adsorção indica

a capacidade do solo de atenuar a mobilidade de contaminantes e de restringir as possibilidades destes elementos terem seu ingresso facilitado na cadeia alimentar.

Conforme Soares e Casagrande (2000) quando o mecanismo de remoção do soluto da solução não é conhecido, usa-se o termo genérico sorção. O termo adsorção é usado para descrever especificamente a formação de complexos com os íons em superfície. Os autores explicam que existem cargas elétricas negativas ou positivas na superfície das partículas minerais ou orgânicas do solo. Essas cargas, que podem ser permanentes ou variáveis, atraem cátions e ânions para a superfície. Pode então haver formação de unidades moleculares imobilizadas, constituídas pelo adsorvato e um grupo funcional ao qual ele se liga na superfície. Esta unidade é chamada de complexo de adsorção.

A força envolvida no processo de adsorção pode variar muito, desde forças mais fracas como London-Wan-der-Walls e interações eletrostáticas, até ligações químicas de alta energia com compartilhamento de elétrons (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

Quando os complexos de adsorção são formados com íons ou moléculas solvatadas, isto é, existe pelo menos uma molécula de água em posição interposta, eles são chamados de complexos de esfera externa. Esses complexos são formados por simples atração entre cargas opostas, um processo de natureza física (STUMM; MORGAN, 1996). Assim, o processo é chamado de adsorção não específica ou fisiosorção. A fisiosorção é definida pela atuação de forças eletrostáticas: atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). Esse mecanismo é o principal responsável pela retenção de cátions alcalinos e alcalino-terrosos no solo. Nesses casos, a molécula adsorvida não se encontra fixada num sítio específico do adsorvente, podendo sofrer movimentos translacionais dentro da interface. O processo mantém a individualidade das espécies que interagem, sem haver compartilhamento de elétrons, e as interações são completamente reversíveis. Isso permite a troca com outros íons da solução, assim a adsorção não específica de um íon necessariamente deve ser seguida da dessorção de quantidade estequiometricamente equivalente de contra-íons (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

Quando os complexos de adsorção não apresentam moléculas de água interpondo o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula ao qual está ligado, ele é chamado de complexo de esfera interna. Nesse tipo de complexo, ocorre ligação covalente ou iônica. O processo é chamado quimiosorção ou adsorção específica, e envolve formação de reações químicas reais de alta energia (SPARKS, 1995; STUMM; MORGAN, 1996).

Sposito (1984) apresenta 4 características fundamentais da adsorção específica: a) liberação de íons H^+ devido a adsorção de espécies do tipo M^{n+} ; b) alto grau de especificidade de um mineral para determinado elemento; c) tendência de irreversibilidade ou de, no mínimo, uma taxa de dessorção muito menor que a de adsorção; e d) alteração da superfície de carga, na medida em que a espécie adsorvida torna-se parte da superfície mineral, alterando seu ponto de carga zero (PCZ).

Soares e Casagrande (2000) afirmam que a adsorção específica é pouco influenciada pela força iônica do meio, ocorrendo independentemente da carga na superfície da partícula. Stumm e Morgan (1996) indicam a avaliação do efeito da força iônica no equilíbrio da formação de complexos de superfície como um método simples para distinguir entre complexos de esfera interna e externa. De acordo com Mohamed et al. (2018), o que realmente importa na formação dos complexos de esfera interna é a estrutura eletrônica do cátion metálico e os grupos funcionais da superfície sólida.

Embora a distinção entre adsorção química e física, ou específica e não específica, seja importante conceitualmente, na prática, muitos casos são intermediários e nem sempre é possível categorizar um sistema particular sem se equivocar (NOLL, GOUNARIS; HOU, 1992). Quando se trata especificamente da adsorção de metais no solo, se destacam alguns dos fatores que determinam qual tipo de processo ocorre: a) quantidade e tipo de sítios associados com a fase sólida do solo; b) concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos; c) pH do meio; d) força iônica do solo (SOARES; CASAGRANDE, 2000). De acordo com Soares e Casagrande (2000), a adsorção química é comum entre os metais potencialmente tóxicos, principalmente Cu, Zn, Co, Pb, e Cd, pois estes apresentam pequeno raio iônico e grande quantidade de cargas elétricas no núcleo atômico.

A presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos na solução do solo também pode influenciar na adsorção dos metais. O ligante pode ter alta afinidade pelo metal, e os dois formarem um complexo solúvel, que pode ter alta ou baixa afinidade pela superfície adsorvente. O ligante pode ter alta afinidade pelo adsorvente, e o complexo ligante-adsorvente, uma vez formado, pode ter alta ou baixa afinidade pelo metal (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

A capacidade de adsorção dos solos está geralmente relacionada com os argilominerais, que apresentam propriedades específicas, como o tamanho pequeno, a grande superfície específica e a presença de cargas na superfície. Langmuir (1997), ao citar alguns dos fatores determinantes para a capacidade de adsorção dos materiais,

destaca o tamanho das partículas e sua superfície específica. Conforme o autor, partículas menores apresentam uma maior fração de seus átomos na superfície e as propriedades da sua superfície se tornam mais significativas. A capacidade adsorptiva de um mineral é proporcional a sua área superficial e densidade de sítios. A densidade de sítios pode ser representada pela CTC ou pela capacidade de troca de ânions (CTA), em meq/100g ou cmol/kg.

Langmuir (1997) também discorre sobre a carga superficial das argilas. De acordo com o autor, há três causas principais para a presença de cargas, geralmente negativas, na superfície das argilas: 1) substituição isomórfica na estrutura cristalina; 2) defeitos e imperfeições na estrutura; e 3) quebras de ligações ou ligações não satisfeitas, que levam a ionização de grupos de superfície geralmente resultando em carga negativa devido à exposição de O^{2-} e OH^- . As duas primeiras causas citadas resultam em cargas permanentes, enquanto a última gera cargas variáveis. A carga permanente é aquela que independe do pH da solução, enquanto a carga variável muda com o pH. Langmuir (1997) afirma que a CTC da esmectita, da vermiculita e de zeólitas provém de cargas majoritariamente permanentes. Já os oxi-hidróxidos de metal e a caulinita apresentam carga superficial fortemente dependente do pH, positivas a baixos pH e negativas a altos pH, isto é, variáveis. A Figura 4 apresenta a variação da carga líquida dos principais colóides encontrados no solo em função do pH.

Figura 4: Variação da carga líquida de alguns colóides encontrados nos solos em função do pH.

Coloide	pH				
	2	4	6	8	10
Hematita / Goethita	+	+	+	+	+
Gibbsita	+	+	+	+	+
Caulinita	+	+	+	+	+
Húmus	+	+	+	+	+
Esmectita / Vermiculita	-	-	-	-	-

(+): carga positiva; (-): carga negativa.

Fonte: Adaptada de Melo e Alleoni (2016).

Além dos argilominerais, outra parte da capacidade de retenção de contaminantes do solo é atribuída a sua fração de matéria orgânica. A matéria orgânica do solo apresenta

CTC maior que a dos minerais, tipicamente entre 150 e 300 cmol_c/kg, e seu ponto de carga zero (PCZ) é geralmente mais baixo, tipicamente por volta de 3. Os grupos funcionais carboxil e fenólico desprotonam a intervalos de pH comuns em solos, desenvolvendo cargas negativas (SPARKS, 1995).

Conforme Alloway (1995) a reação de adsorção entre um íon metálico e ligantes orgânicos (como ácido fúlvico ou húmico) é muito similar a complexação de esfera interna, pois resulta em estreita associação em nível molecular entre o íon e um ou mais grupos funcionais do ligante. Trata-se de uma reação com alto grau de seletividade. De acordo com o autor, uma sequência típica de seletividade da matéria orgânica do solo pelos íons é: $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$.

A capacidade que os solos podem apresentar de atenuar a contaminação através do processo de adsorção tem sido estudada mais intensivamente nos últimos anos. Alguns dos trabalhos que mostraram a capacidade dos solos em adsorver metais potencialmente tóxicos são: Araújo et al. (2002); Fontes e Gomes (2003); Bradl (2004); Moreira (2004); Flogeac, Guillon e Aplicourt (2005); Nascentes (2006); Souza, Chaves e Fernandes (2006); Fagundes e Zuquette (2009); Boscov et al. (2011); Silva (2013); Almeida (2015); Gabas, Sarkis e Boscov (2016); Vega (2016); Bavaresco et al. (2017); Mishra et al. (2017), Colzato, Alleoni e Kamogana (2018), Azeez, Hassan e Olowoboko (2018). Muitos destes trabalhos estudaram a adsorção de Pb e Cd, metais que serão abordados na presente pesquisa.

Araújo e Sobrinho (2000) coletaram amostras de 12 classes de solo representativas do Brasil e avaliaram a influência das suas características físicas e químicas na adsorção de Pb, Cu e Zn. Segundo os autores, as variáveis que mais contribuíram para a adsorção dos metais no solo foram a quantidade de carbono orgânico (CO), a CTC, o pH, o teor de argila e de óxidos de alumínio. Os resultados indicaram que o Cu foi adsorvido, predominantemente, por adsorção específica na fração mineral do solo e por complexação com a matéria orgânica. Já o Pb, foi retido por adsorção específica na fração mineral do solo, e o Zn, por adsorção específica e não específica nos sítios de troca.

Pierangeli et al. (2001) determinaram a capacidade máxima de adsorção de Pb de latossolos de várias regiões do Brasil. Os autores utilizaram 0,3 g de amostra de solo, ajustaram a força iônica a 0,015 mol/L e o pH a 5,5 e então adicionaram 10 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 0,45 mmol/L. As amostra foram deixadas por 72 horas, alternando 12 h de agitação e 12 h de repouso. A fase líquida foi separada por centrifugação para análise e à fase sólida foi adicionada novamente 30 mL da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 0,45 mmol/L. O

procedimento foi repetido 11 vezes, de forma que a quantidade total de Pb adicionada ao solo foi 0,465 mol/kg. Conforme os autores, os latossolos estudados apresentaram capacidade máxima de retenção de Pb de 11.296 mg/kg (valor médio).

Fontes e Gomes (2003) estudaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb, e determinaram a capacidade máxima de adsorção na matriz mineral de solos tropicais brasileiros de ordens representativas. Conforme os autores, a competição afetou o comportamento sortivo de maneira que os solos adsorveram menos Ni, Zn e Cd e mais Cr, Cu e Pb com o aumento da concentração total.

Soares (2004) avaliou a retenção de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em 30 solos representativos do estado de São Paulo, quantificando o coeficiente de distribuição K_d a partir de ensaios de equilíbrio em lote. De acordo com esse autor, esses valores podem servir de referência para agências de proteção ambiental no gerenciamento de áreas contaminadas.

Souza, Chaves e Fernandes (2006) caracterizaram a adsorção de Zn em amostras de onze solos do Estado da Paraíba, objetivando entender as influências das propriedades dos solos sobre os parâmetros de adsorção. Os parâmetros de adsorção foram obtidos pela equação de Langmuir. A CTC foi a propriedade estudada que mais se relacionou com a adsorção. O pH, o teor de carbono orgânico (CO), o fósforo (P) remanescente e o teor de argila dos solos, não se correlacionaram com os parâmetros de adsorção de Zn. Os solos com argila de alta atividade foram os que apresentaram maior capacidade máxima de adsorção, e os solos mais intemperizados apresentaram menor capacidade.

Boscov et al. (2011) estudaram uma argila laterítica do estado de São Paulo com vistas no emprego como barreira selante na disposição de resíduos. Neste trabalho foram realizados ensaios de permeabilidade, ensaios de equilíbrio em lote e ensaios de difusão com seis metais: Fe, Zn, Cd, Al, Mn e mercúrio (Hg). Os resultados mostraram que o solo analisado apresentou modesta capacidade de reter Cd e que os óxidos de metal podem ser dissolvidos da fração sólida do solo por soluções ácidas.

Silva (2013) estudou a adsorção de Pb em amostras de materiais inconsolidados (3 transportados e 1 residual) do município de Eldorado Paulista (SP) por meio de ensaios de equilíbrio em lote e concluiu que os materiais transportados eram mais adequados na adsorção desse metal.

3.5.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote e Isotermas de Adsorção

De acordo com Sposito (1984) a adsorção dos solos pode ser estudada no campo através do método *batch in situ* ou do método de modelagem em campo. Em laboratório, pode-se utilizar o ensaio de equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*) e o método da coluna de fluxo. Para os procedimentos em laboratório, o autor descreve três etapas básicas envolvidas: a) reação do solo com um fluido de composição conhecida, durante um período; b) separação da fase sólida e líquida do solo e c) análise química da fase líquida por métodos analíticos.

Conforme Zuquette e Fagundes (2011), o ensaio de equilíbrio em lote consiste basicamente em colocar uma massa de solo em contato com soluções contaminantes em concentrações variadas e manter a mistura em constante agitação até que o equilíbrio físico-químico seja alcançado. Em seguida, são realizadas análises do extrato aquoso. A quantidade de contaminante adsorvida é obtida pela diferença entre concentração inicial (C_0) e de equilíbrio (C_e) na solução, como na Equação 1, onde S é a quantidade de metal adsorvido por massa de solo, $Vol_{solução}$ é o volume utilizado de solução contaminante e M_{solo} é a massa de solo. Uma representação esquemática das etapas de um ensaio de equilíbrio em lote é apresentada na Figura 5.

$$S = Vol_{solução} \cdot \frac{C_0 - C_e}{M_{solo}} \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 5: Representação esquemática do ensaio de equilíbrio em lote.

Fonte: Adaptado de Soares e Casagrande (2000).

Deve-se, portanto, tomar certo cuidado em todas as etapas do ensaio, desde o processo de preparação das amostras coletadas em campo, por exemplo com os procedimentos de secagem, até o ensaio propriamente dito. A temperatura do ensaio é determinante, pois está relacionada à termodinâmica do processo de adsorção. Ainda outro fator que deve ser levado em conta é o pH, cuja influência nos resultados depende do sistema em estudo. Até o dispositivo mecânico usado para misturar o sólido e o líquido durante o intervalo de equilíbrio pode influenciar os resultados do teste. Na separação entre as fases sólida e líquida, a membrana de filtro tem potencial para reter significativas quantidades de soluto, particularmente compostos orgânicos, sendo a principal fonte de erro no processo. A EPA (1992) recomenda que neste processo de separação das fases seja utilizada centrífuga, a menos que o pesquisador demonstre claramente que a técnica de filtração não afeta significativamente os resultados. Jopony e Young (1994) estudaram a influência da membrana usada na filtração em testes de adsorção de Pb. Estes autores concluíram que a quimiossorção do Pb é mínima em membranas com porosidade de 0,2 mm e que a filtragem das soluções neste tipo de membrana foi tão eficiente quanto a diálise.

A razão solo/solução para solutos iônicos também é um importante fator a ser considerado no ensaio de equilíbrio em lote. Se há muito solo para pouca solução, muito soluto será adsorvido forçando o pesquisador a medir pequenas diferenças de concentração de soluto em soluções com volume muito pequenos. Se houver pouco solo para muita solução, pouco soluto será adsorvido, e o pesquisador terá de medir pequenas diferenças de concentração em uma solução de volume muito grande (EPA, 1992). A razão usada no padrão ASTM é de 1/20, mas não há uma única relação que possa ser usada satisfatoriamente para todos os casos. Por isso também é importante realizar teste com mais de uma razão e comparar os dados. A EPA recomenda que a razão adotada seja aquela que resultar em uma porcentagem de soluto adsorvido entre 10 e 30% para a concentração mais alta do soluto utilizado.

Soares e Casagrande (2000) destacam algumas limitações do ensaio de equilíbrio em lote, tais como: a) a quantidade adsorvida é estimada pela diferença entre a concentração inicial e a de equilíbrio, se essa diferença for pequena em relação ao erro analítico, a medida de adsorção terá falta de exatidão; b) a relação solo/solução utilizada normalmente está entre 1/5 e 1/100, ou seja, não reproduz as condições encontradas em campo, tendo aplicação prática questionável; c) a agitação e a dispersão da suspensão

levam as partículas do solo a oferecer uma superfície de contato muito maior que a manifestada em condições reais; d) o equilíbrio físico é desconsiderado.

Apesar das diferenças e limitações, o ensaio de equilíbrio em lote também traz vantagens. Uma delas é a versatilidade. Permite fazer alterações simples no procedimento experimental, a fim de obter novos resultados que propiciem outras conclusões. Por exemplo, o pesquisador pode realizar o experimento alterando propriedades como o pH e a força iônica, e originar novos resultados para uma análise comparativa. Ademais, a dessorção também pode ser examinada no ensaio de equilíbrio em lote, como único objetivo ou como complemento ao estudo da adsorção (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

Os resultados são expressos através de uma curva chamada isoterma de sorção, que expressa a relação entre a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de equilíbrio do soluto (SOARES; CASAGRANDE, 2000). Giles, Smith e Huitson (1974) propuseram uma classificação das isotermas comumente encontradas em estudos com solos. O formato e inclinação inicial da curva permite ter uma ideia sobre a tendência da reação. Posteriormente, Hinz (2001) propôs a divisão dessas classes em subgrupos, de acordo com o comportamento adsorptivo a altas concentrações. A Figura 6 ilustra as 4 classes e 4 subgrupos de isotermas. Soares e Casagrande (2000) alertam para o fato de que o bom ajuste de uma curva em uma ou outra classe do modelo exposto não evidencia o mecanismo de adsorção.

Figura 6: Classificação de isotermas (classe e subgrupo) comumente encontradas em estudos de solo, conforme proposto por Giles, Smith e Huitson (1974).

Fonte: Giles, Smith e Huitson (1974).

As isotermas que apresentam pequena inclinação inicial, que aumenta com a concentração de soluto de interesse na solução, são denominadas do tipo S (de sigmoidal). Esse comportamento presume que há interação entre os íons já adsorvidos ou que a baixas concentrações a afinidade relativa da fase sólida do solo pelo soluto é menor que a afinidade da fase líquida (MOHAMED et al., 2018). Em solos com alto teor de matéria orgânica dissolvida, a adsorção de íons pode ser representada pela isoterma do tipo S. Isso acontece porque a matéria orgânica dissolvida pode competir pela adsorção do íon com a superfície sólida do solo. Assim, em baixas concentrações, há inibição da adsorção do soluto. Depois, com o aumento da concentração do íon na solução, a capacidade de complexação com a matéria orgânica dissolvida diminui e a adsorção começa a seguir o padrão do tipo L (SPOSITO, 1984).

Isotermas do tipo L (de Langmuir) caracterizam-se por uma inclinação inicial que não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução. Isso é resultado de alta afinidade relativa da fase sólida do solo pelo soluto em baixas concentrações. Ao passo que os sítios de adsorção vão sendo ocupados, a afinidade das partículas sólidas pelo soluto diminui, e o fenômeno pode ser descrito por uma assíntota, que é o formato

típico descrito pela equação de Langmuir, que será abordada mais adiante (CASAGRANDE; SOARES, 2000; MOHAMED et al., 2018).

A isoterma do tipo H (de high) é uma versão da curva L com grande inclinação inicial. Indica fenômenos de adsorção de alta afinidade entre as superfícies adsorventes e o adsorvato, relacionados com sítios de adsorção de alta energia e associada à formação de complexos de esfera interna (SPOSITO, 1984).

Quando a relação entre quantidade adsorvida e em solução é linear, a isoterma é do tipo C. Isso indica que o número de sítios de adsorção é constante durante toda a amplitude de concentração do íon na solução. Resulta da distribuição constante do soluto entre as fases líquida e sólida, ou do aumento proporcional de sítios de adsorção à medida que a concentração do soluto aumenta (SPOSITO, 1984).

As classes de isotermas descritas dividem-se ainda em subgrupos. Conforme Giles, Smith e Huitson (1974), as curvas do subgrupo 1 representam sistemas nos quais a primeira monocamada de adsorção ainda não foi completa, possivelmente devido às condições experimentais. Nas curvas do subgrupo 2, observa-se um *plateau*, o que representa que a primeira monocamada de adsorção foi completa. O crescimento subsequente observado na curva está associado com o desenvolvimento de uma segunda camada de adsorção (subgrupo 3), que se completa com um novo *plateau* (subgrupo 4), e assim por diante. O subgrupo max representa sistemas nos quais o aumento da concentração do soluto leva a um ponto de máxima adsorção, a partir do qual as interações soluto-soluto superam as interações soluto-substrato e há dessorção.

A partir da isoterma obtida, é fundamental selecionar uma representação matemática que a represente e dentre as equações mais conhecidas, destacam-se a Isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir (SPOSITO, 1995; LANGMUIR, 1997; SPOSITO, 2004).

A isoterma Linear, representada na Equação 2, assume que o soluto seja adsorvido constantemente em concentrações crescentes. Conforme Noll, Gounaris e Hou (1992) as isotermas lineares foram encontradas experimentalmente em estudos de adsorção de sistemas gás-sólido. Nesses sistemas, a quantidade adsorvida é muito pequena em relação à capacidade da monocamada de adsorção. No entanto, o comportamento adsorativo de materiais geológicos não é bem representada por essa isoterma, porque tais materiais têm uma capacidade limitada de sorção, a partir da qual não adsorvem mais soluto. Mesmo assim, o modelo pode ser aplicado para aproximar alguns casos específicos, como fontes temporárias de poluição. Na Equação 2, S é a massa de contaminante adsorvido por

unidade de massa de solo ($\mu\text{g/g}$), C_e é a concentração final da solução em equilíbrio (mg/L) e K_d é coeficiente de distribuição da isoterma Linear (cm^3/g) (CASAGRANDE; SOARES, 2000).

$$S = K_d \cdot C_e \quad (\text{Equação 2})$$

O coeficiente de distribuição K_d pode ser calculado para os diferentes tipos de curva, considerando apenas a primeira porção da isoterma, antes do ponto onde ela começa a curvar-se. No caso em que as concentrações iniciais não garantem a obtenção da relação linear, o K_d pode ser obtido da inclinação de uma reta tangente a isoterma que passe pela origem. Enquanto altos valores de K_d indicam alta afinidade entre o adsorvato e a superfície adsorvente, baixos valores deste parâmetro apontam que a maior parte do elemento presente no sistema permanece em solução e, portanto, disponível para o transporte ou para outros processos químicos (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

A isoterma de Freundlich representa melhor os processos que se apresentam curvilíneos no gráfico (ZUQUETTE; FAGUNDES, 2011). Conforme o modelo, a energia de adsorção decresce logaritmicamente ao passo que a superfície vai sendo coberta pelo adsorvato. Uma das razões para que isso aconteça é a heterogeneidade do meio. A Equação 3 exibe a representação matemática da isoterma de Freundlich, e a linearização usada para obtenção dos seus parâmetros está representada pela Equação 4. Nestas equações, S é a massa de contaminante adsorvido por unidade de massa de solo ($\mu\text{g/g}$), C_e é a concentração final da solução em equilíbrio (mg/L), e K_f (cm^3/g) e N são coeficientes da equação de Freundlich (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

Sposito (1984) afirma que o parâmetro N pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção. Um valor de N próximo de 0 indica que a heterogeneidade da superfície é maior. Valores de N próximos de 1, indicam que a superfície adsorvente é mais homogênea.

$$S = K_f \cdot C_e^N \quad (\text{Equação 3})$$

$$\log(S) = N \cdot \log(C_e) + \log(K_f) \quad (\text{Equação 4})$$

Segundo Mohamed et al. (2018), a isoterma descrita pela equação de Freundlich não deve ser interpretada como indício de um determinado mecanismo de sorção, mas sim, considerada apenas como um modelo de ajuste da curva. No entanto, de acordo com Noll, Gounaris e Hou (1992), um sistema em equilíbrio atende a equação de Freundlich se não há associação ou dissociação de moléculas depois que elas foram adsorvidas na superfície e a adsorção seja puramente física, sem quimiosorção. O modelo pode ajustar dados de isotermas na forma L, H e C (SOARES; CASAGRANDE, 2000). A Equação 5 apresenta o modelo de Freundlich para soluções binárias considerando dois íons competidores i e j , com afinidades diferentes m e n pela superfície adsorvente. Esse modelo foi proposto por Sheindorf et al. (1981) (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

$$S = k_f \cdot C_i^m \cdot C_j^n \quad (\text{Equação 5})$$

Por último, a isoterma de Langmuir (Equação 6) foi originalmente descrita para adsorção de gases em superfícies sólidas homogêneas. Supõe que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independe da extensão da cobertura da superfície. Presume também que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas de soluto (adsorção lateral). Admite ainda que a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície adsorvente e que essa superfície apresenta um número finito de sítios de adsorção (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

As Equações 7 e 8 apresentam dois modos de linearização diferentes para obtenção dos parâmetros dessa isoterma. Nestas equações, S_{max} é a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo ($\mu\text{g/g}$) e K_L (cm^3/g) é uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação (CASAGRANDE; SOARES, 2000).

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

$$\frac{C_e}{S} = \left(\frac{1}{S_{max} \cdot K_L} \right) + \left(\frac{C_e}{S_{max}} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{S_{max}} \quad (\text{Equação 8})$$

Um dos fatores limitantes do modelo de Langmuir é que ele admite que exista apenas um tipo de sítio de adsorção, isto é, a energia de ligação é sempre constante. No caso de materiais geológicos, os sítios de adsorção da superfície variam quanto à especificidade e quanto à energia de ligação conforme o íon na solução. Uma tentativa de superar esse entrave é dividir a típica curva do tipo L em duas ou mais porções lineares, admitindo que cada uma delas surge devido a existência de diferentes conjuntos de sítios de adsorção. Assim, pode-se calcular parâmetros de adsorção diferentes para cada porção linear. A Equação 9 apresenta o modelo bicontínuo de Langmuir, adaptado para dois tipos de sítio de adsorção: um de alta e outro de baixa energia de ligação (SOARES; CASAGRANDE, 2000). Na equação, S_{mi} e S_{mj} são as quantidades máximas de soluto que podem ser adsorvidas pelos dois componentes, e K_{Lm} e K_{Ln} estão relacionadas com a energia de ligação das duas populações de sítios de adsorção.

$$S = \frac{K_{L1} \cdot S_{maxm} \cdot C}{1 + (K_{Lm} \cdot C)} + \frac{K_{L2} \cdot S_{maxn} \cdot C}{1 + (K_{Ln} \cdot C)} \quad (\text{Equação 9})$$

3.6 Matéria Orgânica do Solo

Stevenson (1994) define a matéria orgânica do solo (MOS) como todo material orgânico, de origem vegetal ou animal, como a liteira, os fragmentos de resíduos parcialmente decompostos, a biomassa microbiana, os compostos orgânicos solúveis, e a matéria orgânica estabilizada no solo. Dick et al. (2016) tratam o termo como todo material orgânico de origem biológica, vivo ou morto que se encontra no solo, e que passa em peneira com malha de 2 mm. Esses autores afirmam que, desta maneira, englobam tanto os aspectos da natureza da matéria quanto aspectos operacionais de amostragem e preparo de amostras. Nessa abordagem, exclui-se da MOS a liteira, que ainda não está decomposta.

Todos os fatores que atuam na formação do solo também influenciam no seu teor de matéria orgânica. Em solos argilosos dos Estados Unidos, concluiu-se que a ordem de importância desses fatores na determinação do teor de MOS é clima > vegetação > topografia = material parental > idade (STEVENSON, 1994). Em regiões tropicais, com temperatura e umidade mais altas que em regiões de clima temperado, o intemperismo e a pedogênese ocorrem de maneira distinta e, portanto, a dinâmica da MO também é diferente. Embora a MOS seja produzida em grande abundância, é geralmente

decomposta mais rápida e completamente. Assim, a maioria dos solos tropicais podem apresentar baixos teores de matéria orgânica em relação aos solos de clima temperado (RIEUWERTS, 2007).

O clima é um fator determinante porque, entre outras coisas, controla a variedade de espécies vegetais de um dado local, a quantidade de resíduos de vegetação produzidos, e a intensidade da atividade microbiana no solo. Deve-se lembrar que as atividades humanas também exercem grande influência sobre os teores de MOS.

A MOS encontra-se em estado de decomposição, sujeita a ação de microrganismos e, portanto, é um material transitório, que se renova com a adição de mais resíduos (MOHAMED et al., 2018). De acordo com Moreira e Siqueira (2016), a decomposição é a “quebra do material orgânico particulado, geralmente na forma de polímeros, em materiais solúveis que são absorvidos pelas células microbianas”. Esse processo depende das condições do meio. Por exemplo, resíduos com maior teor de materiais solúveis e baixo teor de lignina, e temperaturas entre 30 e 35°C, que maximizam a atividade microbiana, favorecem a decomposição.

A fração viva da MOS é a biomassa microbiana, o que inclui principalmente bactérias, actinomicetos e fungos, mas também algas, protozoários e nematoides. Já a fração morta é formada a partir da decomposição biológica e química de resíduos orgânicos. Quando essa matéria orgânica está nos estágios iniciais de decomposição, a morfologia do material vegetal de origem ainda pode ser identificada e os compostos pertencem a classes bem conhecidas da química orgânica, como aminoácidos, lipídios, carboidratos. Essa fração da MOS é constituída das substâncias não-húmicas. Enquanto isso, a parte do material que se encontra em fase avançada de decomposição, não mais apresentando vestígios morfológicos do material de origem, é chamada de substância húmica (SH) (STEVENSON, 1994; DICK et al., 2016; MOREIRA; SIQUEIRA, 2016).

Dick et al. (2016) expõem ainda uma classificação física da matéria orgânica, de acordo com a sua localização no solo. Conforme os autores, a MOS pode ser dividida em: matéria orgânica particulada (MOP), que compreende material nas fases iniciais de decomposição; matéria orgânica associada aos minerais (MOAM), que é constituída principalmente das substâncias húmicas, que formam complexos organominerais, em associação com compostos inorgânicos do solo; e matéria orgânica dissolvida (MOD), que é a fração solúvel, formada por uma variedade de substâncias, desde de ácidos simples e polissacarídeos até SH.

Em termos de composição elementar, a fração morta da MOS é composta predominantemente de carbono (C), que constitui 52 a 58% da sua composição, O (34 a 35%), N e hidrogênio (H), que constituem juntos 3,3 a 7% (DICK et al. 2016). Entretanto, as transformações que ocorrem com a MOS e o papel que esse material desempenha no meio depende da sua qualidade, isto é, em qual fração ou compartimento ele se encontra. Assim, apenas o teor de CO, por exemplo, não diz muito sobre a dinâmica da matéria orgânica no solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2016).

A MOS afeta diversas propriedades do solo e influencia também as plantas e organismos do meio (Figura 7). Entre os seus efeitos potenciais nas características físicas do solo, destaca-se a agregação. Bayer e Mielniczuk (2008) afirmam que com a melhoria na agregação, são afetadas, conseqüentemente, outras propriedades, como a densidade, a porosidade, a aeração, a permeabilidade, a capacidade de retenção de água, entre outras. Conforme Moreira e Siqueira (2016), a melhoria nas propriedades físicas do solo reduz danos ambientais, por exemplo, ao reduzir a susceptibilidade a erosão.

A MO também atua nas propriedades biológicas do solo, servindo como fonte de carbono, energia e nutrientes para os microrganismos e exercendo efeitos fisiológicos relacionados a absorção dos nutrientes, permeabilidade de membranas, atividade das enzimas e fotossíntese (MOREIRA; SIQUEIRA, 2008).

Ademais, a MO favorece a retenção de nutrientes, elementos metálicos e xenobióticos, devido a sua alta reatividade. Apresenta alta superfície específica, tipicamente entre 800 e 900 m²/g (MOHAMED et al., 2018), e alta CTC, que varia de 150 a 300 cmol/kg e é fortemente dependente do pH (SPARKS, 1995). Conforme Moreira e Siqueira (2016), a CTC da MOS pode representar de 20 a 70% da CTC total do solo. Sua importância se torna maior para solos arenosos ou nos quais predomina argilas 1:1, de baixa CTC.

Figura 7: Origem, principais fatores determinantes e potenciais efeitos da MOS.

Fonte: adaptado de Moreira e Siqueira (2016).

Muitas das propriedades da MOS, como a ligação com íons metálicos ou formação de complexos organominerais, as características de solubilidade, a formação da dupla camada elétrica, a alta reatividade e o efeito de agregação podem ser explicados por fenômenos coloidais e características macromoleculares que são característicos de grande parte da MOS, em particular, das SH.

3.6.1. Substâncias Húmicas

McCarthy (2001) define substância húmica (SH) como uma “categoria de substâncias orgânicas heterogêneas, biogênicas, naturalmente ocorrentes que podem geralmente ser caracterizadas como sendo amarelo-a-preto na cor, de alta massa molecular, e refratários”. Conforme Stevenson (1994), não existe consenso sobre a alta massa molecular das substâncias húmicas.

As SH não apresentam fórmula molecular definida. Trata-se de uma variedade de substâncias polidispersas que contém os principais grupos funcionais do carbono e comportam-se como compostos macromoleculares. Stevenson (1994) afirma que as SH apresentam tempo de residência no solo de centenas a milhares de anos, e isso se deve

principalmente a suas características estereoquímicas e a formação de complexos orgânicos e organominerais. Trata-se de matéria orgânica estabilizada.

Os processos químicos e bioquímicos envolvidos na humificação não são ainda completamente conhecidos e as teorias propostas são motivo de controvérsia entre pesquisadores. Há duas principais abordagens, segundo Tan (2003). A primeira pressupõe que a despolimerização de biopolímeros gera diretamente a matéria orgânica humificada. A segunda presume a polimerização de moléculas de pequeno tamanho liberadas na decomposição dos resíduos orgânicos.

As frações das substâncias húmicas são a) ácido húmico; b) ácido fúlvico e c) humina. O ácido húmico é a fração solúvel em solução alcalina e insolúvel em solução ácida. Alguns autores ainda destacam o ácido himatomelânico, fração do ácido húmico solúvel em álcool. O ácido fúlvico é a fração solúvel em álcali e ácido. E a humina é fração insolúvel em solução alcalina. A humina pode consistir de ácido húmico tão intimamente ligado ao material mineral (argila) que os dois não podem ser separados; de matéria húmica altamente condensada (humificada) com alto teor de carbono (> 60%) e assim insolúvel em álcali; melanina fúngica; substâncias parafínicas que não podem ser facilmente extraídas com solventes comumente usados para a recuperação de lipídios em solos (SOLLINS, 1996).

Entre os principais grupos funcionais encontrados nas substâncias húmicas estão os grupos carboxílico, enol, OH-fenólico e quinona, além de grupos funcionais nitrogenados. Esses grupos funcionais nas substâncias húmicas participam de diversas interações e reações químicas no solo, inclusive com os cátions presentes na solução do solo.

A interação da MOS com cátions pode se dar pela formação de complexos de esfera interna, de esfera externa, ou sorção de cátions que mantem a hidratação na dupla camada difusa (somente por forças de Coulomb). Conforme Dick et al. (2016), a elevada reatividade das SHs é devido principalmente aos grupos funcionais que contem oxigênio (O), tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas. A dissociação do H nesses grupos gera cargas negativas. Em geral a maioria dos grupos funcionais carboxílicos dissociam o próton em valores de pH 4 e 5. Já a hidroxila fenólica dissocia em pH 8 e 9. Assim, para os valores comuns de pH em solos agrícolas a contribuição deste grupo funcional para a CTC é pequena. Stevenson (1994) fornece ainda uma possível ordem de afinidade de cátions pelos grupos funcionais: enolato > amino > azo > N cíclico > carboxilato > éter > carbonílico.

O interesse no estudo das substâncias húmicas tem crescido devido a sua importância na geoquímica, agronomia e meio ambiente. Alguns trabalhos têm sido realizados para avaliar o uso de substâncias húmicas na retenção de metais potencialmente tóxicos. Canellas et al. (1999) observaram a grande capacidade de adsorção de Cu e Cd por ácidos húmicos extraídos de composto do resíduo urbano e de lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). Segundo os autores, a adsorção do Cu seguiu o modelo de Langmuir e a de Cd obedeceu melhor ao modelo de Freundlich.

Abate (2003) estudou a adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em suspensão de vermiculita com e sem adição de ácido húmico, em pH 5, 6 e 7. Segundo o autor, a incorporação da substância húmica na vermiculita aumentou a capacidade de adsorção desses metais nas condições estudadas. Shaker e Albishri (2014) destacaram o papel da matéria orgânica do solo na adsorção de íons, estudando a termodinâmica e a cinética da adsorção de Cr^{6+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos na forma sólida, extraídos de amostras de solo, em condições ótimas de pH (5,5), diferentes concentrações dos metais e diferentes temperaturas.

3.7 Turfa

A turfa é um sedimento orgânico formado a partir da decomposição da matéria vegetal em um ambiente úmido, ácido e de pouca oxigenação (COUILLARD, 1994). Conforme Franchi (2004) trata-se de um caustobiólito (biólito porque é um depósito sedimentar desenvolvido a partir de processos biológicos, e causto porque é passível de utilização como combustível). Brown, Gill e Allen (2000) afirmam que a geração da turfa é o primeiro estágio da formação do carvão. Segundo os autores, a turfa se forma a partir da decomposição de várias espécies vegetais depositadas em regiões alagadas que, preservadas pela água, são lentamente oxidadas. Portanto, é um material de idade geológica recente, o primeiro produto da evolução da série de combustíveis fósseis sólidos. A continuação desse processo de evolução, por alterações diagenéticas ou metamórficas, leva à formação de carvão, antracito e grafite (FRANCHI, 2004).

Kiehl (1985) detalha o processo de formação da turfa, afirmando que existem três principais contribuições para sua origem: areia, silte e argila provenientes dos terrenos a montante, que sedimentam na área; a vegetação que cresce emergindo ou sobrenadando na água e se deposita; e as plantas dos bordos da região alagada. Conforme o autor, na área saturada o oxigênio é limitado, e a decomposição é feita por bactérias e fungos

anaeróbios. A composição precisa da turfa depende de fatores como a natureza da vegetação de origem, o clima regional, a acidez da água, e o grau de metamorfose. As turfas mais comuns derivam de musgos, algas e plantas das famílias das esfagnáceas, ciperáceas e gramíneas.

Lamim et al. (2001) afirmam que o estágio de metamorfose de formação da turfa ocorre geralmente nos primeiros poucos metros de terra, de maneira que o material é invariavelmente encontrado com um teor significativo de umidade entre 2 e 5 metros de profundidade. Estima-se em 100 a 500 anos o tempo necessário para produzir uma camada de 30 centímetros de turfa (KIEHL, 1985). Pode-se comumente encontrar na literatura outros termos que designam a turfa, como sedimento orgânico, substância fóssil organomineral, matéria vegetal parcialmente fossilizada, entre outros (KIEHL, 1985, COUILLARD, 1994, PETRONI; PIRES; MUNITA, 2000).

Kiehl (1985) classifica as turfas brasileiras como hídrica, fibrosa e lenhosa. A turfa formada em ambiente aquoso ou subaquoso, à base de algas, pólenes, plânctons e flora aquática é chamada de turfa hídrica. A turfa fibrosa ocorre na superfície de terrenos, originada por acúmulos orgânicos, compondo-se de fibras e filamentos pouco decompostos, imersos em uma matriz de aspecto gelatinoso, de coloração escura. Esse tipo de turfa é comum na região sudeste do Brasil. Por último, a turfa lenhosa é aquela formada por vegetais de grande porte e originada na superfície de terreno.

Franchi et al. (2004) também agrupa as turfeiras brasileiras, dividindo-as em litorâneas, que tem sua formação associada ao ambiente marinho, e interiores, associadas ao ambiente fluvial, desenvolvidas ao longo de extensas planícies de inundação de rios meandrantos.

Conforme a International Peat Society (IPS) mais de 90% das turfeiras no mundo estão no Hemisfério Norte, em climas frio e temperado. O resto encontra-se em latitudes tropicais e subtropicais, principalmente em ambientes florestais.

No Brasil, estima-se que a área total ocupada por turfeiras seja de aproximadamente 24 mil km², sendo a segunda maior área entre os países da América do Sul, atrás somente do Peru. Existem grandes depósitos de turfa na Amazônia e no Pantanal, próximo à fronteira com a Bolívia. O Ministério de Minas e Energia (MME) afirma que a quantidade de turfa medida/inventariada passa de 129 milhões de toneladas, com uma quantidade adicional de 358 milhões de toneladas de turfa inferida/estimada (WORLD ENERGY COUNCIL – WEC, 2013).

Mais especificamente no estado de São Paulo, os principais depósitos de turfa situam-se nas bacias hidrográficas dos rios Paraíba do Sul, Moji-Guaçu, Pardo, Itapetininga, Jacaré-Pepira, Jacaré-Guaçu, Ribeira de Iguape, e em Colônia (SAAD et al., 1996). A Figura 8, retirada de Shimada et al. (1981)¹ *apud* Saad et al. (1996), mostra os principais setores fluviais portadores de turfa no estado de São Paulo. Cabral Jr. et al. (2001) afirmam que no setor do Baixo Vale do Ribeira, existem $20,57 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de turfa medidos, e mais $105,0 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ de turfa inferidos. Segundo Shimada et al. (1981) *apud* Saad et al. (1996), as turfeiras do Baixo Ribeira apresentam um teor de cinza de 41%, um teor de enxofre de 0,25%, e capacidade energética de 57 MWH, a segunda menor entre os setores citados do estado de São Paulo.

Figura 8: Principais setores fluviais portadores de turfa no estado de São Paulo.

Fonte: Shimada et al., 1981, *apud* Saad et al., 1996

A turfa sempre teve diversas utilizações. Sua aplicação na agricultura e na jardinagem é justificada por suas propriedades. É fonte de matéria orgânica, portanto é usada para fertilizar e melhorar as propriedades do solo. Também pode reter de 400 a 800% de água (KIEHL, 1985). Outra propriedade da turfa é sua alta capacidade de adsorção. Está entre os materiais naturais que têm sido testados para substituir os

¹ SHIMADA, H.; MOTTA, J. E. M.; CABRAL JR, M.; NAKANO, S. Prospecção de turfa no Estado de São Paulo. In: Simpósio Regional de Geologia, Curitiba, 1981. Atas... Curitiba, SBG, v.2, p.259-273.

adsorventes mais usados, como carvão ativado, sílica e resina trocadora. Vários estudos estabeleceram o potencial da turfa de capturar metais dissolvidos, nutrientes, sólidos suspensos, matéria orgânica, óleos e odores de águas residuais domésticas e industriais, assim como águas contaminadas (BROWN; GILL; ALLEN, 2000).

Entre alguns estudos, pode-se citar o de Cloutier, Leduy e Ramalho (1985), que pesquisaram a utilização de turfa como adsorvente para remoção do pesticida 2,4-D de águas contaminadas, através de ensaios de equilíbrio em lote. Em condições ótimas, os autores obtiveram uma remoção de 90% do contaminante. Allen et al. (1997) estudaram a capacidade de turfa, linhito e do carvão ativado feito a partir desses materiais de adsorverem corantes e metais de água residual e NO_2 do ar. Ho e McKay (1998) avaliaram o comportamento de adsorção de dois corantes por amostras de turfa. Através de ensaios de equilíbrio em lote, concluíram que a adsorção foi melhor ajustada pela equação de Langmuir e que a cinética das reações seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem.

Outros pesquisadores ainda estudaram o uso da turfa para remoção de metais potencialmente tóxicos. Petroni, Pires e Munita (2000) avaliaram a adsorção de Zn e Cd em colunas de uma turfa proveniente de Balneario Arroio do Silva, em Santa Catarina. De acordo com esses autores, a turfa adsorveu aproximadamente 99% dos metais estudados em solução, com pH entre 3,7 e 6,5. Crescêncio Junior (2008) caracterizou duas turfás, uma proveniente de Resende (RJ) e outra do município de Mogi-Guaçu (SP), e investigou o seu potencial uso em barreiras permeáveis reativas para remediação de contaminação por Cu e Cd, e também por compostos orgânicos (BTEX). Os resultados mostraram boa capacidade de adsorção dos contaminantes, mas a dessorção significativa foi considerada fator limitante para a aplicação. Lima (2017) investigou a adsorção de Pb, Zn e Cd por uma turfa comercial fornecida pela empresa Axihum Fertilizantes e proveniente da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu (essa amostra de turfa foi a empregada no presente estudo). A eficiência de remoção de metais da turfa chegou a 100% para o Pb, 90,9% para o Cd e 81,4% para o Zn.

A forte atração da turfa pela maioria dos cátions de metais em solução deve-se ao elevado teor de substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico) na sua matéria orgânica. Essas substâncias apresentam muitos grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais (COUILLARD, 1994). Brown, Gill e Allen (2000) descrevem mais detalhadamente como se dá o processo de sorção de metais pela turfa. Para esses autores, a sorção não é resultado de um único mecanismo, mas provavelmente da ação conjunta

ou isolada de vários. O principal mecanismo seria a troca iônica, devido à alta CTC da turfa. Também ocorre adsorção de superfície, em que íons positivamente carregados são atraídos por superfícies negativamente carregadas sem troca de íons ou elétrons. Esse tipo de adsorção aumenta com a elevação da superfície específica das substâncias orgânicas. Outros mecanismos envolvidos são adsorção química, na qual ocorre troca ou partilha de elétrons, complexação e adsorção-complexação.

Nesse contexto, diversos fatores influenciam a adsorção das substâncias pela turfa, entre eles, a superfície específica. Ho, Porter e McKay (2002) observaram que a remoção de chumbo Pb^{2+} em solução aumentava com a diminuição da granulometria de uma turfa, com valores de 65,5 mg/g para faixa de 500-7100 μm para 77 mg/g para a faixa de 150-240 μm . Outro fator importante é o pH. Segundo Coupal e Lalancette (1976)² apud Petroni (2004), a turfa adsorve de forma eficiente a maioria dos metais a um pH entre 3,0 e 8,5, e perde visivelmente seu poder sorvente em pH inferior a 3. A possível competição de vários metais pelos sítios de adsorção é outra condição importante. Zhi-rong et al. (2008) estudaram a adsorção de Cu, Ni e Cd em turfa. A capacidade de adsorção seguiu a ordem $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ em sistema multicomponente. Além dos parâmetros anteriormente citados, também é adequado analisar a solubilidade do soluto no meio, a sua concentração inicial e a temperatura.

Outros trabalhos que estudaram a adsorção de metais potencialmente tóxicos pela turfa são: McKay e Porter (1997), Lamin et al. (2001), Ringqvist, Holmgren e Oborn (2002), Ho, Porter e McKay (2002), Gundogan, Acemioglu e Alma (2004), Qin et al. (2006), Koivula et al. (2009), Bartczak et al. (2015).

Além das boas características adsorptivas, outras vantagens do uso da turfa nas aplicações de remoção de contaminantes são o baixo custo e facilidade de utilização, justificando sua escolha para a presente pesquisa.

3.7.1. Misturas de Solo com Turfa

As propriedades da turfa possibilitam diversas aplicações, inclusive no melhoramento do solo em diversos aspectos. Encontra-se na literatura diversos trabalhos baseados na adição de turfa ao solo com diferentes finalidades, entre elas a melhoria da capacidade de armazenamento de água e da absorção de nutrientes pelas plantas, a

² COUPAL, B.; LALANCETTE, J.M. The treatment of wastewaters with peat moss. *Wat. Res.*, v. 10, p. 1071-1076, 1976.

melhoria da estrutura e de propriedades geotécnicas do material, o aumento da capacidade de retenção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. No Quadro 4 são especificados vários desses trabalhos e os resultados obtidos.

Alguns dos autores citados tratam especificamente da imobilização de metais no solo. Por exemplo, Lee et al. (2013) estudaram o efeito da adição de turfa em um solo contaminado com Pb visando a imobilização desse metal. Esses autores prepararam misturas com 1%, 5% e 10% de turfa no solo e realizaram ensaios de percolação em coluna, testes em microcosmos e com incubação. Em todos os ensaios, a turfa diminuiu a mobilidade e toxicidade do Pb. A porcentagem de Pb imobilizado no ensaio de coluna aumentou de 37,9% na mistura com 1% de turfa a 95,4% na mistura com 10%. A mistura com maior proporção de turfa chegou a reter 96,3% do Pb no microcosmos, e 57,9% do Pb nos testes com incubação.

Quadro 4: Trabalhos com misturas de solo e turfa para diferentes finalidades.

Referência	Finalidade da mistura com turfa	Solos utilizados	Turfas utilizadas	Detalhes da mistura	Outras informações relevantes
Feustel e Bayers (1936)	Melhorar capacidade de armazenamento de água do solo e conservar a água disponível para plantas em períodos longos.	Solo limo-argiloso, Areia fina limosa, Areia de quartzo, (Provenientes dos EUA).	Turfa de Sphagnum, importada, Turfa de sedge (gramíneas), de Michigan, Turfa de Reed, de Nova Jersey.	Misturas solo:turfa nas razões 1:1, 1:2 e 1:4 (v/v), isto é, 1/2, 1/3 e 1/5 de turfa.	Foram determinados a capacidade de armazenamento de água, taxa de evaporação e conteúdo de água no ponto de murchamento; Os autores concluíram que as misturas não traziam benefícios de forma economicamente viável.
Eriksson (1988)	Estudar a influência dos teores de argila e de MO na adsorção de Cd e na sua disponibilidade para ser absorvido pela planta.	Solo arenoso, horizonte A, de Uppsala (Suécia); Solo argiloso, horizonte A, de Uppsala (Suécia).	Turfa proveniente de Uppsala, (Suécia), com 34,5% de carbono.	Argila+turfa, com 0, 5, 10, 25, 60 e 100% de turfa (m/m); Areia+turfa com 0, 5, 10, 25, 60 e 100% de turfa (m/m);	Foram feitos ensaios em vasos, com as misturas e com cultura de azevém perene e colza, por 2 anos; A adição de turfa aumentou a CTC mas também reduziu o Cd trocável, portanto, além da CTC, outro mecanismo importante foi a formação de complexos orgânicos; A absorção pela planta nem sempre está correlacionada com o Cd trocável extraído.
Díaz et al. (1993)	Avaliar a melhoria da estrutura do solo gerada pela adição de MO em regiões áridas e semiáridas.	Solos degradados em região árida a semiárida na Espanha.	Turfa de sedge (gramíneas), altamente humificada.	0, 10, 20, 30 e 40 kg de turfa por m ² de área (experimento em campo).	Experimento em campo, acompanhado por dois anos; Além de turfa, também foram feitas misturas com composto de resíduos urbanos; A mistura com o composto resultou no aumento da porcentagem de agregados estáveis, mas a turfa teve pouco efeito positivo nesse quesito; Alta correlação entre agregação e população de bactérias e fungos.
González-Pradas et al. (1998)	Aumentar capacidade de adsorção de diuron pelo solo.	Solo calcário do sudeste da Espanha.	Turfa comercial de NAVASA S.A. (Almeria/Espanha).	T0 – solo, amostra de controle (0,18% CO); T1 - 20 g de turfa para 500g de solo: 3,8% (m/m) ou 1,67% CO; T2 - 60 g de turfa para 500 g de solo: 10,7% (m/m) ou 4,61% CO	Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote com RSS 3/25 e 24 h de equilíbrio, e ensaios de coluna; Houve melhoria da capacidade de adsorção. Os parâmetros K_f e K_d das isotermas de adsorção aumentaram com a adição de turfa.

Referência	Finalidade da mistura com turfa	Solos utilizados	Turfas utilizadas	Detalhes da mistura	Outras informações relevantes
Franchi (2000)	Alterar as propriedades físico-hídricas e químicas do solo para recuperação de área degradada por mineração de areia.	Solo de uma área de extração de areia para construção civil em fase de recuperação em Jacareí-SP.	Turfeira SJ-II de São José dos Campos (SP), comercializada em mercado agrícola.	Mistura com teores de turfa em 2, 4, 6 e 8 % no solo (m/m).	A adição de turfa resultou na diminuição da densidade aparente, aumento da quantidade de macro e mesoporos, aumento da condutividade hidráulica, melhoria da CTC e capacidade tampão (a mistura de 8% de turfa no solo correspondeu a um aumento de 41,3% na CTC total).
Walczak et al (2002)	Investigar características hidro-físicas de mistura areia+turfa (que constitui método alemão para melhoria das propriedades agrícolas de áreas com turfeiras).	Areia de quartzo.	Turfa proveniente da região de Lublin (Polônia).	Misturas com 5, 20, 40, 60 e 80% de turfa (peso seco da turfa/peso total da mistura).	A adição da matéria orgânica aumentou a retenção de água e quantidade de água disponível para as plantas; Aumentou a quantidade de micro e mesoporos, diminuiu quantidade de macroporos.
Rasmussen, Fremmersvik e Olsen (2002)	Utilizar a mistura como barreira permeável para tratar água subterrânea contaminada por creosote.	Areia de quartzo, Noruega.	Turfa de Sphagnum (Kallak Peat-Industry, Trogstad, Noruega).	Mistura 20% de turfa, 80% de areia.	Realizaram ensaios de coluna, A barreira removeu 94 a 100% dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; 93 a 98% dos compostos aromáticos heterocíclicos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio; e 44 a 97% do total de fenóis.
Kumpiene et al. (2007)	Reduzir a mobilidade de Pb e Cu e mudar a distribuição desses metais nas frações do solo.	Solo coletado em estação de transbordo de uma área de mineração na Suécia.	Proveniente da Suécia, quase completamente não humificada com grande teor de fibras (conforme classificação de von Post).	10 kg de cinzas volantes de carvão (4,54% m/m), 10 kg de turfa (4,54% m/m), 200 kg de solo (90, 92%).	Foi misturado ao solo simultaneamente turfa e cinzas volantes de carvão; Os resultados foram positivos e diminuíram a mobilidade dos metais, reduzindo suas formas trocáveis.

Referência	Finalidade da mistura com turfa	Solos utilizados	Turfas utilizadas	Detalhes da mistura	Outras informações relevantes
Lee et al. (2013)	Reduzir a biodisponibilidade de Pb no solo.	Areia argilosa, contaminado em laboratório com 2000 mg Pb/kg.	Turfa Sphagnum.	Misturas com 1, 5 e 10% de turfa no solo (m/m).	Foram realizados testes de percolação em coluna, testes de microcosmos, e de incubação; Em todos os testes, a adição de turfa ao solo diminuiu a disponibilidade de Pb; A porcentagem de Pb imobilizado foi de 37,9% na mistura de 1% a 95,4% na mistura de 10%, nos ensaios de coluna.
Koshand e Fall (2016)	Avaliar propriedades geotécnicas das misturas para uso como <i>biocovers</i> (biocoberturas) em aterro (para oxidação de CH ₄ por bactérias metanotróficas).	Areia comercial (Ottawa sand, de Unimin Canada Ltd.).	Proveniente do Pântano Moose Creek, Canada.	Misturas turfa:areia nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1 (m/m)	O aumento da proporção de turfa gerou diminuição da condutividade hidráulica e térmica; e o aumento de ρ_{dmax} ; O teor de umidade associado ao máximo potencial de oxidação de CH ₄ foi menor para a mistura com menos turfa.
Egene et al. (2018)	Avaliar o impacto da adição de matéria orgânica na imobilização dos metais em solos historicamente contaminados por Zn e Cd.	Horizonte superficial de um solo da região de Campine (Bélgica) contaminado historicamente por deposição atmosférica da indústria de metais não ferrosos.	Turfa comercial Agroturf.	SC – solo, amostra de controle P1 – 2% de turfa no solo (m/m) P2 – 4% de turfa no solo (m/m)	Foram feitos experimentos em vasos (massa inicial de 500 g), acompanhados por 3 anos; Além da turfa, foram avaliados também biocarvão de azinheira e composto de resíduos de morango e alho-poró; O biocarvão foi eficiente na imobilização dos metais, mas a turfa e o composto aumentaram a biodisponibilidade de Cd e Zn.

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 Vale do Ribeira – Solo Residual

4.1.1 Localização e Acesso

O Vale do Ribeira localiza-se na região sudeste do país, abrangendo o sul do estado de São Paulo e o nordeste do estado do Paraná. É assim chamada devido a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape é limitada ao norte pela bacia do rio Tietê, a oeste pela bacia do rio Paranapanema, ao sul pela do rio Iguaçu e a leste por pequenos cursos d'água da vertente atlântica (Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC, 1999). A região abrange 31 municípios, sendo 22 paulistas e 9 paranaenses, e totaliza uma área de aproximadamente 28 mil km² (Prefeitura da Estância Turística de Eldorado, 2017). O acesso a essa região a partir de São Paulo se dá pela Rodovia Regis Bittencourt. Na Figura 9 é exibido o mapa de localização da região, com destaque para delimitação do município de Eldorado Paulista. O solo estudado na presente pesquisa foi coletado no município de Eldorado Paulista, na região do Vale do Ribeira, mais especificamente nas coordenadas S 24° 31' 12" e W 48° 04' 37. Trata-se de um solo residual, proveniente da alteração de uma rocha xistosa.

Figura 9: Localização do Vale do Ribeira, com destaque para o município de Eldorado Paulista.

Fonte: Adaptado de Programa Vale do Ribeira, Universidade Federal do Paraná.

4.1.2 Geologia

De acordo com Theodorovicz e Theodorovicz (2007), a bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape é resultado de uma história geológica complexa envolvendo diversos eventos geotectônicos desde a Era Arqueana. Por isso apresenta características

geoambientais variadas. Por exemplo, em relação a litologia, são encontradas rochas de diferentes tipos, origens, idades e composições químicas e mineralógicas.

CETEC (1999) agrupa as rochas da região em três grandes domínios geológicos: rochas metamórficas pré-cambrianas (com estruturas orientadas: xistosias, migmatíticas e gnáissicas); rochas magmáticas (representadas por corpos intrusivos graníticos, básicos e alcalinos), e coberturas sedimentares cenozoicas (sedimentos inconsolidados).

Theodorovicz e Theodorovicz (2007) destacam que, apesar da variedade, um aspecto típico para a maioria das rochas da região, é a composição, que tem o predomínio de minerais que quando se alteram se transformam em argila. Segundo os autores, rochas quartzosas são poucas e de distribuição bastante restrita.

Na Figura 10 é exibido um recorte do mapa geológico da Folha Eldorado Paulista, da CPRM (2013), detalhando a região do município de Eldorado Paulista. Conforme o relatório da CPRM (2013), e de acordo com o mapa, nessa região, os principais grupos litológicos são a Unidade Metapelítica e os depósitos sedimentares do Cenozoico (depósitos aluvionares e Formação Pariquera-Açu), e a sudeste do município, Biotita Granito Porfirítico Cinza e Unidade Paragnaissica.

A Unidade Metapelítica, da Sequência Serra das Andorinhas, do Grupo Açungui, abrange predominantemente corpos de filito e xisto carbonático. As rochas apresentam xistosidade bem desenvolvida e mineralogia composta essencialmente por muscovita, biotita e quartzo, podendo também apresentar granada, feldspato, clorita, calcita e dolomita. Podem ser encontrados alternadamente leitos ricos em quartzo e ricos em micas.

Os depósitos sedimentares dividem-se em depósitos aluvionares (constituídos de areias, cascalhos, siltes e argilas) e a Formação Pariquera-Açu (leques aluviais compostos principalmente por paraconglomerado e lamito, e depósitos lacustres formados por areia e argila siltosa).

Na Unidade Paragnaissica prevalecem paragnaisses e micaxistos grossos migmáticos, e a Biotita Granito Porfirítico Cinza apresenta predominantemente monzogranito, havendo ocorrências também de sienogranito, alcalifeldspato-granito e granodiorito.

Figura 10: Recorte do mapa geológico da Folha Eldorado Paulista, da CPRM (2013), com detalhe para a região do município de Eldorado Paulista.

Fonte: CPRM (2013).

Do ponto de vista geotectônico, a região do Vale do Ribeira está inserida na Faixa de Dobramento Ribeira, que apresenta falhas longitudinais subverticais, que constituem zonas de cisalhamento (CUNHA, 2003).

Além disso, a grande variedade de formações rochosas e eventos tectônicos teria sido o grande potencial mineral da região, que apresenta minérios metálicos, metálicos não ferrosos e preciosos. Existe também na região mineração de materiais naturais destinados a indústria de construção civil (THEODOROVICZ e THEODOROVICZ, 2007).

Conforme Cunha (2003), dentre os minérios metálicos não ferrosos destaca-se o Pb devido ao grande número de ocorrências. De acordo com o autor, os jazimentos de Pb são classificados em dois tipos, denominados Painelas e Perau. As jazidas do tipo Painelas

são formadas quase que exclusivamente por galena e pirita, com elevado teor de Ag. As mineralizações do tipo Perau, estão associadas as formações ferríferas ou baritíferas. Cerca de 95% das mineralizações de Pb da região são alocadas em rochas carbonáticas (GUIMARÃES, 2007).

4.1.3 Morfologia e Relevo

A maior parte da área da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape fica na Província Costeira, e o restante, ao norte da bacia, está no Planalto Atlântico (ALMEIDA, 1964). De acordo com Theodorovicz e Theodorovicz (2007), predomina um relevo montanhoso na região como um todo, mas pode-se diferenciar duas áreas: o Médio para o Alto Vale do Ribeira, onde prevalece relevo fortemente ondulado a montanhoso, com declividades médias de 20 a mais de 35%, e canais de drenagem em vales estreitos e profundos sem planície de deposição; e a área do Médio para Baixo Vale do Ribeira, a partir de Itapeúna, onde o relevo é mais suave, embora movimentado e irregular, com sistema de drenagem contendo planícies aluviais.

4.1.4 Clima e Vegetação

De acordo com a classificação de Köppen, 50% da área da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape apresenta clima do tipo subtropical úmido com verão quente, 45% é do tipo subtropical úmido com verão fresco, e os outros 5% apresenta clima do tipo tropical úmido sem estação seca. Vale destacar que estes limites não são perfeitamente definidos e podem variar anualmente (CETEC, 1999).

A região tem um período mais chuvoso de setembro a março e um período mais seco de abril a agosto. Os meses de maior pluviosidade são janeiro e fevereiro, e o mês de menor pluviosidade é agosto (MARTINS, 2012). A distribuição de chuvas é influenciada pela massa de ar Tropical Atlântica. A massa de ar Polar Atlântica também tem influência sobre a região, na queda de temperaturas (GUIMARÃES, 2007).

Conforme a Prefeitura de Eldorado (2017), a região do Vale do Ribeira abriga 61% da Mata Atlântica remanescente no Brasil, além de 150 mil hectares de restinga e 17 mil hectares de manguezais, sendo considerada Patrimônio Natural da Humanidade pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO).

4.1.5 Solos

A região do Vale do Ribeira apresenta grande variedade de solos. Podem ser citados latossolos, cambissolos, podzólicos e litólicos. De acordo com Theodorovicz e Theodorovicz (2007), uma vez que predominam rochas formadas por minerais que se alteram resultando em argilas, e também por conta do relevo e do clima na região, prevalecem os solos argilosos, em geral profundos, e pedogeneticamente diferenciados.

Segundo Bistrichi et al. (1981)³ *apud* Cassiano (2001), os solos do Alto Vale do Ribeira são em geral espessos e sujeitos a erosão intensa devido ao relevo e clima local, e os solos da região mais baixa são pacotes sedimentares (coluvionares, aluvionares e de várzea). Como no caso da área de estudo no município de Eldorado Paulista, Theodorovicz e Theodorovicz (2007) afirmam que a região é tão variada que é comum encontrar lado a lado, com diferença de poucos metros, rochas e solos com características geotécnicas muito diferentes.

O mapa pedológico da região é apresentado na Figura 11 e a partir dele, percebe-se que na área do município de Eldorado Paulista (área de estudo), predominam o latossolo vermelho-amarelo álico, o argissolo vermelho-amarelo, cambissolos e solos neossolos álicos (DALMAS, 2008).

Latossolos são solos muito intemperizados e evoluídos, profundos, com horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte superficial. Ocorrem em ambientes bem drenados, e possuem cor, textura e estrutura uniformes na profundidade (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2006).

Os argissolos apresentam diferenciação visível entre os horizontes. Possuem horizonte B imediatamente abaixo do A ou do E, com argila de baixa atividade. Apresentam alta coesão e plasticidade, devido ao alto teor de argila, que pode aumentar com a profundidade (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS - IAC, 2014).

Os cambissolos são solos pouco intemperizados, caracterizados pela ausência de desenvolvimento pedogenético. São solos com baixa profundidade, que apresentam minerais herdados da rocha mãe, podendo inclusive conter fragmentos da rocha. Geralmente apresentam uma textura média a fina (EMBRAPA, 2006).

³ BISTRICHI, A. C.; CARNEIRO, C. D. R.; DANTA, A. S. L. et al. (1981). Mapa geológico do Estado de São Paulo – 1: 5 000 000. Divisão Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. São Paulo, IPT. 126 p. (texto e mapa).

Já os neossolos são pouco intemperizados, rasos, que não apresentam alterações expressivas em relação a rocha de origem. São compostos predominantemente de areias. Podem também apresentar horizontes distintos herdados da rocha de origem. Não possuem horizonte B diagnóstico (IAC, 2014).

Figura 11: Mapa pedológico do Vale do Ribeira de Iguape e Litoral Sul.

Fonte: Dalmas (2008).

4.2 Bacia Hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu – Turfa

A amostra utilizada neste estudo é uma turfa comercial fornecida pela empresa Axihum Fertilizantes (antiga Agrolatina). Segundo informado pela empresa, foi coletada em uma turfeira no município de Cravinhos (SP), na bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu. Na Figura 12 é apresentado o mapa de localização da área.

Figura 12: Bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu, com destaque para a região da sub-bacia do Ribeira da Onça (município de Cravinhos), local da turfeira.

Fonte: Lima (2017).

A bacia hidrográfica do Rio Mogi Guaçu está localizada no nordeste do estado de São Paulo (a uma distância média de 200 km da capital) e sudoeste do estado de Minas Gerais. Abrange uma área total de 17.450 km², dos quais cerca de 15.004 km² estão em território paulista (ZIBORDI, 2004; COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA - CBH MOGI, 2015). A

porção paulista da bacia hidrográfica constitui a chamada Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGHI) 9, limitada pelas UGRHIs Pardo, Piracicaba-Capivari-Jundiaí, Baixo Pardo-Grande, Tietê-Jacaré; Turvo-Grande e Tietê-Batalha (LOPES; TEIXEIRA, 2012). A UGRHI 9 abrange 59 municípios. O município de Cravinhos está contido parcialmente nesta unidade (CBH MOGI, 2015).

A região apresenta dois tipos de clima, conforme a classificação de Köppen: Cwa (clima temperado úmido com inverno seco e verão quente) e Aw (clima tropical com estação seca de inverno). O primeiro é caracterizado por verões quentes e chuvosos e temperatura média do mês mais quente superior a 22°C. Já o segundo apresenta chuvas de verão e inverno seco, com temperatura média do mês mais frio superior a 18°C. O município de Cravinhos, especificamente, apresenta clima do tipo Cwa (CBH MOGI, 2015).

A geologia da área é variada. Conforme a Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (SSRH, 2015), na parte mais a leste da bacia hidrográfica, destacam-se as Formações Aquidauana, Varginha Guaxupé e Itararé, com rochas cristalinas e relevo montanhoso. No centro da bacia, encontram-se as Formações Botucatu, Piramboia e Passa Dois, com destaque para as rochas areníticas. O relevo é ondulado e suave ondulado. Por último, na porção oeste, são encontradas as Formações Bauru, Serra Geral e Botucatu. Nessa área, o relevo é ondulado e fortemente ondulado.

Do ponto de vista geomorfológico, a bacia está inserida no Planalto Atlântico, sucedido a oeste pela Depressão Periférica, e pelas Cuestas Basálticas (SSRH, 2015).

O mapa pedológico da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu é exibido na Figura 13. Nas proximidades do município de Cravinhos, observa-se que predominam os latossolos roxos e os solos hidromórficos. Latossolos roxos são solos bem drenados, com pouca diferenciação entre os horizontes. Apresentam coloração vermelho-aroxeada, e são argilosos, porosos e profundos (ZIBORDI, 2004). Os solos hidromórficos são solos intrazonais, nos quais as características de solos zonais não se desenvolveram devido principalmente a influência da presença da água (ZIBORDI, 2004). Podem apresentar cores cinzentas a pretas e teores de CO médios e altos. O hidromorfismo permanente pode favorecer condições para formação de turfeiras (EMBRAPA, 2006).

Figura 13: Mapa pedológico da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu.

Fonte: Zibordi (2004).

A turfeira associada ao rio Mogi Guaçu é de ambiente fluvial, associada a planície de inundação bem desenvolvida e que acompanha os meandros do rio. Apresenta mais de 18 697 000 m³ de reserva, em espessura variável, comumente de 1 a 3 metros. A turfa deste local apresenta comumente elevado teor de cinzas devido a inundações periódicas (CABRAL JUNIOR et al., 2001).

A turfa fornecida foi previamente caracterizada por Lima (2017) e seus principais resultados são apresentados no Quadro 5.

Quadro 5: Características da turfa utilizada para as misturas com o solo residual.

Parâmetro	Valor médio	Unidade
Teor de argila (ABNT 6502/95)	90,4	g/kg
Teor de silte (ABNT 6502/95)	173,7	g/kg
Teor de areia fina (ABNT 6502/95)	194,2	g/kg
Teor de areia média (ABNT 6502/95)	246,2	g/kg
Teor de areia grossa (ABNT 6502/95)	295,5	g/kg
Massa específica dos sólidos	1,811	g/cm ³
Teor de umidade (40-50°C)	18,2	%
pH _{H2O}	5,1	-
pH _{KCl}	4,1	-
Δ pH	-1,0	-
PESN	3,6	-
Eh	+ 432,0	mV
CE	448,0	μS/cm
C/N	31,7	-
H/C	0,1	-
CO (seca a 65°C)	21,5	%
MO (Kiehl, 1985)	520,4	g/kg
Teor de cinzas	479,6	g/kg
Pb	39,0	mg/kg
Zn	13,3	mg/kg
CTC	91,0	cmol/kg
SiO ₂	33,9	%
Al ₂ O ₃	12,3	%
Fe ₂ O ₃	2,2	%

-: adimensional.

Fonte: Lima (2017).

A turfa coletada na bacia do rio Mogi-Guaçu é classificada como moderadamente ácida e com alto teor de cinzas, conforme a norma ASTM D4427/13. Lima (2017) concluiu que o material possui características promissoras quanto a adsorção de cátions metálicos. Apresentou ΔpH igual a -1,0 e PESN igual a 3,6, valor inferior ao pH 5,1. Esses dados são indícios da predominância de cargas negativas na superfície dos colóides. Além disso, o elevado teor de matéria orgânica (520,43 g/kg) e a CTC de 91,0 cmol/kg também favorecem o processo de adsorção.

Lima (2017) também realizou ensaios de equilíbrio em lote para avaliar a capacidade de adsorção de Pb, Zn e Cd da turfa. Conforme a autora, a isoterma de Langmuir é a que ajustou melhor os dados experimentais, para os três metais. O incremento de concentrações iniciais de 26 a 214 mg/L resultou na diminuição da porcentagem de adsorção de Pb de 100 para 71,9%;

e da porcentagem de adsorção de Zn de 81,4 a 27,8%. Para o Cd, o incremento de concentrações iniciais de 18 a 163 mg/L resultou na diminuição de eficiência de adsorção de 90,9 a 39,5%.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais Empregados na Pesquisa

5.1.1 Solo Residual

O solo empregado nesta pesquisa foi coletado no município de Eldorado Paulista, na região do Vale do Ribeira. O solo foi escolhido porque essa porção do Vale do Ribeira está livre de contaminação, além de ser um material representativo do local.

Trata-se de um solo residual, proveniente da alteração de rocha xistosa. Esse solo foi coletado na porção superficial do perfil (0-40 cm). O material é altamente intemperizado, com coloração rosada e branca (Figura 14).

Depois da coleta, já no laboratório, o solo foi submetido à secagem a sombra, passado em peneira de abertura de 2 mm, homogeneizado e quarteado pelo método da pilha alongada.

Figura 14: Solo residual estudado na presente pesquisa.

Fonte: Cedida por Rodrigues, V. G. S.

5.1.2 Turfa

Nesta pesquisa foi utilizada uma turfa comercial fornecida pela empresa Axihum Fertilizantes (Figura 15) e proveniente da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu. A turfa foi previamente passada em peneira de abertura de 2 mm, homogeneizada e quarteada.

Figura 15: Amostra de turfa fornecida pela empresa Axihum Fertilizantes, passada em peneira de abertura de 2 mm.

Fonte: a autora.

5.1.3 Misturas

Como já mencionado anteriormente, visando melhorar a capacidade de adsorção do solo, foram preparadas misturas do solo residual com a turfa comercial em duas proporções diferentes: a) Mistura 1 (M1), com 10% de turfa (1350 g de solo + 150 g de turfa); e b) Mistura 2 (M2), com 20% de turfa (1200 g de solo + 300 g de turfa). Nos dois casos, as porcentagens são relativas a massa (massa de turfa em relação a massa total da mistura).

A escolha dessas proporções foi realizada com base na experiência de outros autores (Quadro 4). A adição de 10% de turfa ao solo foi utilizada por Eriksson (1988) e Lee et al. (2013) para aumentar a imobilização de Cd e Pb, respectivamente. Franchi (2000) utilizou uma proporção semelhante, de 8%, e conseguiu o aumento da CTC em 41,2%. A proporção de 20% de turfa no solo foi utilizada por Rasmussen, Fremmersvik e Olsen (2002) para melhorar a adsorção de contaminantes orgânicos. Uma proporção semelhante, de 25%, foi usada por Eriksson (1988) para aumentar a imobilização de Cd. Ademais, buscou-se conciliar a necessidade da melhoria da capacidade de adsorção de metais com a necessidade de que a proporção de turfa adicionada fosse viável de ser empregada na prática.

Para preparação das misturas, primeiramente pesou-se a massa adequada de solo e de turfa (Figura 16 a). Após a pesagem, os dois materiais foram colocados em um recipiente de plástico e misturados com bastão de vidro (Figura 16 b e c). Em seguida foi realizada homogeneização e quarteamento pelo método da pilha alongada, duas vezes consecutivas (Figura 16 d) para cada mistura. As misturas foram armazenadas em sacos plásticos.

Figura 16: Preparação da Mistura 2: a) Pesagem da massa adequada de turfa para a mistura; b) Solo e turfa no recipiente plástico; c) Mistura manual dos materiais no recipiente plástico; d) Pilha alongada do procedimento de quarteamento da mistura.

Fonte: a autora.

5.2 Ensaios Laboratoriais

Os ensaios laboratoriais foram realizados em duas etapas distintas. A primeira etapa visava caracterizar o solo residual (física e quimicamente) e avaliar a capacidade de adsorção de Pb e de Cd por esse solo (isolado). A segunda etapa consistiu na avaliação das características das misturas preparadas (Misturas 1 e 2), e das possíveis melhorias para a aplicação desejada. O Quadro 6 apresenta a lista de ensaios realizados para cada material estudado: solo e misturas.

Quadro 6: Síntese dos ensaios realizados para cada material estudado.

	Determinação	Método	Solo	M1	M2
Caracterização	Análise granulométrica conjunta	ABNT: NBR 7181/2016			
	Limites de consistência: LL e LP	ABNT: NBR 6459/1984 e 7180/1984			
	CTC	RAIJ et al. (2001)			
	Área superficial específica, volume e tamanho de poros	Fisiosorção de nitrogênio, método BET			
	Parâmetros físico-químicos: pH _{H2O} , pH _{KCl} , Eh, CE	EMBRAPA (2011)			
	PESN	Titulação potenciométrica, adaptado de Rocha et al. (2000)			
	Teor de MO e CO	ABNT: NBR 13600/1996 e RAIJ et al. (2001)			
	MEV e EDS	Raimondi (2014) Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440			
	FRX	Equipamento de FRX PANanalytical modelo MiniPal4			
	FTIR	Amostra moída com KBr Equipamento Perkin Elmer 1000, acessório DRIFT			
	Análise elementar CHN	CHNS/O da PerkinElmer			
	DRX	Difratômetro Philips X'Pert			
	Análises térmicas	ATD e ATG – Equipamento Setaram Labsys Mackenzie (1957) e Tan et al. (1986)			
	Ensaio de Compactação Proctor Normal	ABNT: NBR 7182/1986			
	Ensaio de compressão triaxial	Tipo CU ASTM D4767/2011			
	Determinação da condutividade hidráulica	Head (1998)			
Adsorção	Teste de melhor RSS	EPA (1992)			
	Ensaio de equilíbrio em lote com Pb e Cd	EPA (1992)

: O ensaio foi realizado.

Fonte: a autora.

5.2.1 Análise Granulométrica

O ensaio de granulometria conjunta foi realizado conforme recomendações da norma da ABNT, NBR 7181/2016 *Solo: Análise Granulométrica*. Esse ensaio permite a obtenção da porcentagem de ocorrência de diferentes tamanhos de partículas do solo, ou seja, permite traçar a sua curva granulométrica, o que fornece informações importantes para a sua caracterização (NOGUEIRA, 1995).

O ensaio consiste em uma etapa de sedimentação, para determinação da porcentagem de ocorrência das partículas finas, e uma etapa de peneiramento, para as partículas de areia e pedregulho. A etapa de sedimentação é baseada na lei de Stokes. A lei de Stokes é expressa pela Equação 10, em que d é o diâmetro equivalente da partícula, v é a velocidade terminal, μ é a viscosidade dinâmica do fluido, ρ_s é a massa específica das partículas, e ρ_f é a massa específica do fluido. Cabe destacar que a lei de Stokes se aplica somente para fluxo laminar (LIMA; LUZ, 2001).

$$v = \left(\frac{1}{18\mu} \right) \cdot d^2 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f) \quad (\text{Equação 10})$$

Esse ensaio foi realizado em duplicata no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.2.2 Determinação dos Limites de Consistência

A determinação dos limites de consistência é importante para caracterizar a mudança de comportamento do solo com o teor de umidade (NOGUEIRA, 1995). A determinação do limite de liquidez (LL) foi realizada de acordo com a norma NBR 6459/1984 *Solo: Determinação do Limite de Liquidez*, da ABNT, utilizando o aparelho de Casagrande. O procedimento descrito na norma foi repetido para 6 diferentes teores de umidade. O limite de liquidez é caracterizado pela umidade correspondente a 25 golpes no aparelho de Casagrande. A determinação do limite de plasticidade (LP) foi realizada em triplicata conforme a norma NBR 7180/1984 *Solo: Determinação do Limite de Plasticidade*, da ABNT.

Uma vez determinados os limites de liquidez e de plasticidade do solo, foram calculados o índice de plasticidade (IP), conforme Equação 11, e a atividade da fração argila (AA), conforme definido por Skempton (1953) (Equação 12).

$$IP = LL - LP \quad (\text{Equação 11})$$

$$AA = \frac{IP}{\% < 0,002 \text{ mm}} \quad (\text{Equação 12})$$

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.2.3 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A determinação da CTC é essencial na caracterização de solos, principalmente visando aplicação para retenção de contaminantes. A CTC, basicamente, evidencia a aptidão do solo em reter e trocar íons carregados positivamente na superfície coloidal. Trata-se de uma propriedade apresentada pelas argilas, e distintiva de cada argilomineral (SANTOS, 1989).

A determinação da CTC foi realizada através da metodologia descrita no Manual de análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais do IAC (RAIJ et al., 2001), no Laboratório de Solos do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz (ESALQ - USP). Primeiramente foi realizada a extração de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} com resina trocadora de íons e determinação em espectrofotômetro de absorção atômica. Foi determinado o Al trocável extraído com cloreto de potássio 1 M, e determinada a acidez potencial (H+Al) com solução tampão SMP (sigla baseada nos autores Shoemaker-McLean-Pratt). A CTC é a soma das bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) com a acidez potencial.

5.2.4 Determinação da Área Superficial, Volume e Tamanho dos Poros

A determinação da área superficial específica do solo e das características dos poros contribuem para o melhor entendimento dos fenômenos de interação que ocorrem na superfície das partículas. Por exemplo, Langmuir (1997) afirma que a capacidade adsorptiva de um material é proporcional a superfície específica.

A determinação da área superficial específica do solo e das misturas, bem como do volume e do tamanho dos poros, foi realizada no Instituto de Química de São Carlos (IQSC - USP). A área superficial específica foi determinada por fisiosorção de nitrogênio. As isotermas foram obtidas em um instrumento Quantachrome NOVA 1000 versão 10.01, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros foi estimado com a quantidade de nitrogênio adsorvida a pressão relativa $P/P_0 = 0,98$. As amostras foram degaseificadas a 200°C sob um fluxo de N_2 por 6 horas.

5.2.5 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

O pH é uma propriedade importante no comportamento de contaminantes no solo. Exerce influência sobre a carga superficial de partículas de óxidos e hidróxidos de Al, Fe³⁺, Mn⁴⁺ e Si e de argilominerais como a caulinita (LANGMUIR, 1997). A protonação ou desprotonação dos grupos funcionais da superfície da matéria orgânica do solo, isto é, o desenvolvimento de cargas positivas e negativas nesses grupos também é dependente do pH. Além disso, metais potencialmente tóxicos podem precipitar em ambientes ligeiramente alcalinos (YONG, 2001). Assim, é essencial a determinação deste parâmetro para caracterização do solo estudado.

A determinação do pH foi realizada em água deionizada (pH_{H2O}) e em solução de KCl 1M (pH_{KCl}), de acordo com a metodologia descrita pela EMBRAPA (2011). As suspensões foram preparadas com 20 g de solo e 50 mL de solução (água deionizada ou solução de KCl), razão 1/2,5. Essas suspensões foram agitadas com bastão de vidro e deixadas em repouso por 1 hora. Esse procedimento foi realizado em triplicata e a leitura deste parâmetro foi obtida a partir do emprego de pHmetro DIGIMED DH21 e eletrodo de vidro DIGIMED. A determinação do pH em água e do pH em KCl permite o cálculo do delta pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H2O}}$), sendo então possível inferir sobre o sinal das cargas elétricas superficiais das partículas. Se pH_{KCl} é menor que o pH_{H2O}, o ΔpH é negativo, o que quer dizer que as cargas na superfície das partículas são predominantemente negativas. Já se o pH_{KCl} é maior, o ΔpH é positivo e as cargas são predominantemente positivas.

A condutividade elétrica (CE) e o Eh foram determinados na mesma suspensão (solo + água deionizada) que foi usada para o pH. A leitura da CE foi realizada em condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04. O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

5.2.6 Determinação do Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN)

O PESN é o valor de pH do solo no qual a diferença entre o número de mols de H⁺ e OH⁻ adsorvidos não varia com a concentração do sal. O seu valor concede informação sobre as cargas elétricas na superfície das partículas. Se o PESN é menor que o pH medido em água, as cargas superficiais das partículas são predominantemente negativas. Se o valor de PESN é

maior que o pH em água, as cargas superficiais são predominantemente positivas (SPOSITO, 1984; SPARKS, 1995).

Alleoni, Mello e Rocha (2016) afirmam que medições diretas de cargas e interações entre as superfícies dos coloides e íons ainda não são possíveis por se tratar de escala submicroscópica. Existem, então, métodos indiretos como a titulação potenciométrica, que é realizada adicionando-se volumes conhecidos de ácido ou de base à suspensão de solo e medindo o pH resultante. O processo é repetido com diferentes forças iônicas usando um eletrólito indiferente como soluto de suporte.

O eletrólito de suporte e suas concentrações podem variar. Van Raij (1973) e Silva et al. (1996) utilizaram soluções de NaCl em concentrações de 1, 0,1, 0,01 e 0,001 M. Alves, Macedônio e Lavoretti (2002) adaptaram o método usando apenas três series eletrolíticas constituídas por soluções NaCl 0,1; 0,01 e 0,001 M. Já Rocha et al. (2000) e Casagrande et al. (2003) utilizaram o KCl como eletrólito de suporte. Rocha et al. (2000) fizeram a titulação em soluções de KCl 0,1, 0,01 e 0,001 M.

Na presente pesquisa, a titulação potenciométrica foi realizada utilizando-se HCl como ácido, NaOH como base e KCl como eletrólito de suporte. Em uma primeira etapa foi preparada uma série de soluções com concentrações crescentes de ácido e de base (0,002 M; 0,004 M; 0,008 M e 0,016 M) diluídas em soluções de KCl 0,1 M; 0,01 M e 0,001 M. Essas soluções foram obtidas a partir da diluição de soluções padrões concentradas.

Na segunda etapa, foram preparadas suspensões com 4,0 g de material (solo ou mistura) e 20 mL de cada uma das soluções. As suspensões foram mantidas a temperatura ambiente por 24 horas com agitações manuais ocasionais e, em seguida, os pH foram lidos em pHmetro DIGIMED DH 21 com eletrodo de vidro. Plotou-se gráficos com os valores de pH de equilíbrio em função das quantidades de H^+ (para as soluções ácidas) ou OH^- (para as soluções básicas) adsorvidas.

A Tabela 1 exibe a quantidade de H^+ ou OH^- por kg de solo calculadas para as diferentes concentrações das soluções utilizadas no ensaio.

Tabela 1: Quantidade de íons H^+ ou OH^- por massa de solo em cada suspensão preparada na titulação potenciométrica para determinação do PESN

Soluções	mmol H^+ ou OH^- por kg de solo
HCl (0,002 M)	- 10
HCl (0,004 M)	- 20
HCl (0,008 M)	- 40
HCl (0,016 M)	- 80
NaOH (0,002 M)	10
NaOH (0,004 M)	20
NaOH (0,008 M)	40
NaOH (0,016 M)	80

Fonte: a autora.

Plotando no gráfico as três curvas de titulação, uma para cada concentração de sal (as diferentes concentrações de KCl nas quais os ácidos e bases foram diluídos), o ponto onde elas se interceptam indica o valor de pH equivalente ao PESN.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

5.2.7 Teor de Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico (CO)

A fração de MOS tem papel importante na adsorção de cátions metálicos devido a sua alta reatividade (SPARKS, 1995). A determinação do teor de MO do solo e das misturas foi realizada através de duas metodologias diferentes. Primeiramente, foi utilizada a norma NBR 13600/1996 *Solo: Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C*, na qual o teor de MO é calculado como sendo a perda de massa entre a amostra inicial (seca em estufa a 105-110°C) e a final (após combustão em mufla a 440°C). O teor de CO foi obtido indiretamente, através da divisão pelo fator de correlação 1,7, normalmente utilizado para conversão de valores de MO em CO para solos, tendo em vista que 52 a 58% da MO morta do solo é carbono (CARMO; SILVA, 2012, DICK et al., 2016). Esse ensaio foi realizado em triplicata no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

Também foi determinado o teor de MO do solo e das misturas de acordo com a metodologia descrita no Manual de análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais do IAC (RAIJ et al., 2001), no Laboratório de Solos do Departamento de Ciência do

Solo da ESALQ - USP. O método é baseado na oxidação do carbono C^0 a CO_2 por íons dicromato em meio fortemente ácido. Para isso, a amostra de solo foi agitada com solução de dicromato de sódio e ácido sulfúrico. O excesso de dicromato na solução foi determinado por titulação com íons Fe^{2+} obtidos de uma solução de sulfato ferroso amoniacal. Considera-se na reação que o dicromato reduzido é igual ao CO existente na amostra. Em seguida, o teor de MO foi calculado indiretamente através do CO, multiplicando pelo fator de correlação 1,7.

5.2.8 Análise Elementar: Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N)

A análise elementar é uma técnica de referência para determinação de porcentagens de C, H e N em uma amostra. É baseada na combustão a seco, em uma atmosfera de oxigênio puro. Conforme Gatto et al. (2009), esse procedimento tem sido muito utilizado para determinação dos teores de C nos solos, pois permite a oxidação de todas as formas de carbono, isto é, o teor de C obtido pelo analisador elementar é de carbono total (CT), compreendendo formas orgânicas e inorgânicas.

A determinação da composição elementar de C, H e N do solo e das misturas analisados na presente pesquisa foi realizada através de técnica instrumental de análise elementar em um equipamento CHNS/O da PerkinElmer, disponível no Laboratório de Caracterização Físico-Química da Embrapa Instrumentação. As amostras foram envolvidas por uma cápsula de estanho e submetidas a oxidação, o que resulta na liberação de gases CO_2 , H_2O e NO_2 . Os gases foram separados em uma coluna cromatográfica, e quantificados por um detector de termcondutividade. Os resultados foram convertidos para porcentagens de C, H e N.

5.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS)

O método de MEV/EDS permite estudar a morfologia dos grãos e determinar os constituintes das amostras de solo através de uma análise química semi-quantitativa. Este ensaio foi executado conforme a metodologia descrita por Raimondi (2014), com preparação de pastilhas prensadas e *stubs*. As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e *I probe* de 200 pA. As amostras foram recobertas com carbono em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise.

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado ao MEV. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e *I probe* de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320 x 320 µm. Essas análises foram realizadas na CAQI - IQSC - USP.

5.2.10 Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-X permite detectar os elementos químicos presentes na amostra e a sua proporção. Trata-se de um dos métodos mais utilizados na rotina de análise de materiais geológicos, porque cobre um grande número de elementos (BAIN, MCHARDY e LACHOWSKI, 1996).

Para realização dessa análise, as amostras foram acondicionadas num porta amostras e analisadas em equipamento de Fluorescência de Raios-X PANanalytical modelo MiniPal4, que usa metodologia de análise semi-quantitativa baseada no *software* Omnian. Esse *software* calcula a propagação dos raios-X que saem da fonte, passam pelo caminho óptico contendo a amostra e chegam até o detector. As intensidades de FRX observadas são comparadas com as de padrões de calibração registradas no equipamento, fornecendo assim uma estimativa da concentração dos elementos na amostra. Essas análises foram realizadas na CAQI - IQSC - USP.

5.2.11 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um método que analisa a absorção da radiação na região do infravermelho pela amostra sob investigação. É uma técnica muito utilizada para análise qualitativa da composição de grupos funcionais de substâncias húmicas (STEVENSON, 1982; TAN, 1996). O método também é utilizado para identificar argilominerais (TAN, 1996).

Essa análise foi realizada no IQSC, utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer 1000, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. O acessório utilizado foi o de DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). A amostra de solo foi moída e misturada a brometo de potássio (KBr).

Na espectroscopia de infravermelho, emite-se radiação infravermelha variando-se a frequência. Uma parte da radiação infravermelha é absorvida pela amostra e outra parte é transmitida. O espectro de transmissão e absorção molecular é único para cada composto, de

forma a permitir a sua identificação. O acessório de refletância difusa (DRIFT) é usualmente empregado para obter espectros de infravermelho de pós ou outros materiais sólidos (PAVIA et al., 2001).

A interpretação dos espectros foi realizada com base em Tan (1996), Pavia et al. (2001) e também no banco de dados de espectros de FTIR do Instituto de Química da Universidade de Tartu (2017).

5.2.12 Difratomatografia de Raios – X (DRX)

A DRX é uma técnica de identificação de fases cristalinas muito utilizada no reconhecimento de argilas (TAN, 1992). Essa técnica complementa as análises químicas, uma vez que fornece informação não só sobre a presença dos elementos químicos na amostra mas também sobre seu arranjo (ALBERS et al. 2002).

Para realização desta análise o solo foi desagregado suavemente em almofariz de ágata e então foram separadas duas amostras: uma com a fração total do solo, e outra com a fração passante em peneira de 400# da ASTM (partículas < 38 µm). As amostras foram analisadas de duas maneiras diferentes: em pó no porta-amostras (para análise de agregados não orientados) e em lâminas (análise dos agregados orientados).

Em uma primeira análise, colocou-se cerca de 1 g de cada amostra em porta-amostras de alumínio do difratômetro de raios-X, comprimindo levemente o pó para não ser conferida uma orientação preferencial aos cristais. Em uma segunda metodologia, foram preparadas lâminas. Cerca de 2 g de cada amostra de solo foram colocadas em recipiente com 40 mL de água destilada e três gotas de hexametáfosfato, como defloculante (Figura 17 a). Agitou-se por cerca de 60 segundos em agitador por ultrassom (Figura 17 b), e então as suspensões ficaram em repouso por 15 min. Pipetou-se 1 mL da solução nas lâminas de vidro e esperou-se secar à temperatura ambiente (Figura 17 c). As lâminas foram submetidas a tratamento com glicerol e aquecimento a 500°C para análise no mesmo difratograma.

Todos os difratogramas foram obtidos em difratômetro Philips X'Pert, constituído por um gerador MPPC, um goniômetro PW3050, um microprocessador PW 3040/60 com registro em impressora. A radiação utilizada foi de Cu, com comprimento de onda de 1,5405 Å. O difratômetro trabalhou entre os ângulos de 4° e 65°, com velocidade de 0,02°/s. A análise foi realizada no Laboratório de Raios-X do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (UA), em Portugal.

Figura 17: Preparação das lâminas para análise em DRX. a) Suspensões preparadas com solo, água destilada e hexametáfosfato de sódio; b) Equipamento de ultrassom utilizado; c) Lâminas com a suspensão secando ao ar.

Fonte: a autora.

5.2.13 Análises Térmicas

Análises térmicas consistem na determinação de algum parâmetro físico (por exemplo peso, energia ou dimensão) em função da temperatura. Essas técnicas permitem identificar as substâncias presentes em uma amostra porque a mudança do parâmetro físico medido é resultado das reações que acontecem sob o calor, e as reações são relacionadas com as substâncias (TAN, et al., 1986).

Foram realizadas análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) simultaneamente, no laboratório do Departamento de Cerâmica e Engenharia de Materiais da UA, com equipamento Setaram Labsys. A amostra foi aquecida até 1000 °C, em uma velocidade de 10°C por minuto, registrando a diferença de temperatura e a massa. A interpretação dos resultados foi realizada conforme Mackenzie (1957) e Tan et al. (1986).

5.2.14 Ensaio de Compactação

Os parâmetros de compactação de uma barreira selante de argila são de extrema importância para garantir baixas condutividades hidráulicas e resistência (QIAN; KOERNER; GRAY, 2002). O ensaio de compactação foi realizado de acordo com a norma NBR 7182/1986 *Solo: Ensaio de Compactação* da ABNT. A compactação foi realizada para uma energia igual a do Proctor Normal. Utilizou-se um cilindro com volume útil de 1.000 cm³ e um soquete com massa igual a 2,50 kg. A altura de queda do soquete foi fixada em 0,305 m e a compactação foi

feita em 3 camadas, com 26 golpes por camada, resultando em uma energia de compactação de 583 kJ/m^3 . A compactação foi realizada para 5 pontos, isto é, em amostras de solo com 5 diferentes teores de umidade. O ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia (EESC-USP).

5.2.15 Ensaio de Compressão Triaxial e Determinação da Condutividade Hidráulica

Para o estudo da resistência ao cisalhamento do solo, foi realizado ensaio de compressão triaxial do tipo consolidado não drenado (CU), descrito na norma ASTM D4767/2011: *Standard test method for consolidated undrained triaxial compression test for cohesive soils*, no qual permite-se que a pressão de água durante o adensamento seja dissipada, mas não a pressão de água durante o cisalhamento. A medição da resistência não drenada retrata a condição na qual as pressões neutras originadas a partir de um carregamento não são dissipadas em uma escala de tempo concordante ao tempo de aplicação do carregamento, o que acontece com solos argilosos devido a sua baixa condutividade hidráulica.

Os ensaios de compressão triaxial e a determinação da condutividade hidráulica serão descritos em um único tópico porque a determinação da condutividade hidráulica foi realizada utilizando a câmara triaxial como um permeâmetro de parede flexível, como descrito por Head (1998).

As seguintes etapas foram realizadas: calibração do equipamento; preparação dos corpos de prova compactados; impermeabilização dos corpos de prova, montagem da câmara e percolação; saturação por contra pressão; determinação da condutividade hidráulica (o que foi realizada apenas para um corpo de prova); adensamento e cisalhamento das amostras. Essas etapas são detalhadas a seguir:

5.2.15.1 Calibração do Equipamento

O equipamento foi calibrado e obteve-se constantes de calibração para as variáveis medidas, que são: a força aplicada ao pistão, variação de volume, pressão neutra e deslocamento (encurtamento do corpo de prova). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes de calibração para as variáveis medidas no equipamento de compressão triaxial.

Variável	Constante
Força	0,1764 Kgf
Variação de volume	0,09473 cm ³
Pressão Neutra	0,10271 kPa
Deslocamento	0,003679 mm

Fonte: a autora.

5.2.15.2 Preparação dos Corpos de Prova

Primeiramente pesou-se aproximadamente 3 kg de amostra do solo, determinou-se o teor de umidade, e calculou-se a quantidade de água a ser adicionada para chegar ao w_{otimo} de 26,3%. Adicionou-se a quantidade de água necessária, homogeneizando a amostra com ajuda de ferramentas e peneira de abertura larga (4#). A amostra foi armazenada em um saco fechado e mantida na câmara úmida para manutenção da umidade (Figura 18a).

Em seguida, os corpos de prova foram compactados nos parâmetros ótimos obtidos no ensaio de compactação Proctor Normal (ρ_{dmax} de 1,515 g/cm³ e w_{otimo} de 26,3%). O cilindro usado para compactação apresenta diâmetro D igual a 5,1 cm, e altura l igual a 10 cm. Assim, seu volume calculado é $Vc = \pi \frac{5,1^2}{4} = 204,3 \text{ cm}^3$.

Multiplicando esse volume pela massa específica seca requerida (ρ_{dmax} obtido no ensaio de compactação = 1,515 g/cm³), obteve-se a massa de solo seco a ser utilizada para cada corpo de prova $M_s = 204,3 \text{ cm}^3 \times 1,515 \text{ g/cm}^3 = 309,51 \text{ g}$. Utilizou-se, então, cerca de 309,51 g de solo seco em cada corpo de prova.

Considerando que o teor de umidade ótimo w_{otimo} obtido no ensaio de compactação foi de 26,3%, a massa de solo necessária foi $M_{solo} = M_s (1+w) = 309,51(1+0,263) = 390,91 \text{ g}$.

Definiu-se que a compactação seria realizada em 4 camadas de 2,5 cm de altura. Assim, para cada uma delas, utilizaria-se cerca de $390,91 \text{ g} / 4 \text{ camadas} = 97,73 \text{ g}$ de solo. Dessa maneira, separou-se 98 g de solo para serem usados em cada camada. A Figura 18 b mostra o cilindro usado na compactação.

Uma vez compactado, o corpo de prova foi retirado do cilindro com o extrator de amostra, foi pesado e mediu-se seu diâmetro e altura com o paquímetro, o que possibilitou o cálculo dos seus índices físicos. Foi então enrolado com papel filme (Figura 18 c) e colocado em um dessecador para evitar perda de umidade.

Figura 18: Preparação dos corpos de prova para ensaio de compressão triaxial. a) armazenamento da amostra de solo que teve seu teor de umidade ajustado e foi homogeneizada; b) compactador; c) os três corpos de prova compactados devidamente protegidos prontos para serem utilizados no ensaio.

Fonte: a autora

5.2.15.3 Impermeabilização dos Corpos de Prova, Montagem da Câmara e Percolação

Posicionou-se a base da câmara em uma bancada. Em cima da base, colocou-se uma pedra porosa e um papel filtro. É importante registrar que as pedras porosas usadas nessa etapa já haviam sido previamente imersas em água para saturação. Posicionou-se então o corpo de prova em cima deste conjunto juntamente com uma membrana de látex ao redor da sua base. Outro pedaço de papel filtro foi colocado em cima do corpo de prova (Figura 19 a). Espalhou-se uma graxa de silicone em todo o corpo de prova posicionado e colocou-se uma camisinha ao seu redor para vedá-lo e impedir fluxo preferencial nas laterais (Figura 19 b). Colocou-se uma outra pedra porosa no topo e adicionou-se uma outra membrana de látex na ponta superior (Figura 19 c). Depois de passar uma segunda vez a graxa de silicone no corpo de prova, foi colocada a membrana de látex comprida, em todo seu comprimento (Figura 19 d). As membranas usadas foram testadas antes do encamisamento.

Posicionou-se então o dispositivo do topo da câmara em cima do corpo de prova (Figura 19 e). Passou-se a graxa de silicone no êmbolo interno das câmaras e estas foram parafusadas com a base, com os corpos de prova dentro (Figura 19 f e 19 g). As câmaras foram colocadas

no equipamento. Foi imposta uma contrapressão, e os corpos de prova foram deixados percolar de um dia para o outro.

Figura 19: Montagem dos corpos de prova nas câmaras para o ensaio de compressão triaxial. a) a d) Etapas da colocação do CP na base da câmara e sua impermeabilização com graxa de silicone, camisinha e membranas de látex; e) Colocação do dispositivo da câmara no topo do CP; f) Três corpos de prova prontos para as câmaras serem parafusadas; g) Câmaras prontas para serem colocadas no equipamento.

Fonte: a autora

5.2.15.4 Saturação por Contra Pressão

A saturação foi realizada por contra pressão. De acordo com Head (1998) a saturação é atingida quando a pressão neutra é aumentada até nível suficiente que permita que as bolhas de ar possam ser dissolvidas na solução aquosa nos vazios do solo. Atinge-se essa condição aplicando incrementos de mesma magnitude tanto para a tensão confinante quanto para a contrapressão, mas deixando a contra pressão um pouco inferior a tensão confinante.

A saturação foi realizada a partir de imposição de pressão (σ_3) e contrapressão com diferença de 10 kPa. A Tabela 3 mostra o estágio final de saturação de cada corpo de prova, quando o parâmetro B (Equação 13) calculado foi maior que 97% e por isso considerado aceitável.

$$B = \frac{\Delta u}{\Delta \sigma_3} \quad (\text{Equação 13})$$

Tabela 3: Estágios finais de saturação dos corpos de prova no ensaio de compressão triaxial. O corpo de prova é considerado saturado quando o parâmetro B se aproxima de 100%.

Corpo de prova	Contra Pressão (kPa)	Tensão confinante (kPa)	Pressão neutra (kPa)	Parâmetro B
1	440	450	447,30	-
	440	500	497,07	99,5%
2	440	450	441,86	-
	440	500	491,26	98,8%
3	440	450	443,60	-
	440	500	492,19	97,2%

Fonte: a autora.

5.2.15.5 Determinação da Condutividade Hidráulica

Utilizou-se a câmara triaxial como permeâmetro de parede flexível, conforme descrito por Head (1998). A Figura 20 mostra um esquema dos sistemas utilizados. Foram usados um sistema de aplicação de pressão na base (p_1), um sistema de aplicação de pressão no topo (p_2), e o sistema de aplicação da tensão confinante (σ_3). Nesse ensaio, foram registradas a pressão neutra e a variação de volume em função do tempo.

Figura 20: Aparato usado na determinação da condutividade hidráulica em câmara triaxial

Fonte: Morandini (2009).

A determinação da condutividade hidráulica foi realizada apenas no corpo de prova 1. A tensão confinante σ_3 aplicada foi de 450 kPa. Em seguida, aplicou-se uma pressão no topo de 430 kPa, e uma pressão na base de 440 kPa. Com essa diferença, o fluxo de água se dá de baixo para cima (da pressão maior em direção à menor). Assim, a condutividade hidráulica

medida é ascendente. Para a medição desse valor, foi registrada a variação do volume em diversos intervalos de tempo. A condutividade hidráulica k foi então calculada através da lei de Darcy, representada na Equação 14, na qual q é a vazão (cm^3/s), calculada dividindo-se a variação de volume ΔV de um intervalo pelo seu tempo; l é a altura do corpo de prova (cm), já que o fluxo é axial; A é a área transversal do corpo de prova (cm^2) e Δh é a diferença de pressão entre o topo e a base do corpo de prova (cm).

$$k = \frac{q \cdot l}{A \cdot \Delta h} \quad (\text{Equação 14})$$

O valor de condutividade hidráulica obtido foi referenciado à temperatura de 20° C através da Equação 15, levando em conta a viscosidade dinâmica da água. Na equação, k_{20} é a condutividade hidráulica a 20° C, k_T é a condutividade hidráulica na temperatura de ensaio, μ_{20} é a viscosidade dinâmica da água a 20° C e μ_T é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de ensaio.

$$k_{20} = \left(\frac{\mu_T}{\mu_{20}} \right) \cdot k_T \quad (\text{Equação 15})$$

5.2.15.6 Adensamento e Cisalhamento das Amostras

Nos ensaios triaxiais (do tipo adensado não drenado - CU), as tensões confinantes utilizadas foram 50, 100 e 200 kPa. Essas são as mesmas tensões utilizadas por Silva (2005) e Lukiantchuki (2007) na avaliação de solos e misturas para uso como barreiras selantes. Primeiramente, aplicou-se a tensão de confinamento e iniciou-se o ensaio permitindo drenagem. Foram registradas as variações de volume em função do tempo. Conforme Head (1998), com base nessas informações, é possível estimar uma velocidade máxima para a fase de cisalhamento através da Equação 16, na qual $v_{\max}$ é a velocidade máxima de cisalhamento em mm/min, ε_f é a deformação do corpo de prova na ruptura em %, que deve ser estimada, L é a altura inicial do corpo de prova em mm, e t_f é o tempo necessário para que a ruptura ocorra em minutos.

$$v_{\max} = \frac{\varepsilon_f \cdot L}{100 t_f} \quad (\text{Equação 16})$$

O tempo necessário para a ruptura em um ensaio do tipo CU no qual a relação comprimento/diâmetro do corpo de prova é igual a 2, é calculado pela Equação 17 em função do tempo decorrido até o final do adensamento (HEAD, 1998). Esse tempo total, chamado de t_{100} , é estimado a partir do gráfico de deformação volumétrica em função da raiz quadrada do tempo, como mostrado na Figura 21.

$$t_f = 0,53 \cdot t_{100} \quad (\text{Equação 17})$$

Figura 21: Determinação do tempo dispendido até 100% do adensamento (t_{100}) a partir do gráfico de deformação volumétrica em função da raiz quadrada do tempo

Fonte: Head (1998)

Estimando que a deformação no momento da ruptura seja de 4%, as velocidades máximas de carregamento para a etapa do cisalhamento foram de 0,47, 0,14 e 0,23 mm/min para os corpos de prova com σ_3 igual a 50, 100 e 200 kPa, respectivamente. A velocidade adotada foi de 0,07 mm/min, menor do que as máximas calculadas.

5.2.15.7 Determinação da Envoltória de Resistência

Depois de ensaiar os corpos de prova com diferentes tensões confinantes, plotou-se gráficos de pressão neutra u (kPa) em função da deformação axial ε (%) e de σ_1'/σ_3' também em função da deformação. Os picos encontrados neste último definiram os pontos de ruptura. A envoltória de resistência foi elaborada no sistema $s \times t$. As Equações 18 a 20 definem as

variáveis do sistema. Nelas, σ_1 é a tensão axial, σ_3 é a tensão de confinamento, u é a pressão neutra (kPa), e o sobrescrito ' indica que as tensões são efetivas.

$$t = t' = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{\sigma_1' - \sigma_3'}{2} \quad (\text{Equação 18})$$

$$s = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} \quad (\text{Equação 19})$$

$$s' = \frac{\sigma_1' + \sigma_3'}{2} = s - u \quad (\text{Equação 20})$$

A envoltória de resistência do espaço $s \times t$ corresponde a uma reta representada pela Equação 21 e a envoltória de resistência do espaço $s' \times t'$ é representada pela Equação 22.

$$t = a + s \cdot \tan(\alpha) \quad (\text{Equação 21})$$

$$t' = a' + s' \cdot \tan(\alpha') \quad (\text{Equação 22})$$

Nessas equações, a e α são parâmetros de resistência totais modificados. Da mesma maneira, a' e α' são parâmetros de resistência efetivos modificados. A relação entre esses parâmetros modificados e os parâmetros da envoltória de Mohr-Coulomb é dada pelas Equações 23 e 24, onde c é a coesão total e φ é o ângulo de atrito total. A relação entre os parâmetros efetivos é análoga aos totais.

$$\sin(\varphi) = \tan(\alpha) \rightarrow \varphi = \arcsen(\tan(\alpha)) \quad (\text{Equação 23})$$

$$c = \left(\frac{a}{\cos(\varphi)} \right) \quad (\text{Equação 24})$$

5.2.16 Ensaio de Equilíbrio em Lote

As características de sorção do solo residual foram determinadas a partir de ensaios de equilíbrio em lote, que promovem o contato do material com soluções contaminantes em diferentes concentrações durante um tempo de equilíbrio. Os ensaios seguiram a metodologia proposta pela EPA (1992) e descrita por Zuquette, Silva e García (2008). Foram utilizadas soluções individuais de Pb e de Cd. Esses metais podem constituir poluentes que são frequentemente encontrados nos resíduos de mineração.

5.2.16.1 Definição dos Parâmetros de Ensaio

Utilizou-se soluções individuais de Pb e de Cd em 9 diferentes concentrações teóricas: 0 (branco), 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 mg/L. Esses valores foram definidos tendo como base as concentrações utilizadas nos testes de Lima (2017), que estudou o comportamento adsorptivo de materiais orgânicos, entre eles a turfa utilizada na presente pesquisa.

Optou-se por um tempo de equilíbrio de 24 horas. Este tempo é comumente utilizado para ensaios de adsorção com solos e também com turfas. Foi usado por exemplo por Khodaverdillo e Samadi (2001), Zuhairi (2003) e Fagundes e Zuquette, (2009) que trabalharam com solos, e por McKay e Porter (1997) e Koivula et al. (2006), que trabalharam com turfas. Além disso, segundo a ASTM D4646/2003 - *Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*, presume-se que o equilíbrio de reação ocorra em até 24 horas, e que para tempos mais longos a degradação microbiana possa se tornar um problema. Essa escolha também permitiu a comparação com os estudos de adsorção de outros materiais, realizados por Lima (2017), incluindo a turfa utilizada nas misturas do presente trabalho.

Para definição da razão solo/solução (RSS) bem como a massa de material a ser utilizada, precisou-se levar em consideração a diferença esperada entre a capacidade de adsorção do solo natural e das misturas solo-turfa, uma vez que buscou-se utilizar uma mesma RSS para todos os ensaios. Foram realizados testes preliminares utilizando o solo como material adsorvente e a solução de Pb a 100 mg/L, que é uma concentração intermediária no intervalo definido para a pesquisa (0 a 240 mg/L). Foram testadas 5 diferentes RSS com duas opções de volume de solução (50 mL ou 100 mL). Na Tabela 4 são listadas todas as condições empregadas neste teste prévio, que são as mesmas testadas por Lima (2017) para a turfa comercial utilizada nas misturas desta pesquisa. Esse intervalo de RSS testadas abrange razões maiores, geralmente utilizadas para ensaios de equilíbrio em lote com solos, e menores, geralmente utilizadas para materiais reativos orgânicos (LIMA, 2017). Foi possível também observar a influência da variação da massa de material adsorvente e volume de solução (para uma mesma RSS) nos resultados.

Tabela 4: Alternativas de razão solo/solução e massas de solo testadas para o ensaio de equilíbrio de adsorção em lote.

Razão solo/solução	Massa de solo (g)	Volume de solução (mL)
1/5	10	50
	20	100
1/10	5	50
	10	100
1/50	1	50
	2	100
1/80	0,625	50
	1,25	100
1/100	0,5	50
	1	100

Fonte: a autora.

A partir dos resultados obtidos, da observação dos resultados de testes semelhantes realizados por Lima (2017) com a turfa, e da consulta a literatura, como será discutido no capítulo 6, optou-se por utilizar duas RSS: a razão 1/5, com 10 g de solo e 50 mL de solução, e a razão 1/50, com 1 g de solo para 50 mL de solução.

Definidos estes parâmetros, chegou-se à lista de amostras apresentada na Figura 22, para cada material estudado. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 22: Lista de amostras do ensaio de equilíbrio de adsorção em lote com o solo.

Fonte: a autora.

5.2.16.2 Preparação das Soluções

Preparou-se soluções de Pb nas concentrações teóricas de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 mg/L (Figura 22). Para isso, foi utilizado um sal padrão de cloreto de chumbo (PbCl_2) da marca VETEC com 99% de pureza. Calculou-se a massa de sal a ser adicionada a cada litro de água deionizada para obter as concentrações requeridas, e a preparação foi realizada a partir da dissolução deste sal.

Para as soluções de Cd nas mesmas concentrações (Figura 22), utilizou-se um sal de cloreto de cádmio hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) da marca VETEC com 99% de pureza. Calculou-se a massa de sal a ser adicionada por litro de água deionizada para obter concentrações requeridas, e a preparação foi feita a partir da dissolução do sal.

É importante destacar que as concentrações reais medidas nas soluções preparadas diferiram das concentrações teóricas esperadas e, por isso, há pequenas diferenças entre as concentrações iniciais de Pb e de Cd para os diferentes materiais estudados.

5.2.16.3 Preparação do Solo

A amostra de solo, já seca ao ar, foi passada em peneira de abertura 2 mm e destorroada com cuidado em almofariz (Figura 23).

Figura 23: Solo residual antes e depois do procedimento de destorroamento em almofariz.

Fonte: a autora.

5.2.16.4 Procedimentos do Ensaio de Adsorção

Primeiramente foi pesada a massa de solo adequada para o ensaio. Para os ensaios na razão solo/solução 1/50, pesou-se 1 g de solo e colocou-se em um tubo Falcon de 50 mL (Figura 24 a). No caso dos ensaios com razão solo/solução 1/5, pesou-se 10 g de solo e colocou-se em béqueres de 250 mL. Adicionou-se então em cada recipiente 50 mL das soluções adequadas. E nesse momento foram realizadas leituras de pH e CE. O pH foi medido em pHmetro DM-22 da DIGIMED com eletrodo de vidro (modelo DME-CV1), e a CE foi medida em condutivímetro DM-32 da Digimed com célula de condutividade (modelo DMC-010M).

Depois as amostras foram colocadas para agitação em mesa agitadora Orbital (modelo NT 155) da Novatecnica por 24 horas (Figura 24 b). Ao final deste tempo, separou-se as fases líquida e sólida através de centrifugação (centrífuga Quimis) seguida de filtração (papel filtro qualitativo marca Unifil com gramatura 80 g/m²) em funis de vidro. O pH e a CE da fase líquida foram novamente medidos nesta etapa. Então foi realizada a determinação das concentrações das amostras por espectrometria de absorção atômica com chama. Durante todo o ensaio a temperatura foi registrada.

O cálculo da quantidade de metal adsorvida pelo solo foi realizado a partir da diferença entre a concentração inicial na solução (antes do ensaio) e a concentração de equilíbrio na solução (depois do ensaio), como na Equação 1.

Foram utilizados os modelos de isotermas Linear (Equação 2), de Freundlich (Equação 3) e de Langmuir (Equação 6). Para o cálculo dos parâmetros das isotermas foram utilizadas suas formas linearizadas (Equações 4, 7 e 8).

Figura 24: Amostras de solo no ensaio de equilíbrio em lote na razão solo/solução 1/50. a) Pesagem da 1 g de amostra nos tubos Falcon, b) Fase de agitação.

Fonte: a autora.

5.2.16.5 Análise da Concentração de Pb e Cd

A determinação da concentração de Pb e de Cd na fase líquida das amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama, modelo PinAAcle 900F da PerkinElmer. Para calibração foram preparadas soluções padrão nas concentrações de 5, 7,5 e 10 mg/L de Pb a partir da diluição da solução padrão PerkinElmer com concentração certificada de 1000 ± 5 $\mu\text{g/mL}$. Do mesmo modo, foram preparadas soluções de 0,5, 0,75 e 1,0 mg/L de Cd, a partir da solução padrão Perkin Elmer com concentração certificada de 1001 ± 5 $\mu\text{g/mL}$. Muitas das amostras analisadas tiveram de ser diluídas para leitura no equipamento. O limite de detecção do equipamento (menor concentração que pode ser diferenciada de zero) foi de 0,448 mg/L para o Pb, e de 0,017 mg/L para o Cd.

5.2.17 Tratamento Estatístico

A análise estatística foi realizada através da elaboração de matrizes de correlação de Pearson. As variáveis utilizadas na elaboração das matrizes estão divididas em parâmetros relacionados as características físico-químicas das amostras e aqueles relacionados a capacidade de adsorção de Pb e Cd. No primeiro grupo estão a porcentagem de turfa adicionada

ao solo, ΔpH , CTC, raio médio dos poros (R_{poros}), volume total de poros (V_{poros}), CE e teor de CT. No segundo, estão os parâmetros das isothermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (linearizações 1 e 2), a eficiência mínima de remoção de metal para as concentrações estudadas ($\%_{\text{ads}}$), e a capacidade máxima de adsorção de metal S . Essas variáveis foram avaliadas em pares, duas a duas, para o cálculo do coeficiente r de correlação de Pearson. Esse coeficiente mede o grau de correlação entre duas variáveis, sendo que um resultado +1 significa uma correlação linear perfeita positiva (variáveis diretamente proporcionais) e -1 significa uma correlação linear perfeita negativa (variáveis inversamente proporcionais). Também foi calculada a significância p de cada correlação. A significância consiste na chance de a correlação ser resultante apenas do acaso, isto é, a chance de a correlação não ser significativa.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização Geológica e Geotécnica

6.1.1 Solo Residual

A Figura 25 exibe as curvas granulométricas do solo residual analisado. As porcentagens médias (m/m) de ocorrência de cada fração granulométrica do solo e desvios padrão estão listados na Tabela 5. Observou-se que o solo apresenta predominância da fração argila (54,47% do total). Para a fração silte foi obtido 20,41% e para a fração areia foi obtido 24,17% (sendo 13,37% de areia fina, 7,05% de areia média e 3,75% de areia grossa). Neste solo, há também vestígios de pedregulho (menos de 1%).

A predominância de finos (74,88%) é considerada como um aspecto favorável na retenção de contaminantes. De acordo com Langmuir (1997), a capacidade de sorção dos materiais naturais é proporcional, entre outras coisas, a área superficial, exposta a reações, sendo que quanto maior a proporção de partículas finas, maior é essa superfície exposta. Ademais, o solo estudado satisfaz as condições recomendadas na literatura com relação à mínima porcentagem de argila e mínima porcentagem de finos (Quadro 2), para o emprego como barreira selante. As recomendações para o emprego de solos naturais compactados como barreiras selantes são de um mínimo de 15% (BENSON; ZHAI; WANG, 1994) a 20% (ROWE et al., 1995) de argila, e um mínimo de 20% (EPA, 1989; Daniel, 1993) a 30% (BENSON; ZHAI; WANG, 1994; CETESB, 2005) de finos (silte+argila).

Figura 25: Curvas granulométricas do solo estudado, obtidas a partir do ensaio de granulometria conjunta (realizado em duplicata, de acordo com a NBR7181/2016).

Fonte: a autora.

Tabela 5: Porcentagem de ocorrência média (m/m) das frações granulométricas do solo e desvio padrão, obtidas em análise granulométrica conjunta de acordo com a NBR7181/2016, realizada em duplicata.

Fração Granulométrica	Porcentagem média de ocorrência	Desvio padrão
Pedregulho	0,95	0,25
Areia	grossa	0,05
	média	0,1
	finas	1,75
Silte	20,41	2,22
Argila	54,47	0,37

Fonte: a autora.

Também foram realizados ensaios para determinação dos limites de consistência do solo. A Figura 26 exibe o gráfico obtido a partir do ensaio com o aparelho de Casagrande para determinação do limite de liquidez, que corresponde ao teor de umidade quando o número de golpes no aparelho é igual a 25. O limite de liquidez do solo foi igual a 59,7%. A Tabela 6 fornece também o limite de plasticidade, além do índice de plasticidade e da atividade da fração argila.

Figura 26: Gráfico do teor de umidade em função do número de golpes no aparelho de Casagrande, para determinação do limite de liquidez do solo residual.

Fonte: a autora

Tabela 6: Resultados do limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade e atividade da argila do solo residual.

Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade (%)	Atividade da Fração Argila
59,7	34,3	25,1	0,46

Fonte: a autora.

O limite de plasticidade (LP) determinado foi de 34,3% (Tabela 6). Deste modo o índice de plasticidade (IP) foi igual a 25,1%. Tanto o valor do LL quanto o do IP obtidos para o solo residual coletado na região do Vale do Ribeira atendem às recomendações da literatura que indicam que o solo possa apresentar um bom desempenho como barreira selante. As

recomendações para o emprego do solo argiloso compactado como barreira selante são um LL mínimo de 20% (BENSON; ZHAI; WANG, 1994) a 30% (CETESB, 2005) e um IP mínimo de 7% (DANIEL, 1993; (BENSON; ZHAI; WANG, 1994; ROWE et al. 1995) a 15% (CETESB, 2005). De modo geral, o índice de plasticidade obtido nesta pesquisa está no intervalo definido por Atterberg, como sendo um solo de alta plasticidade, argiloso e coesivo (Quadro 7).

Quadro 7: Intervalos de índice de plasticidade de solos definidos por Atterberg.

Índice de Plasticidade	Características de Plasticidade do Solo	Tipo de Solo	Coesão
0	não plástico	arenoso	não coesivo
<7	pouco plástico	siltoso	parcialmente coesivo
7-17	média plasticidade	argilo-siltoso	coesivo
>17	alta plasticidade	argiloso	coesivo

Fonte: Horn et al. (2010)

A atividade da fração argila do solo é de 0,46. Conforme Skempton (1953), argilas com atividade menor que 0,75, como nesse caso, são classificadas como inativas. Isso significa baixa influência das propriedades minerais e químicas da fração argila nas propriedades geotécnicas do solo (MILLÉO, 2012), o que poderia se refletir, por exemplo, em baixa expansibilidade e baixa CTC.

A Tabela 7 apresenta os resultados da determinação da CTC do solo a partir da soma de bases trocáveis. A CTC total do solo foi de 41,4 mmol/dm³, dos quais 3,4 mmol/dm³ correspondem a soma de bases e 38 mmol/dm³ correspondem a acidez potencial. Isso quer dizer que quase 92% da CTC é devido a acidez potencial e a saturação por bases é baixa.

Tabela 7: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica do solo obtidos conforme metodologia descrita por Raij et al. (2001).

Soma de Bases (mmol/dm³)	Acidez Potencial H+Al (mmol/dm³)	CTC (mmol/dm³)
3,4	38,0	41,4

Fonte: a autora.

O valor baixo de CTC sugere predominância de argilominerais 1:1 e óxidos de Fe na composição do solo. O Quadro 8 mostra valores típicos de CTC de diversos coloides do solo, em mmol/dm³.

Quadro 8: CTC de alguns coloides do solo sob condições tropicais.

Coloide	CTC (mmol/dm ³)
Caulinita	50-150
Montmorilonita	500-1000
Ilita	100-500
Vermiculita	1000-1500
Alofana	250-700
Óxidos de Fe e Al	20-50
Substâncias húmicas	1500-5000

Fonte: Mello et al. (1983) apud Ronquim (2010).

A Tabela 8 apresenta os resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial e porosidade do solo. A área superficial obtida foi de 30,22 m²/g. Esse é um valor relativamente baixo, que novamente pode ser um indício da predominância de argilominerais 1:1 e óxidos de Fe. De acordo com Alleoni, Melo e Rocha (2016), a área superficial está relacionada com a mineralogia do solo. Em geral os minerais expansíveis apresentam alta área superficial, porque, ao expandir na presença de água, a superfície interna é exposta, o que aumenta significativamente a área superficial total. Por exemplo, conforme esses autores, o intervalo médio da área superficial da montmorilonita é de 600 a 800 m²/g. Em contrapartida, os minerais não expansíveis apresentam área superficial menor, pois esta é composta predominantemente da superfície externa. Por exemplo, o intervalo típico dos valores de área superficial da caulinita é de 7 a 30 m²/g conforme Alleoni, Melo e Rocha (2016), e de 10 a 20 m²/g segundo Mohamed et al. (2018). Óxidos de Fe e Al apresentam área superficial próxima de 5 a 70 m²/g (ALLEONI; MELO; ROCHA, 2016).

Tabela 8: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros do solo.

Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Raio Médio dos Poros (Å)
30,2	0,1186	78,5

Fonte: a autora.

O volume total de poros do solo foi igual a 0,1186 cm³/g, e o raio médio dos poros foi de 78,5 Å. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os poros

em microporos (diâmetros inferiores a 20 Å), mesoporos (diâmetros entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetros superiores a 500 Å) (ROUQUEROL et al., 1994). Assim, o tamanho médio dos poros do solo equivale ao tamanho de um mesoporo (raio de 78,5 Å, isto é, diâmetro de 157 Å). No entanto, deve-se destacar que esse é apenas um tamanho médio.

Os parâmetros físico-químicos do solo são apresentados na Tabela 9. O pH médio em água foi de 4,6. De acordo com Fageria e Stone (1999), a acidez do solo é descrita quantitativamente como ligeiramente ácida (pH entre 6 e 7), moderadamente ácida (pH entre 5,5 e 6), fortemente ácida (pH entre 5 e 5,5), muito ácida (pH 4,5 a 5) e extremamente ácida (pH inferior a 4,5). Assim, o solo analisado, de acordo com essa classificação é considerado muito ácido, o que favorece a mobilidade de metais porque permite que estes permaneçam livres na solução (SPARKS, 1995).

O pH médio em solução de KCl 1M foi de 3,7. Sendo assim, o Δ pH médio foi igual a -0,9 (Tabela 9). Essa diminuição do pH quando medido na solução salina, em comparação com o pH em água pode ser interpretada como resultante do deslocamento de H^+ da superfície dos coloides. Isso quer dizer que o KCl deslocou maior quantidade de H^+ em relação ao OH^- deslocado pelo Cl^- (MOTTA; MELO, 2016). Logo, o Δ pH negativo evidencia o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas de argila, o que constitui um ponto favorável para a retenção de cátions metálicos.

A CE média foi de 35,3 μ S/cm, indicando baixo teor de sais dissolvidos. O Eh indica a tendência de ganhar ou perder elétrons, e o valor médio igual a +333,0 mV, valor positivo, caracteriza o meio como oxidante. Precipitação e adsorção ocorrem mais em meios oxidantes e tendendo a neutralidade (SPARKS, 1995).

Tabela 9: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos do solo.

Parâmetro	Valor Médio
pH em água	4,6
pH em solução de KCl 1M	3,7
Δ pH	-0,9
Eh (mV)	+333,0
CE (μ S/cm)	35,3
PESN	3,6

Fonte: a autora.

O PESN também tem importante impacto nas propriedades de carga do solo, uma vez que a diferença entre o PESN e o pH do solo em água determina o sinal e a magnitude da carga

variável presente (CORINGA; WEBER, 2008). O valor encontrado para o PESN foi de 3,6 (Figura 27). Este valor é menor que o pH medido em água, o que evidencia que as cargas superficiais das partículas no solo residual são predominantemente negativas, mesma conclusão obtida para o ΔpH . De acordo com Silva et al. (1996), este valor de PESN provavelmente pode ser atribuído ao teor de caulinita presente no solo, a caulinita tende a diminuir o PESN médio do solo, devido ao seu baixo ponto isoelétrico (entre 4 e 5).

Figura 27: Gráfico da titulação potenciométrica (para determinação do PESN), exibindo a relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pelo solo, com diferentes forças iônicas.

Fonte: a autora.

Dessa maneira, com a análise dos parâmetros físico-químicos, conclui-se que apesar do meio ácido favorecer a mobilidade dos metais, o meio oxidante e a predominância de cargas negativas na superfície das partículas são pontos favoráveis para a retenção dos contaminantes.

Segundo Sposito (2004), a MO presente no solo apresenta grande capacidade de adsorção, além de fornecer maior agregação e coesão. O teor de MO do solo foi obtido a partir de duas metodologias e os resultados são exibidos na Tabela 10. O teor de MO calculado através da combustão a 440°C foi de 69,6 g/kg. Dividindo esse valor pelo fator de correlação 1,7, normalmente utilizado para conversão de valores de MO em CO para solos, tendo em vista que 52 a 58% da matéria orgânica morta do solo é carbono (CARMO; SILVA, 2012, DICK et al.,

2016) chega-se a um teor de CO de 40,9 g/kg. O CO obtido pela oxidação com o dicromato de potássio foi de 5 g/kg.

Tabela 10: Teores de matéria orgânica e carbono orgânico do solo obtidos a partir de duas metodologias.

Método de Ensaio	Matéria Orgânica – MO (g/kg)	Carbono Orgânico – CO (g/kg)
Oxidação com dicromato de potássio (RAIJ et al., 2001)	9,0	5,0
Queima a 440°C (NBR 13600/1996)	69,6	40,9

Fonte: a autora.

Essa disparidade entre os resultados obtidos justifica-se pelas diferenças entre as metodologias utilizadas. A determinação através da mufla contabiliza como MO a perda de massa entre a amostra inicial (seca em estufa a 105-110°C) e a final (após combustão em mufla a 440°C). Já o segundo método obtém o teor de CO baseado na oxidação do carbono C⁰ a CO₂ por íons dicromato em meio fortemente ácido, e determinação do dicromato remanescente através de titulação com íons Fe.

O método da mufla, embora mais simples e rápido, apresenta algumas desvantagens que podem superestimar o resultado ao considerar que toda a massa perdida na incineração é MO. Carmo e Silva (2012) afirmam que além da MO, durante a queima também pode haver degradação de frações minerais e perda de água de constituição (H₂O que faz parte da estrutura molecular da partícula sólida).

Em contrapartida, a oxidação com dicromato de potássio em meio ácido recupera apenas quantidades variáveis de carbono elementar (DICK et al., 2016). Carmo e Silva (2012) afirmam que matéria orgânica protegida por minerais é mais dificilmente oxidada. Nelson e Sommers et al. (1996)⁴ *apud* Carmo e Silva (2012) ainda relatam que as frações orgânicas mais resistentes à degradação como a humina, não são oxidadas pelo dicromato. Além disso, a presença de íons ferrosos, N-nítrico, cloreto e óxidos de Mn nas amostras podem gerar interferências nos resultados pois esses constituintes podem ser oxidados ou reduzidos.

Dias e Lima (2004) compararam métodos analíticos para a determinação da matéria orgânica em águas, solos e sedimentos. Esses autores avaliaram 12 amostras de solos e sedimentos pelo método gravimétrico (combustão a 360°C, CO = MO/1,724) e pelo método da

⁴ NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbono, organic carbono, and organic matter. In: BLACK, C. A. ed. Methods of soil analysis. Chemical Methods. Madison, Soil Science of America/American Society of Agronomy, 1996. Part3. Pp 961-1010.

oxidação por dicromato de potássio, e obtiveram valores bem maiores pelo método gravimétrico. Conforme os autores, isso se justifica porque o aquecimento em estufa e mufla pode provocar perda de componentes inorgânicos voláteis contidos nas amostras como a água de constituição, por exemplo, além das substâncias orgânicas. Para 11 das 12 amostras, o teor de CO obtido pelo método de combustão na mufla foi de 1,1 a 7,7 vezes maior que o valor encontrado pela oxidação com dicromato de potássio. No caso do solo residual estudado no presente trabalho, o resultado obtido pelo método da mufla é próximo de 8 vezes o obtido pelo método da oxidação com dicromato de potássio em meio ácido.

O teor de CT da amostra é apresentado na Tabela 11, juntamente com os teores de H e N, obtidos pela análise elementar. O CT do solo foi igual a 5,6 g/kg. Assim percebeu-se que o CO obtido pela combustão na mufla é maior, e o CO obtido pela oxidação com dicromato de potássio é menor do que o CT do solo obtido pela análise elementar. Essa observação coincide com as conclusões de vários autores (CONCEIÇÃO et al., 1999; CARDOSO; LIMA, 2004; GATTO et al., 2009; CARMO; SILVA, 2012) que já mostraram que o método da mufla pode superestimar e o método da oxidação com dicromato pode subestimar os resultados de teor de CO, se comparados ao teor de CT obtido pela combustão seca em analisador elementar.

Tabela 11: Teores de C, H e N no solo, obtidos através da análise elementar.

Carbono - C (g/kg)	Hidrogênio - H (g/kg)	Nitrogênio - N (g/kg)
5,6	13,3	0,9

Fonte: a autora.

Conceição et al. (1999) avaliaram 4 métodos de determinação da MO (método Walkley-Black modificado, que é baseado na oxidação por dicromato de potássio; combustão na mufla a 400°C; combustão na mufla a 600°C; e combustão seca no analisador elementar CHN) para 27 amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais de solos orgânicos representativos da Baixada Litorânea (RJ). Segundo os autores, de maneira geral, o coeficiente médio entre a perda de massa determinada pela mufla e o CO determinado pelo método da oxidação com dicromato nas amostras de solos orgânicos estudadas apresentaram valores bem maiores (média de 3,18) em comparação ao que vem sendo usado na literatura (1,724) para conversão do CO em MO.

Gatto et al. (2009) compararam dois métodos de determinação de CO do solo por oxidação com dicromato (Walkley-Black e Yeomans e Bremner) com o método de referência (CHNS/O = combustão seca) em 99 amostras de 11 perfis de solo (cambissolos, latossolos e neossolos). Os autores concluíram que os métodos de oxidação por dicromato de potássio

tendem a subestimar os teores de C do solo em relação ao método de referência em todas as amostras analisadas. O fator de recuperação dos métodos varia com a classe de solo e horizonte amostrado.

Portanto os três métodos empregados foram importantes, com suas limitações e vantagens, para fornecer uma ideia mais clara do conteúdo de MO no solo residual.

A Figura 28 exibe imagens obtidas em MEV e espectros EDS do solo (obtidos para três diferentes áreas analisadas). Os três espectros mostraram grande semelhança, sendo observada a ocorrência de O, Si, Al, Fe, C, Ti e K. A ocorrência destes elementos é compatível com a composição de minerais argilosos. No espectro da área 3 também foi identificado Cr. A ocorrência do C não pode ser atribuída somente a MO, pois o recobrimento das amostras para a análise foi realizado com C.

Figura 28: MEV com a morfologia das partículas do solo e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).

Fonte: a autora.

Na Figura 29 observa-se detalhadamente um grão mineral detectado no solo residual. Além da imagem, foi obtido espectro EDS desse grão. O resultado mostrou Si e O, evidenciando que trata-se, possivelmente de um grão de quartzo.

Figura 29: Imagem mostrando detalhe de partícula do solo e espectro EDS obtido no ponto 1 do grão mineral.

Fonte: a autora.

A Tabela 12 apresenta o teor de alguns elementos em porcentagem de óxidos (análise em FRX), detectados no solo residual coletado no Vale do Ribeira. Notou-se que os óxidos mais abundantes são de Si (30,21%) e Al (11,31%). Aparecem ainda os óxidos de Fe (6,97%) e de Ti (1,55%). Esses resultados foram coerentes com os encontrados na análise realizada em MEV/EDS. Outros elementos, como K, P, Zr e Ca, foram detectados em concentrações menores.

Figura 31: Difratoograma de raios-X da fração do solo passante na peneira de 400# (agregados não orientados).

Fonte: a autora.

Os difratogramas obtidos a partir da análise das lâminas natural, com tratamento com etilenoglicol e aquecimento a 500°C, tanto para a amostra total como para a amostra passante na peneira 400# são apresentados na Figura 32, indicando que na amostra estudada predomina caulinita, e pode haver traços de argila expansiva ou interestratificada.

Figura 32: Difratomogramas de raios-X do solo (amostra total e a amostra passante na peneira de 400#), obtidos a partir da análise de lâminas: a) Natural, b) Tratada com etilenoglicol e c) Aquecida a 500°C.

Fonte: a autora.

Para a análise da amostra total, observou-se um pico de 7,3 Å na amostra natural (Figura 32 a) e na amostra tratada com etilenoglicol (Figura 32 b). Este pico cai com o aquecimento a 500°C (Figura 32 c), o que é um comportamento típico da caulinita. Este argilomineral torna-se amorfo com o aquecimento e por isso o pico não aparece no último difratograma.

Observou-se também um pico de 14,12 Å na amostra natural (Figura 32 a) e um de 10,59 Å na amostra aquecida a 500°C (Figura 32 c). Esses picos seriam característicos de argilas expansivas, se aparecessem também na lâmina tratada com etilenoglicol. Como isso não aconteceu, uma possibilidade seria a presença de uma argila interestratificada.

Na fração do solo passante na peneira 400# a única diferença aparece no difratograma da lâmina natural (Figura 32 a). Neste, o pico a $14,12 \text{ \AA}$ não aparece. Foi detectado um pico menor em $5,01 \text{ \AA}$, que pode estar associado a outra difração da caulinita.

Complementando a análise mineralógica, o resultado da análise térmica simultânea do solo residual é apresentado na Figura 33, onde a linha vermelha corresponde ao ensaio de ATD, e a linha azul refere-se ao ensaio de ATG. Em relação ao gráfico de ATD, é possível verificar um pequeno pico endotérmico em baixa temperatura (por volta de $150\text{-}200^\circ\text{C}$) e um pico endotérmico maior por volta dos 550°C . No gráfico de ATG notou-se uma queda que representa perda de massa nessa mesma temperatura. Conforme Santos (1989) e Mackenzie (1957), o pico na temperatura mais baixa pode ser atribuído a perda da água de umidade e adsorvida, além da água coordenada aos cátions. O pico maior, perto dos 550°C , pode ser atribuído a reação de desidroxilação. Seria uma reação típica em amostras de caulinita, quando há formação da metacaulinita. A perda de massa nessa temperatura também seria resultado desta reação.

Figura 33: Análise Térmica simultânea do solo residual.

Fonte: a autora.

Na Figura 34 é apresentado o espectro da amostra de solo em FTIR. Na região da frequência mais alta, há duas bandas intensas em 3696 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} , com uma banda intermediária em 3651 cm^{-1} . Notou-se ainda uma banda menor em 3437 cm^{-1} . Na região de frequência mais baixa, aparece uma banda em 1631 cm^{-1} , e outras mais forte em 1105 , 1031 e 1007 cm^{-1} . Há outra em 912 cm^{-1} e mais algumas bandas na região entre 800 e 690 cm^{-1} .

Figura 34: Espectro do solo residual obtido em espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Fonte: a autora.

O espectro apresentado é bem semelhante ao espectro característico da caulinita, o que pode ser notado ao observar as Figuras 35 e 36. A Figura 35 apresenta gráficos típicos de alguns argilominerais, conforme Tan (1996), e a Figura 36 mostra o modelo de espectro de FTIR da caulinita do banco de dados do Instituto de Química da Universidade de Tartu, na Estônia.

Conforme Tan (1996) as bandas fortes entre 3700 e 3600 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das hidroxilas do octaedro, e são características da caulinita. O argilomineral também pode ser identificado pelas bandas entre 1000 e 1120 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a ligação Si-O e a banda entre 910 a 920 cm^{-1} , atribuída a vibrações da ligação O-Al-OH. A banda em 1631 cm^{-1} seria atribuída a deformação angular da molécula de água, portanto relacionada a perda de água.

Figura 35: Espectros em Infravermelho para diferentes argilominerais.

Fonte: Tan (1996).

Figura 36: Modelo de espectro de FTIR em frequência média para a caulinita, retirado do banco de espectros do Instituto de Química da Universidade de Tartu, Estonia.

Fonte: Instituto de Química da Universidade de Tartu, Estonia.

Uma vez determinados os parâmetros relacionados a química e mineralogia do solo, foram também realizados ensaios para avaliar a resistência do mesmo. A Figura 37 apresenta a curva de compactação obtida no ensaio de Proctor Normal. Os pontos experimentais foram aproximados por uma função polinomial de segundo grau.

Figura 37: Curva de compactação do solo estudado e curvas de saturação. Os pontos experimentais estão aproximados por uma função polinomial de segundo grau.

Fonte: a autora.

A função polinomial de segundo grau utilizada para aproximar os resultados está representada na Equação 25.

$$\rho_d = -2,46919 + 0,30244 \cdot w - 0,00574 \cdot w^2 \quad (\text{Equação 25})$$

Igualando a derivada a zero para encontrar o ponto máximo da função, temos (Equação 26).

$$\frac{d\rho_d}{dw} = 0,30244 - 2 \cdot 0,00574 \cdot w \rightarrow w = 26,34\% \approx 26,3\% \quad (\text{Equação 26})$$

Assim, o teor de umidade ótimo ($w_{\text{ótimo}}$) é igual a 26,3%. Para cálculo da massa específica seca máxima ($\rho_{d_{\text{max}}}$), a Equação 25 é resolvida substituindo w por 26,34% (Equação 27).

$$\rho_{d_{\text{max}}} = -2,46919 + 0,30244 \cdot 26,34 - 0,00574 \cdot 26,34^2 \rightarrow$$

$$\rho_{d_{\text{max}}} = 1,515 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{Equação 27})$$

Assim, $\rho_{d_{\text{max}}}$ é igual a 1,515 g/cm³. Este valor de parâmetro ótimo está dentro do intervalo de valor típico de solo fino de alta plasticidade, compactado para a energia de compactação do Proctor Normal (CARTER; BENTLEY, 1991). Segundo esses autores, os valores típicos de teor de umidade ótimo para solos classificados como MH no Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS) variam entre 24 e 40%. A massa específica seca máxima para esses solos varia entre 1,100 a 1,500 g/cm³. Embora a massa específica seca máxima do solo estudado esteja ligeiramente acima desse intervalo, ainda é um valor próximo.

Pinto (2002) também apresenta valores típicos para os parâmetros anteriormente mencionados. Conforme esse autor, solos argilosos, em geral, apresentam massas específicas secas baixas e umidades ótimas altas. São comuns em argilas valores de umidade ótima variando entre 25 e 30%, e massas específicas secas máximas de 1,4 a 1,5 g/cm³.

Silva (2013) realizou ensaio de compactação para três materiais inconsolidados transportados provenientes também do município de Eldorado Paulista. A autora relatou que a massa específica máxima dos materiais transportados foi de 1,51, 1,52 e 1,48 g/cm³. E a umidade ótima igual a 24,2, 26,7 e 28,7%. Assim, as características de compactação do solo residual são semelhantes às dos materiais transportados da mesma região.

Na Tabela 13 são listados os dados do corpo de prova para o qual foi realizada a determinação da condutividade hidráulica. Conseguiu-se um grau de compactação de quase 100%. A Tabela 14 mostra a condutividade hidráulica k na temperatura de ensaio, calculada para cada intervalo de tempo em que foi medida a variação de volume na célula triaxial, bem como o valor médio ($7,31 \cdot 10^{-9}$ m/s) e o desvio padrão. A última linha da Tabela 14 mostra a condutividade hidráulica à temperatura do ensaio (calculada para o período total durante o qual as medidas foram realizadas). Esse valor foi de $7,39 \cdot 10^{-9}$ m/s. Assim, observou-se que os dois valores (a média para diferentes intervalos de tempo e o valor calculado para o tempo total) são muito semelhantes. A última coluna da Tabela 14 fornece a condutividade hidráulica a 20° C, corrigido o efeito da viscosidade da água (como descrito na Equação 15). A condutividade

hidráulica encontrada para o corpo de prova compactado está na mesma ordem de grandeza das recomendações na literatura para que o solo seja utilizado como barreira selante ($k \leq 10^{-9}$ m/s, Quadro 2).

Tabela 13: Características do corpo de prova do solo compactado em que foi determinada a condutividade hidráulica.

Corpo de prova	w_{moldagem}	$w_{\text{moldagem}} - w_{\text{ótimo}}$	ρ_d (g/cm ³)	GC	e	η (%)	Sr (%)
1	25,8	-0,5	1,514	99,9	0,799	44,4	87,9

Fonte: a autora.

Tabela 14: Resultados da determinação da condutividade hidráulica do solo compactado em célula triaxial.

Tempo Inicial (minutos)	Tempo Final (minutos)	Condutividade Hidráulica k_T (m/s)	Condutividade Hidráulica Média k_T (m/s)	Desvio Padrão	k_{20}
0	92	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$7,31 \cdot 10^{-9}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$6,49 \cdot 10^{-9}$
92	1014	$7,55 \cdot 10^{-9}$			
1014	1046	$7,86 \cdot 10^{-9}$			
1046	1110	$5,24 \cdot 10^{-9}$			
1110	1202	$6,38 \cdot 10^{-9}$			
1202	1372	$5,92 \cdot 10^{-9}$			
0	1372	$7,39 \cdot 10^{-9}$			$6,57 \cdot 10^{-9}$

Fonte: a autora.

Na Tabela 15 são apresentadas as características dos corpos de prova compactados para o ensaio triaxial. A compactação foi realizada nos parâmetros ótimos obtidos no ensaio de compactação Proctor Normal. O grau de compactação dos corpos de prova chegou a quase 100%. Os teores de umidade de moldagem ficaram próximos do teor de umidade ótimo. Apenas o corpo de prova 3 ficou um pouco mais seco. Isso pode ser explicado pela perda de umidade durante o manuseio das amostras. Os graus de saturação ficaram entre 86,4% e 87,9%. Conforme Rowe et al. (1995), embora o S_r de uma barreira selante argilosa bem compactada seja em geral maior que 90%, valores maiores que 83% já podem garantir desempenho satisfatório. Sendo assim, os valores obtidos para o solo residual são considerados satisfatório.

Tabela 15: Características iniciais dos corpos de prova de solo compactado para o ensaio de compressão triaxial.

Corpo de prova	w_{moldagem}	$w_{\text{moldagem}} - w_{\text{ótimo}}$	ρ_d (g/cm ³)	GC	e	η (%)	Sr (%)
1	25,8	-0,5	1,514	99,9	0,799	44,4	87,9
2	25,7	-0,6	1,513	99,9	0,800	44,4	87,5
3	24,9	-1,4	1,526	100,7	0,785	44,0	86,4

Fonte: a autora.

O gráfico da Figura 38 retrata a fase de adensamento dos corpos de prova, mostrando a diminuição no volume do corpo de prova (cm³) em função da raiz quadrada do tempo.

Figura 38: Fase de adensamento, deformação volumétrica em função da raiz quadrada do tempo em minutos.

Fonte: a autora.

As Figuras 39 e 40 retratam a fase de cisalhamento. Tratam da variação da pressão neutra e da tensão desviatória, respectivamente, em função da deformação axial (%). O gráfico da Figura 39 foi usado para determinação dos pontos de ruptura.

Figura 39: Fase de cisalhamento: variação da pressão neutra em função da deformação axial.

Fonte: a autora.

Figura 40: Fase de cisalhamento: relação entre tensão axial efetiva e tensão de confinamento efetiva em função da deformação axial.

Fonte: a autora.

Montou-se então as envoltórias de resistência a partir das tensões totais e efetivas no sistema $s \times t$ (Figura 41), e calculou-se os parâmetros de resistência (Tabela 16), sendo que a e α são parâmetros do sistema $s \times t$ e coesão c e ângulo de atrito φ são parâmetros da envoltória de Mohr-Coulomb. O solo nas condições ensaiadas apresentou coesão total c de 34 kPa e ângulo de atrito total φ de $13,5^\circ$. Para as tensões efetivas, obteve-se $c' = 22$ kPa e $\varphi' = 26,8^\circ$. A Figura 42 exibe as envoltórias de Mohr-Coulomb para as tensões totais e efetivas, com os Círculos de Mohr para cada corpo de prova ensaiado.

Figura 41: Envoltórias de resistência para tensões totais e efetivas no sistema $s \times t$

Fonte: a autora.

Tabela 16: Parâmetros de resistência do solo residual estudado.

Parâmetros Totais				Parâmetros Efetivos			
a (kPa)	α ($^\circ$)	c (kPa)	φ' ($^\circ$)	a' (kPa)	α' ($^\circ$)	c' (kPa)	φ' ($^\circ$)
33,05	13,13	34	13,5	19,61	24,26	22	26,8

Fonte: a autora.

Figura 42: Envoltórias de resistência de Mohr-Coulomb para tensões totais e efetivas.

Fonte: a autora.

Vilar e Bueno (2004) destacam que coesão e ângulo de atrito variam para um mesmo solo em função de uma série de fatores, devendo-se reconhecer que esses parâmetros não são intrínsecos ao solo, mas sim, dependem das condições de estudo. Por esse motivo, a comparação deve ser cuidadosa. Assim, Carter e Bentley (1991) observaram que para solos classificados como *MH* no Sistema Unificado de Classificação de Solos e compactados com os parâmetros ótimos obtidos em ensaio de compactação Proctor Normal, os valores típicos de ângulo de atrito

efetivo ficam próximos de 25° . O ângulo de atrito obtido para o solo estudado nessas condições, foi de $26,8^\circ$, estando próximo deste referencial.

Também é possível afirmar que a coesão efetiva do solo, c' , de 22 kPa, é maior que a coesão efetiva do solo estudado por Lukiantchuki (2007). A autora estudou um solo arenoso-argiloso da Formação Adamantina, de Pindorama (SP) e realizou ensaios triaxiais do tipo CU com as mesmas tensões confinantes utilizadas na presente pesquisa. O solo estudado por Lukiantchuki (2007) apresentou coesão efetiva de 5,9 kPa, esse valor só aumentou com a adição de bentonita misturada ao solo. Por outro lado, o ângulo de atrito efetivo foi de $20,9^\circ$ e diminuiu com a adição de bentonita.

Silva (2005) também estudou a resistência de solos para uso como barreira selante. O solo estudado pelo autor, um solo argiloso (CL) da Formação Serra Geral, apresentou parâmetros mais altos que os obtidos para o solo desta pesquisa ($c' = 71,6$ kPa e $\phi' = 23,2^\circ$).

Dos corpos de prova rompidos no ensaio de compressão triaxial, foi retirada uma amostra indeformada com uma face na superfície de rompimento. Essas amostras foram analisadas em MEV, e foram obtidas as imagens da Figura 43.

Figura 43: Fotos em MEV, obtidas da face rompida de corpos de prova provenientes do ensaio triaxial.

Fonte: a autora.

6.1.1.1 Considerações sobre a caracterização do solo residual

Observou-se que trata-se de um solo residual argiloso, cuja fração fina é composta predominantemente de argilominerais 1:1 não expansivos, sendo a caulinita o principal constituinte.

Foi possível concluir que o solo analisado apresenta alguns pontos favoráveis para que ele seja utilizado como barreira selante na retenção de cátions metálicos. Primeiramente, trata-

se de um solo predominantemente fino, sendo sua granulometria (54,47% de argila e 20,41% de silte) compatível com a recomendada na literatura para uso em barreiras selantes de argila compactada. Além disso, o solo apresenta um limite de liquidez de 34,3% e um índice de plasticidade de 25,1%, que também seguem a recomendação para que o material possa ser empregado como barreira selante ($LL > 30\%$ e $IP > 15\%$). O meio oxidante ($Eh = +333 \text{ mV}$) e o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas coloidais (evidenciado pelo $\Delta pH = -0,9$ e $PESN = 3,6$) favorecem a retenção dos cátions metálicos. Por último, o solo apresentou baixa permeabilidade quando compactado, que atingiu a ordem de 10^{-9} m/s , estando de acordo com as recomendações encontradas na literatura para barreiras selantes de argila compactada.

Por outro lado, algumas características são menos favoráveis, quando observadas isoladamente para a retenção de metais. Este é o caso da CTC de $41,4 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$, valor baixo, que pode ser devido ao fato de que o argilomineral predominante na composição da fração fina deste solo é um argilomineral de baixa atividade. Além disso, o baixo teor de MO (9 g/kg) e o pH ácido ($4,6$) também desfavorecem a retenção dos contaminantes.

6.1.2 Mistura 1 (90% de Solo, 10% de Turfa)

A soma de bases trocáveis, acidez potencial e CTC da Mistura 1, obtidos a partir de metodologia descrita por RAIJ et al. (2001), são apresentados na Tabela 17. A CTC total da Mistura 1 obtida por esse ensaio foi de $101,7 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$, dos quais $3,7 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$ correspondem a soma de bases e $98 \text{ mmol}_c/\text{dm}^3$ correspondem a acidez potencial. Isso quer dizer que aproximadamente 96% da CTC é devido a acidez potencial.

Tabela 17: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica da Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) obtidos conforme metodologia descrita por Raij et al. (2001).

Soma de Bases ($\text{mmol}_c/\text{dm}^3$)	Acidez Potencial H+Al ($\text{mmol}_c/\text{dm}^3$)	CTC ($\text{mmol}_c/\text{dm}^3$)
3,7	98,0	101,7

Fonte: a autora.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial e porosidade da Mistura 1. A área superficial obtida foi de $30,22 \text{ m}^2/\text{g}$. O volume total de poros foi igual a $0,1330 \text{ cm}^3/\text{g}$, e o raio médio dos poros foi de $81,08 \text{ \AA}$. O tamanho médio dos poros da Mistura 1 equivale ao tamanho de um mesoporo (raio de $81,1 \text{ \AA}$, isto é, diâmetro de $162,2 \text{ \AA}$), segundo a classificação da IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994). No entanto, deve-se destacar que esse é apenas um tamanho médio.

Tabela 18: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros da Mistura 1.

Área superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Raio Médio dos Poros (Å)
32,8	0,1330	81,1

Fonte: a autora.

A Tabela 19 apresenta os parâmetros físico-químicos da Mistura 1. O pH medido em água foi igual a 4,5, o limite inferior de pH para classificar o material como muito ácido conforme Fageria e Stone (1999). Esse caráter ácido dos materiais pode favorecer a mobilidade de metais (SPARKS, 1995).

O pH medido em solução de KCl foi de 3,7, sendo então o ΔpH igual a -0,8. Esse valor negativo evidencia o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas coloidais, o que constitui um ponto favorável para a retenção de cátions metálicos.

Também foi determinado o PESN da Mistura 1, sendo esse igual a de 3,5 (Figura 44). Este valor é menor que o pH medido em água, o que sugere que as cargas superficiais das partículas são predominantemente negativas, coincidindo com a análise do ΔpH .

A CE medida foi 44,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que indica baixo teor de sais dissolvidos. Em relação ao Eh o resultado foi de +315,7 mV, um valor positivo, que caracteriza o meio como oxidante.

Tabela 19: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa).

Parâmetro	Valor médio
pH _{H2O}	4,5
pH _{KCl}	3,7
ΔpH	-0,8
PESN	3,5
Eh (mV)	315,7
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	44,3

Fonte: a autora.

Figura 44: Gráfico da titulação potenciométrica, exibindo a relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pela Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa), com diferentes forças iônicas.

Fonte: a autora.

A Tabela 20 apresenta os teores de MO e CO da Mistura 1. O teor de MO obtido através da combustão a 440°C foi igual a 107,9 g/kg. A divisão desse valor pelo fator de correlação 1,7 resulta no teor de CO de 63,5 g/kg. Já através da oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, obteve-se 39 g/kg de MO e 23 g/kg de CO. Assim como foi observado para o solo, os dois métodos resultaram em valores discrepantes, o que se justifica pelas diferenças entre as metodologias utilizadas, como já discutido no item 6.1.1. No caso da Mistura 1, o CO obtido pela combustão em mufla foi de cerca de 2,7 vezes o obtido pela oxidação com dicromato de potássio.

Tabela 20: Teores de MO e CO da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) obtidos a partir de duas metodologias.

Método de Ensaio	Matéria Orgânica – MO (g/kg)	Carbono Orgânico - CO (g/kg)
Oxidação por dicromato de sódio (RAIJ et al., 2001)	39,0	23,0
Queima a 440°C (NBR 13600/1996)	107,9	63,5

Fonte: a autora.

O teor de CT da Mistura 1 é apresentado na Tabela 21, juntamente com os teores de H e N, obtidos pela análise elementar. Obteve-se um teor de CT de 28,9 g/kg. Assim percebeu-se que o CO obtido pela combustão na mufla é maior, e o CO obtido pela oxidação com dicromato de potássio é menor que o CT do solo obtido através da análise elementar, como foi verificado também para o solo residual.

Tabela 21: Teores de C, H e N na Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa), obtidos através da análise elementar.

Carbono - C (g/kg)	Hidrogênio - H (g/kg)	Nitrogênio - N (g/kg)
28,9	16,7	0,7

Fonte: a autora.

Na Figura 45 são exibidas imagens obtidas em MEV e espectros EDS (obtidos para três diferentes áreas analisadas). Nos espectros foram identificados O, Si, Al, C, Fe, K e Ti. Esses elementos estão relacionados a composição de minerais de argila. Não é possível dizer que o C identificado está relacionado a matéria orgânica porque o recobrimento da amostra para a análise foi feito com C.

Figura 45: MEV com a morfologia das partículas da Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).

Fonte: a autora.

Os resultados da análise da Mistura 1 em FRX são apresentados na Tabela 22, que mostra o teor de diversos elementos em porcentagem de óxidos. Notou-se que os óxidos mais abundantes são de Si (34,02%) e Al (13,09%). Os óxidos de Fe correspondem a 6,88% e os de Ti a 1,59%. Esses resultados são compatíveis com os encontrados na análise realizada em MEV/EDS. Outros elementos, como K, P e Ca, foram detectados em concentrações menores.

Tabela 22: Teores de alguns elementos na Mistura 1 (90% de solo residual, 10% de turfa) em porcentagem de óxidos, obtidos a partir de análise em FRX.

Óxidos	Ocorrência do óxido (%)
SiO ₂	34,02
Al ₂ O ₃	13,09
Fe ₂ O ₃	6,88
TiO ₂	1,59
K ₂ O	0,58
P ₂ O ₅	0,20
CaO	0,08

Fonte: a autora.

Na Figura 46 é apresentado o espectro em FTIR da Mistura 1. Na região da frequência mais alta, há duas bandas fortes em 3698 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹, com uma banda intermediária em 3653 cm⁻¹. Há também uma banda menor em 3435 cm⁻¹. Na região de frequência mais baixa, identificou-se uma banda em 1632 cm⁻¹, outra em 1400 cm⁻¹ e outras mais fortes em 1113, 1032 e 1007 cm⁻¹. Observa-se ainda uma banda em 912 cm⁻¹ e outras menores na região entre 800 e 690 cm⁻¹.

O espectro da Figura 46 é muito semelhante ao espectro obtido para o solo residual, com bandas características da caulinita (bandas fortes entre 3700 e 3600 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento das hidroxilas do octaedro; bandas entre 1000 e 1120 cm⁻¹ atribuídas a ligação Si-O; banda entre 910 a 920 cm⁻¹ atribuída a vibrações da ligação O-Al-OH) (TAN, 1996). As principais diferenças são: a) a banda próxima de 3435 cm⁻¹ que é menos pronunciada do que no espectro referente ao solo residual; b) a presença de uma pequena banda em 1400 cm⁻¹ que não apareceu no espectro do solo. No primeiro caso, a banda é atribuída a ligações de hidrogênio a grupos hidroxila portanto está relacionada a perda de água livre. No segundo caso, a banda em 1400 cm⁻¹ pode ser atribuída a deformação da ligação C-H de CH₂ e CH₃, que seriam constituintes da matéria orgânica (turfa).

Figura 46: Espectro da Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) obtido em Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier.

Fonte: a autora.

6.1.3 Mistura 2 (80% de Solo, 20% de Turfa)

A Tabela 23 mostra os valores da soma de bases, acidez potencial e CTC da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) obtidos a partir de metodologia descrita por RAIJ et al. (2001). A CTC total da Mistura 2 é de 143,1 mmol/dm³, dos quais 8,1 mmol/dm³ correspondem a soma de bases e 135 mmol/dm³ correspondem a acidez potencial. Isso quer dizer que aproximadamente 94% da CTC é devido a acidez potencial.

Tabela 23: Valores de soma de bases, acidez potencial e capacidade de troca catiônica da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) obtidos pela metodologia descrita por Raij et al. (2001).

Soma de Bases (mmol/dm ³)	Acidez Potencial H+Al (mmol/dm ³)	CTC (mmol/dm ³)
8,1	135,0	143,1

Fonte: a autora.

A Tabela 24 apresenta os resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial e porosidade da Mistura 2. A área superficial obtida foi de 29,8 m²/g. O volume total de poros da Mistura 2 foi de 0,1308 cm³/g, e o raio médio dos poros foi de 87,7 Å. Esse tamanho médio dos poros da Mistura 2 novamente equivale ao tamanho de um mesoporo (raio de 87,71 Å, isto é, diâmetro de 175,42 Å), conforme a classificação da IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994). No entanto, deve-se destacar que esse é apenas um tamanho médio.

Tabela 24: Resultados do ensaio de adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros da Mistura 2.

Área Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Raio Médio dos Poros (Å)
29,8	0,1308	87,7

Fonte: a autora.

Os parâmetros físico-químicos medidos na Mistura 2 são apresentados na Tabela 25. O pH medido em água foi de 4,5 e o pH medido em solução de KCl 1 M foi de 3,7, sendo então o ΔpH igual a -0,8. A Mistura 2 também se classifica como muito ácida conforme a classificação descrita por Fageria e Stone (1999). Apesar de o caráter ácido favorecer a mobilidade de metais, o valor negativo do ΔpH é indício da predominância de cargas negativas na superfície das partículas coloidais, o que constitui um ponto favorável para a retenção de cátions metálicos.

O PESN da Mistura 2 foi igual a 3,6, como apresentado na Figura 47. Uma vez que o valor do PESN é menor que o pH medido em água, presume-se que as cargas superficiais das partículas da Mistura 2 são predominantemente negativas, como já foi demonstrado com o valor do ΔpH.

A condutividade elétrica medida foi de 63,7 μS/cm e o Eh foi de +320,3 mV, um valor positivo, que caracteriza o meio como oxidante, assim como os demais materiais, o que, conforme Sparks (1995), favorece reações de precipitação e adsorção.

Tabela 25: Resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa).

Parâmetro	Valor
pH H_2O	4,5
pH KCl	3,7
ΔpH	-0,8
PESN	3,6
Eh (mV)	320,3
CE ($\mu S/cm$)	63,7

Fonte: a autora.

Figura 47: Gráfico da titulação potenciométrica (para determinação do PESN), exibindo relação do pH de equilíbrio com a quantidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos pela Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), com diferentes forças iônicas.

Fonte: a autora.

A Tabela 26 apresenta os teores de MO e CO da Mistura 2. O teor de MO obtido através da combustão a 440°C foi de 146 g/kg. Dividindo esse valor pelo fator de correlação 1,7 tem-se um teor de CO de 85,9 g/kg. Por outro lado, os resultados obtidos pela oxidação com dicromato de potássio em meio ácido são 58 g/kg de MO e 34 g/kg de CO. Da mesma maneira que observado para os outros materiais, e como já discutido no item 6.1.1, a variação nos resultados justifica-se pelas diferenças entre as metodologias utilizadas. No caso da Mistura 2, o CO obtido pela combustão em mufla foi de cerca de 2,5 vezes o obtido pela oxidação.

Tabela 26: Teores de matéria orgânica e carbono orgânico da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) obtidos a partir de duas metodologias.

Método de ensaio	Matéria Orgânica – MO (g/kg)	Carbono Orgânico - CO (g/kg)
Oxidação por dicromato de sódio (RAIJ et al., 2001)	58,0	34,0
Queima a 440°C (NBR 13600/1996)	146,0	85,9

Fonte: a autora.

A Tabela 27 apresenta os teores de C, H e N resultantes da análise elementar da Mistura 2. O teor de CT da Mistura 2 foi de 73,2 g/kg. Novamente, esse valor é menor que o CO obtido pela combustão na mufla, e maior que o CO obtido pela oxidação com dicromato de potássio.

Tabela 27: Teores de C, H e N na Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), obtidos através da análise elementar.

Carbono - C (g/kg)	Hidrogênio - H (g/kg)	Nitrogênio - N (g/kg)
73,2	21,4	2,05

Fonte: a autora.

Na Figura 48 são exibidas imagens obtidas em MEV e espectros EDS (obtidos para três diferentes áreas analisadas). Foram identificados O, Si, Al, Fe, K e Ti, que são basicamente os mesmos elementos detectados para o solo e para a Mistura 1 e correspondem a composição típica de minerais presentes nesse solo. Não se pode confirmar que o C identificado esteja relacionado a MO pois pode estar associado ao recobrimento de C para a análise.

Figura 48: MEV com a morfologia das partículas da Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa) e espectros EDS obtidos em 3 áreas mostrando os elementos presentes na amostra (análise semi-quantitativa).

Fonte: a autora.

Na Tabela 28 são listados os resultados da análise da Mistura 2 em FRX. São apresentados os teores de diversos elementos identificados na amostra em porcentagem de óxidos. Os óxidos mais abundantes são de Si (34,20%) e Al (13,21%). Em seguida, aparecem os óxidos de Fe (6,60%) e de Ti (1,67%). Outros elementos, como K, P e Ca, foram detectados em concentrações menores. Esses resultados condizem com os da análise em EDS.

Tabela 28: Teores de alguns elementos na Mistura 2 (80% de solo residual, 20% de turfa), em porcentagem de óxidos, obtidos pela análise em FRX.

Óxidos	Porcentagem de ocorrência do óxido
SiO ₂	34,20
Al ₂ O ₃	13,21
Fe ₂ O ₃	6,60
TiO ₂	1,67
K ₂ O	0,54
P ₂ O ₅	0,22
CaO	0,11

Fonte: a autora.

Na Figura 49 é apresentado o espectro em FTIR da Mistura 2. O espectro é marcado por três picos na região de frequência mais alta: em 3696 cm⁻¹, em 3653 cm⁻¹ e em 3653 cm⁻¹. Já na região de frequência mais baixa, aparece uma banda em 1632 cm⁻¹, outras mais fortes em 1115, 1032 e 1007 cm⁻¹. Há ainda bandas em 912 cm⁻¹ e na região entre 800 e 690 cm⁻¹. Esse espectro é muito semelhante aos espectros obtidos para o solo residual e para a Mistura 1, que apresentam picos típicos da caulinita (bandas fortes entre 3700 e 3600 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento das hidroxilas do octaedro; bandas entre 1000 e 1120 cm⁻¹ atribuídas a ligação Si-O; banda entre 910 a 920 cm⁻¹ atribuída a vibrações da ligação O-Al-OH) (TAN, 1996). Entretanto existem algumas diferenças. Primeiramente, os outros materiais apresentam um pico por volta de 3435 cm⁻¹, relacionado a perda de água livre. No espectro da Mistura 2, esse pico é quase imperceptível. Além disso, a Mistura 1 apresenta um pico em 1400 cm⁻¹, mas a Mistura 2 tem o espectro nessa região mais parecido com o do solo, sem apresentar essa banda.

Figura 49: Espectro da Mistura 2 (20% de turfa, 80% de solo) obtido em Espectroscopia de Infra-vermelho com Transformada de Fourier.

Fonte: a autora.

6.1.4 Comparação Entre Solo e Misturas: Efeitos da Adição de Turfa no Solo em Diferentes Proporções

O solo estudado apresenta várias características favoráveis para que ele seja utilizado como barreira selante na retenção de cátions metálicos: granulometria e condutividade hidráulica compatível com a recomendada na literatura, limites de consistência adequados, meio oxidante, predomínio de cargas negativas na superfície das partículas coloidais, favorecendo a adsorção dos cátions metálicos. No entanto, alguns fatores desfavoráveis para essa aplicação também foram observados, como a baixa CTC, o baixo teor de MO e o meio ácido. Assim, visando a melhoria dessas características, preparou-se misturas adicionando turfa ao solo, em diferentes proporções. A Tabela 29 apresenta a comparação entre os três materiais estudados (solo residual, Mistura 1 e Mistura 2) com um resumo dos resultados.

Tabela 29: Comparação entre os parâmetros obtidos para o solo natural, a Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e a Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).

Parâmetro	Solo	Mistura 1 (90% solo, 10% turfa)	Mistura 2 (80% solo, 20% turfa)
Mg (mmol _c /dm ³)	1,0	1,0	3,0
Ca (mmol _c /dm ³)	2,0	2,0	4,0
K (mmol _c /dm ³)	<0,9	<0,9	1,1
SB (mmol _c /dm ³)	3,4	3,7	8,1
H ⁺ +Al ³⁺ (mmol _c /dm ³)	38,0	98,0	135,0
CTC (mmol _c /dm ³)	41,4	101,7	143,1
SE (m ² /g)	30,2	32,8	29,8
V _{poros} (cm ³ /g)	0,1186	0,1330	0,1308
R _{poros} (Å)	78,5	81,1	87,7
pH _{H2O}	4,6	4,5	4,5
pH _{KCl}	3,7	3,7	3,7
ΔpH	-0,9	-0,8	-0,8
PESN	3,6	3,5	3,6
Eh (mV)	+333,0	+315,7	+320,3
CE (μS/cm)	35,3	44,3	63,7
C (g/kg)	5,6	28,9	73,2
H (g/kg)	13,3	16,7	21,4
N (g/kg)	0,9	0,7	2,0
MO _{dicromato} (g/kg)	9,0	39	58
CO _{dicromato} (g/kg)	5,0	23,0	34,0
MO _{mufla} (g/kg)	69,6	107,9	146,0
CO _{mufla} (g/kg)	40,9	63,5	85,9
Elementos detectados no EDS	O, Si, Al, Fe, Ti, K, Cr	O, Si, Al, Fe, Ti, K	O, Si, Al, Fe, Ti, K
SiO ₂ (%)	30,21	34,02	34,19
Al ₂ O ₃ (%)	11,31	13,09	13,21
Fe ₂ O ₃ (%)	6,97	6,88	6,59

Mg: Magnésio; Ca: Cálcio; K: Potássio; SB: soma de bases; H: Hidrogênio; Al: Alumínio; CTC: capacidade de troca catiônica; SE: Superfície Específica; V_{poros}: Volume médio de poros; R_{poros}: Raio médio dos poros; PESN: Ponto de Efeito Salino Nulo; Eh: Potencial de oxidação-redução; CE: Condutividade elétrica; C: Carbono; N: Nitrogênio; MO: Matéria orgânica; CO: carbono orgânico.

Fonte: a autora.

As principais alterações observadas com a adição de turfa ao solo foram o aumento do teor de MO e da CTC. Na Figura 50 é apresentado o gráfico da variação do teor de MO entre os materiais. Apesar das diferenças entre os resultados obtidos pelas duas metodologias, para ambas, fica evidente o aumento desse parâmetro resultante do incremento da fração de turfa na mistura. Através da oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, a MO do solo (9 g/kg)

aumentou para 39 g/kg na Mistura 1 (com 10% de turfa), e para 58 g/kg na Mistura 2 (com 20% de turfa).

Figura 50: Teor de matéria orgânica para os diferentes materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).

Fonte: a autora.

Isso quer dizer que a adição de turfa ao solo na proporção de 10% (Mistura 1) gerou um aumento de 4,3 vezes no seu teor de MO. E a adição de turfa ao solo na proporção de 20% aumentou a MO em 6,4 vezes em relação ao solo isolado. Comparando as duas misturas, notou-se um acréscimo de apenas 1,5 vezes no teor de MO da Mistura 2 em relação a Mistura 1. Assim, constatou-se que o teor de matéria orgânica aumentou com o acréscimo de turfa no material, mas essa relação não é linear.

Para os resultados obtidos pela combustão na mufla, o teor de MO do solo (69,6 g/kg) aumentou para 107,9 g/kg na Mistura 1 e para 146 g/kg na Mistura 2. Isto é, um aumento de 1,55 vezes com a adição de 10% de turfa (Mistura 1) em relação ao solo, e de cerca de 2,1 vezes com a adição de 20% de turfa (Mistura 2) em relação ao solo. Comparando as duas misturas, notou-se que o teor de MO da Mistura 2 é 1,3 vezes maior que o da Mistura 1.

Esse aumento se deu porque a turfa é um solo altamente orgânico. De acordo com Lima (2017) a turfa utilizada apresentava um teor de matéria orgânica de 520 g/kg (valor obtido por combustão em mufla a 550°C conforme método descrito por Kiehl, 1985).

A elevação do teor de MO do material é a princípio um fator favorável para o uso como barreira selante, visto a importância da MO do solo nas reações de adsorção e retenção de cátions metálicos (SPARKS, 1995).

O acréscimo na CTC pode ser observado no gráfico da Figura 51. A CTC do solo ($41,4 \text{ mmol/dm}^3$), aumentou para $101,7 \text{ mmol/dm}^3$ com a adição de turfa na proporção de 10% (Mistura 1). Isso significa um aumento de cerca de 2,45 vezes. A Mistura 2 apresentou CTC de $143,1 \text{ mmol/dm}^3$, o que é 3,46 vezes maior do que a do solo, mas apenas 1,4 vezes maior que a da Mistura 1. Logo, percebe-se que a CTC também se eleva com o acréscimo da proporção de turfa no material, mas essa relação também não é linear.

Figura 51: Capacidade de troca catiônica para os diferentes materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% solo, 10% turfa) e Mistura 2 (80% solo, 20% turfa).

Fonte: a autora.

O acréscimo da CTC também é um fator favorável tendo em vista o uso do material na retenção de metais, e se justifica porque a turfa apresenta elevado teor de substâncias húmicas na sua matéria orgânica, que são de alta reatividade pois apresentam grupos funcionais nos quais a dissociação do H^+ gera cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas. A matéria orgânica do solo apresenta CTC tipicamente maior que a dos minerais. Conforme Lima (2017) a CTC da turfa utilizada é de 91 cmol/kg (determinada conforme metodologia de MAPA, 2013).

Franchi (2000) também registrou o aumento da CTC com a adição de turfa ao solo. Esse autor mediu a CTC de misturas de um solo de uma área de extração de areia em fase de

recuperação em Jacareí (SP) com uma turfa proveniente de São José dos Campos (SP), após lavagem com solução policatiónica. A mistura com 8% de turfa apresentou CTC de 130,6 mmol/kg, um valor 1,4 vezes maior que a CTC do solo, de 92,4 mmol/kg.

Outra alteração percebida com a mistura de turfa foi o crescimento da CE (Figura 52), o que demonstra maior quantidade de sais dissolvidos. A CE da turfa utilizada é igual a 448 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Lima, 2017), valor bem acima da CE do solo (35,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e que influenciou nesse parâmetro das misturas.

Figura 52: Condutividade elétrica dos materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (10% de turfa, 90% de solo) e Mistura 2 (20% de turfa, 80% de solo).

Fonte: a autora.

A superfície específica e o volume de poros dos três materiais são semelhantes. Os valores aumentaram ligeiramente para a Mistura 1 em relação ao solo, mas isso não foi observado para a Mistura 2. E as variações são pequenas. O raio médio dos poros aumentou com o incremento da proporção de turfa na mistura, embora a diferença também seja pequena. Para o solo natural, o raio médio foi de 78,5 Å. Para a Mistura 1, foi de 81,1 Å e para a Mistura 2 foi de 87,7 Å.

É importante pontuar que a adição de turfa no solo nas proporções estudadas não causou efeito significativo no pH. O pH medido em água e em KCl, e o PESN de todos os materiais são equivalentes. A mistura também não resultou em mudanças significativas nos espectros FTIR. Além disso, os elementos encontrados nos espectros EDS e a composição em óxidos obtida na análise em FRX foram os mesmos.

Deste modo, os resultados mostraram que o solo residual estudado apresenta algumas características favoráveis para ser usado como barreira selante na retenção de metais (granulometria, composição mineralógica, limites de consistência, condutividade hidráulica, predomínio de cargas negativas na superfície dos coloides). E além disso, ao misturar turfa ao solo, observou-se a melhoria de propriedades importantes para a adsorção, como o teor de matéria orgânica e a CTC, fazendo com que a adsorção de metais pelas misturas preparadas seja promissora.

6.2 Ensaios de Adsorção – Equilíbrio em Lote

6.2.1 Etapa Preliminar - Determinação da Razão Solo/Solução (RSS)

Para determinar a RSS que seria empregada nos ensaios de equilíbrio em lote, bem como a massa de material a ser utilizada para tais ensaios, realizou-se um teste prévio. Nesta etapa, utilizou-se o solo como material adsorvente e a solução de Pb a 100 mg/L, que é uma concentração intermediária no intervalo definido para a pesquisa (0 a 240 mg/L). Foram testadas 5 diferentes RSS, variando de 1/5 a 1/100, com duas opções de volume de solução (50 mL ou 100 mL).

Nas Figuras 53 e 54 são apresentados os gráficos de variação do pH e CE das amostras de solo durante o ensaio prévio para determinação da RSS. Os parâmetros foram medidos na etapa inicial da adsorção (quando a solução com metal foi colocada em contato com o solo) e na etapa final da adsorção (após filtração).

O pH das amostras no início do ensaio variou de 4,1 a 5,2, e no final do ensaio, em equilíbrio, variou de 4,0 a 4,7. A exceção foi a amostra de branco (com 0 mg/L de Pb), cujo pH variou de 4,1 no início até 5,2 no equilíbrio. Em geral, durante o ensaio o pH das amostras se manteve constante para a maioria das RSS testadas. E para as amostras que apresentaram variação do parâmetro, esta foi pequena. A maior diferença observada foi para a amostra com RSS 1/5 com 50 mL de solução, na qual o pH variou de 4,1 no início do ensaio para 4,6 no equilíbrio (Figura 53).

A CE das amostras de todas as RSS ficou no intervalo entre 206,7 e 231,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início do ensaio, e entre 209,8 e 280,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no equilíbrio. Na maioria das amostras testadas a variação da CE durante o ensaio também foi pequena. A maior alteração ocorreu para a amostra com RSS 1/80 com 50 mL de solução, para a qual a CE aumentou de 224,7 para 280,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 54).

Figura 53: Variação do pH nas amostras de solo durante teste preliminar com diferentes razões solo/solução para adsorção de Pb.

Fonte: a autora.

Figura 54: Variação da condutividade elétrica das amostras de solo durante teste preliminar com diferentes razões solo/solução para adsorção de Pb.

Fonte: a autora.

Na Figura 55, são apresentados gráficos que mostram a eficiência de remoção de Pb em porcentagem e a capacidade de adsorção do metal pelo solo em $\mu\text{g}/\text{g}$ para as RSS nos dois volumes testados.

Figura 55: Capacidade de adsorção de Pb pelo solo em diferentes razões solo/solução (com 50 mL e 100 mL de solução).

Fonte: a autora.

Observando os dados referentes às amostras com 50 mL de solução (Figura 55, a esquerda), percebeu-se que, em geral, para maiores RSS (isto é, maior massa de solo), a porcentagem de Pb adsorvido é maior e a capacidade de adsorção S é menor. Esse comportamento foi observado comparando-se as razões 1/5, 1/10 e 1/50. A razão 1/80 e 1/100 mostraram comportamento diferente mas isso pode ser justificado pela pequena massa de material utilizada (0,625 e 0,614 g de solo, respectivamente). Visto que o solo é um material heterogêneo, essa pequena quantidade pode não ser representativa e gerar algumas variações.

Analisando os dados das amostras com 100 mL de solução notou-se um comportamento diferente do observado para as amostras com 50 mL. Nesse caso (Figura 55, a direita), a porcentagem de Pb adsorvido foi semelhante e mais alta para as razões de 1/5 e 1/10, foi mais baixa para as razões 1/50 e 1/100 e intermediária para a razão 1/80.

Comparando os dois ensaios, com os diferentes volumes de solução (50 e 100 mL), notou-se que para as RSS maiores (1/5, 1/10 e 1/50), as amostras com 50 mL de solução resultaram em maior eficiência de remoção de Pb. Para a RSS 1/80, a amostra com 100 mL de solução resultou em maior adsorção deste metal. Já para a RSS 1/100, as duas amostras (com 50 e com 100 mL) apresentaram a mesma eficiência de adsorção do Pb.

Uma vez definido o objetivo de fixar uma única RSS para os ensaios com todos os materiais (solo e misturas solo-turfa), consultou-se também os resultados de Lima (2017), que realizou esse mesmo teste com diferentes razões turfa/solução para a turfa da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu, turfa utilizada nas Misturas 1 e 2 do presente trabalho. Lima (2017) optou por utilizar para os ensaios finais a RSS de 1/50 com 1 g de turfa e 50 mL de solução. De acordo

com a autora, o teste com essa razão apresentou um valor de capacidade de adsorção S intermediário, o que é adequado tendo em vista que as concentrações utilizadas nos ensaios finais são maiores e menores do que a usada nos testes (100 mg/L). Razões menores resultaram na adsorção de 100% do Pb, e as razões maiores apresentaram S elevados (Figura 56).

Figura 56: Resultados dos testes preliminares com diferentes razões turfa/solução realizados por Lima (2017).

Fonte: Lima (2017)

A partir dos resultados dos testes realizados com o solo e daqueles realizados por Lima (2017) com a turfa, optou-se por utilizar duas RSS: 1/50 (1 g / 50 mL) e 1/5 (10 g / 50 mL).

A RSS 1/50 foi a utilizada por Lima e, portanto, permite comparação dos materiais estudados nesta pesquisa com a turfa. Ademais, uma vez testada com o solo, resultou em valores intermediários de eficiência de remoção de Pb e de capacidade de adsorção S , levando a crer que seria adequado para o intervalo de concentrações proposto, que engloba valores maiores e menores que 100 mg/L.

A RSS 1/5 foi escolhida tendo em vista que é mais adequada para o solo natural, por utilizar maior massa. Diferentemente dos trabalhos com materiais reativos orgânicos, que utilizam RSS menores, adequadas a alta reatividade do material, muitos trabalhos científicos que estudam adsorção de metais no solo utilizam RSS maiores, como pode ser visto nos trabalhos listados no Quadro 9. O uso dessa razão também permitiria a comparação com alguns resultados de Rodriguez (2013), Marques (2014) e Araujo (2015), que estudaram a adsorção de Pb em outros materiais inconsolidados do Vale do Ribeira.

Quadro 9: Razões solo/solução utilizadas em ensaios de equilíbrio em lote no estudo de adsorção de metais em solo.

Referência	Material adsorvente	Razão Solo/Solução	Tempo de equilíbrio	Contaminante analisado
Gomes et al. (2001)	Solos de classes representativas do Brasil	1/20	1 h	Pb e Zn
Zuhairi (2003)	29 solos argilosos do Reino Unido	1/10	24 h	Cu, Zn e Pb
Nascimento e Fontes (2004)	6 latossolos de Minas Gerais (Brasil)	1/25	16 h	Cu e Zn
Alleoni et al. (2005)	Solos de classes representativas do interior de São Paulo (Brasil)	1/10	24 h	Cd e Cu
Souza, Chaves e Fernandes (2006)	11 solos do Estado da Paraíba (Brasil)	1/10	Agitação por 2 h, repouso por 24 h	Zn
Fagundes e Zuquette (2009)	3 materiais inconsolidados da Formação Botucatu (Brasil)	1/5	24 h	Na, K, Zn e Cu
Khodaverdillo e Samadi (2011)	20 solos do Irã	1/10	24 h	Cd
Silva (2013)	4 materiais inconsolidados de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira, Brasil)	1/5	24 h	Pb
Vega (2016)	Latossolo roxo, de Campinas (estado de São Paulo, Brasil)	1/4	5 min a 24 h (cinética)	Cd e Pb
Bavaresco et al. (2017)	4 solos subtropicais do Rio Grande do Sul (Brasil)	1/10	Agitação por 2 h, repouso por 20 h	Cr
Esta pesquisa	Solo residual de Eldorado Paulista – SP (Brasil) e misturas deste solo com turfa	1/5 e 1/50	24 h	Pb e Cd

6.2.2 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Solo Residual

Neste tópico são apresentados os resultados efetivos dos ensaios de equilíbrio de adsorção em lote, realizados com o solo residual, nas razões solo/solução 1/50 e 1/5, com concentrações teóricas de Pb e Cd variando de 0 a 240 mg/L.

6.2.2.1 Adsorção de Pb pelo Solo Residual (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

Inicialmente, foram determinados os parâmetros físico-químicos (pH e CE) nas soluções empregadas nos ensaios de equilíbrio em lote. Tanto o pH como a CE foram medidos na solução inicial (contato solo/contaminante) e na solução de equilíbrio (após 24 horas de agitação; solução filtrada). Nas Figuras 57 e 58 são apresentados os gráficos de variação do pH e da CE, obtidos no ensaio de equilíbrio em lote com o Pb nas RSS 1/5 e 1/50.

Figura 57: Variação do pH nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 58: Variação da condutividade elétrica nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Observando a variação do pH das amostras do ensaio com Pb na RSS 1/50 (Figura 57, a esquerda), notou-se que a mudança na concentração inicial de Pb na solução não apresenta grande influência sobre o valor do pH medido. O pH das amostras que foram ensaiadas com Pb nesta RSS variou de 4,1 a 4,4 no início do ensaio, e de 3,9 a 4,1 no final do ensaio para toda a extensão do intervalo de concentrações iniciais. Apenas o branco da amostra (solo e água deionizada) apresentou um pH ligeiramente maior (5,0 no início do ensaio e 5,1 no equilíbrio) que o restante das amostras. Em todas as amostras, com exceção do branco, o pH medido depois do equilíbrio é ligeiramente menor que o pH inicial (no contato solo/contaminante).

Observando o gráfico de variação de pH do solo no ensaio de adsorção com Pb na RSS 1/5 (Figura 57, a direita), notou-se que o pH das amostras variou de 3,7 a 3,9 no início do ensaio e de 3,8 a 4,2 no equilíbrio. Novamente o branco da amostra (solo e água deionizada), apresentou pH maior, igual a 4,7 no início a 5,4 no fim do ensaio. O pH das amostras tende a aumentar ligeiramente depois do equilíbrio de adsorção. Esse comportamento não foi observado para a RSS 1/50. No entanto, tanto na RSS 1/5 como na 1/50 a variação do pH do início ao final do ensaio é muito pequena. A maior variação de pH nesse caso foi do branco da amostra.

Conforme Kabata-Pendias (2011) o aumento da acidez favorece a solubilidade do Pb. O intervalo de pH das amostras no início dos ensaios foi ácido, e favorável para que os metais na solução não precipitem, o que interferiria nas conclusões a respeito da capacidade de adsorção.

A CE reflete a quantidade de sais dissolvidos, logo, os valores deste parâmetro estão associados a concentração inicial de Pb na solução. Por isso foi observado que nas amostras do ensaio de equilíbrio em lote tanto na RSS 1/50 como na RSS 1/5, maiores concentrações iniciais de Pb resultaram em maiores valores de CE. Para as amostras do ensaio na RSS 1/50 (Figura 58, a esquerda) a CE no início do ensaio variou de 11,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o branco da amostra a 365,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a amostra de maior concentração inicial (246 mg/L). Após 24 horas, na solução em equilíbrio, a CE medida foi de 17,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o branco da amostra até 371,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a maior concentração inicial (246 mg/L). Observou-se também que para cada amostra a CE tende a ser ligeiramente maior no final do ensaio (após equilíbrio), no entanto a variação é pequena e, para algumas amostras, considerando o desvio padrão, não é significativa.

No ensaio de equilíbrio em lote do Pb na RSS 1/5 (Figura 58, a direita), a CE variou de 25,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (branco da amostra) a 352,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (amostra com concentração inicial de 232 mg/L) no início do ensaio. Após 24 horas de agitação, a CE variou de 29,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 352,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Observando a mudança da CE do início para o fim do ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/5, percebeu-se que esse parâmetro se mantém ou diminui, embora a variação seja pequena. A maior variação de CE observada foi para a amostra com solução de concentração inicial de Pb de 65 mg/L, cuja CE foi de 167,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início do ensaio para 151,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no final do ensaio.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção de Pb

A Figura 59 mostra a eficiência do solo na remoção de Pb e a sua capacidade de adsorção S (μg de Pb adsorvido por g de solo) conforme os ensaios de adsorção com as RSS 1/50 e 1/5.

Figura 59: Capacidade de adsorção de Pb pelo solo – Ensaio de equilíbrio em lote com razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

No ensaio de equilíbrio de adsorção em lote na RSS 1/50 (Figura 59, a esquerda), percebeu-se que, em geral, a porcentagem de Pb adsorvido reduziu conforme a concentração inicial da solução aumentou. Esse comportamento foi mais evidente para concentrações iniciais mais baixas. Na amostra com concentração inicial de 20 mg/L, a porcentagem de Pb adsorvido foi de 89%. Para a concentração inicial de 39 mg/L, a porcentagem adsorvida foi de aproximadamente 29%. Nas concentrações iniciais de 65, 94, 130 e 246 mg/L, a porcentagem adsorvida ficou por volta de 10%. O comportamento foi diferente no intervalo de concentrações mais altas. Para as concentrações iniciais de 152 a 246 mg/L, a variação na porcentagem de Pb removida varia de 5,3 a 17,7% (Figura 59, a esquerda).

Em relação a capacidade de adsorção (S) para o solo na RSS 1/50, o valor varia de 395 (para a concentração inicial de 152 mg/L) a 1917 $\mu\text{g/g}$ (para a concentração inicial de 220 mg/L), não apresentando um padrão com a concentração inicial das soluções.

Para o ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/5 (Figura 59, a direita), percebeu-se a tendência de diminuição da eficiência de remoção de Pb com o aumento da concentração inicial deste metal na solução (exceto para amostra de concentração inicial de 192 mg/L, que apresentou maior porcentagem de Pb adsorvido que as com concentrações de 153 e 232 mg/L). Para a concentração inicial de 22 mg/L, o solo conseguiu adsorver todo o Pb. E para a concentração inicial de 232 mg/L, apenas 54% do Pb foi removido. Para a faixa de concentrações mais altas, a variação na porcentagem de metal adsorvida é menor entre as amostras.

Ao observar a capacidade de adsorção (S), percebeu-se que o valor tende a aumentar com o incremento da concentração inicial das soluções. A capacidade de adsorção vai de 108 $\mu\text{g/g}$ para a menor concentração inicial (22 mg/L) a 623 $\mu\text{g/g}$ para a maior (232 mg/L).

Comparando os dados dos ensaios com as duas RSS, notou-se que a RSS 1/5 promoveu a adsorção de porcentagens maiores de Pb com menores valores de S . Isso é explicado pelo fato de esta ser a maior RSS, ou seja, com maior massa de solo para o mesmo volume de solução. A capacidade de adsorção de Pb pelo solo no ensaio com RSS 1/50 foi de 1917 $\mu\text{g/g}$ para a concentração inicial de 220 mg/L, enquanto no ensaio com RSS 1/5, foi de 623,6 $\mu\text{g/g}$ para a concentração inicial de 232 mg/L. Isto é, o valor de S da RSS 1/50 chegou a ser 3 vezes o da RSS 1/5.

C) Isotermas de Adsorção do Pb

Na Figura 60 são apresentados os gráficos com as linearizações que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para os dados do ensaio de equilíbrio em lote com o Pb na RSS 1/50. Esses modelos de isotermas não ajustaram satisfatoriamente os dados experimentais obtidos neste ensaio. O melhor ajuste obtido foi com a isoterma Linear ($R^2 = 0,477$), o que pode ser mais facilmente observado na Figura 61, que mostra os dados experimentais e as isotermas de adsorção conforme os modelos adotados.

Figura 60: Gráficos de linearização utilizados no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Pb na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 61: Isotermas de adsorção de Pb pelo solo residual (Razão solo/solução 1/50).

Fonte: a autora.

Na Figura 62 são apresentados os gráficos com as linearizações que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção para os dados do ensaio com Pb na RSS 1/5. O ajuste desses dados aos modelos é mais adequado do que os anteriormente descritos para a RSS 1/50. Os melhores ajustes foram obtidos com a isoterma Linear ($R^2 = 0,9563$) e de Freundlich ($R^2 = 0,9513$). A Figura 63 mostra, então, os dados experimentais e as isotermas.

Figura 62: Gráficos de linearização utilizados no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Pb na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 63: Isotermas de adsorção de Pb pelo solo residual (Razão solo/solução 1/5).

Fonte: a autora.

Observou-se que o ensaio na RSS 1/50 forneceu dados mais desordenados, fora dos modelos de adsorção utilizados, enquanto os dados do ensaio na RSS 1/5 foram melhor ajustados pelos modelos teóricos. Um fator que pode ter levado a esses resultados é a heterogeneidade do solo. Solos residuais, especialmente os jovens ou saprolíticos provenientes de rochas metamórficas, são tipicamente heterogêneos na textura e na composição mineral (VILLIBOR et al., 2009). Portanto apesar de homogeneizado em laboratório, a massa de 1 g de solo (usada no ensaio na RSS 1/50) pode ter sido menos representativa para a capacidade de adsorção do material.

Na Tabela 30 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir calculados para o Pb a partir dos gráficos mostrados anteriormente.

Tabela 30: Parâmetros das isotermas de adsorção para o solo com Pb.

Solo/ Solução	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,477	5,266	0,017	582,50	0,0518	0,227	1428,57	0,0096	0,049	588,23	-1,545
	$S = 5,266.Ce + 269,55$		$S = 582,50.Ce^{0,0518}$			$S = \frac{1428,57.0,0096.Ce}{1+(0,0096.Ce)}$			$S = \frac{588,23.-1,545.Ce}{1+(-1,545.Ce)}$		
1/5	0,953	4,573	0,913	75,75	0,4395	0,888	769,23	0,0276	0,852	500,00	0,0881
	$S = 4,573.Ce + 169,2$		$S = 75,75.Ce^{0,4395}$			$S = \frac{769,23.0,0276.Ce}{1+(0,0276.Ce)}$			$S = \frac{500.0,0881.Ce}{1+(0,0881.Ce)}$		

Fonte: a autora.

Para as amostras do ensaio de adsorção na RSS 1/50, o valor de K_d da isoterma Linear, que foi a de melhor ajuste, foi de 5,266. Para essas amostras, cabe pontuar que as outras isotermas não ajustaram satisfatoriamente os dados. Para as amostras do ensaio na RSS 1/5, o K_d da isoterma Linear foi de 4,573, um valor ligeiramente mais baixo se comparado ao da RSS 1/50, mas ainda muito próximo. Os valores de K_d estão associados a afinidade entre o material adsorvente e o adsorvato (SOARES; CASAGRANDE, 2000). Portanto a afinidade entre a superfície do solo e o Pb foi semelhante nas duas RSS empregadas (1/5 e 1/50).

Ainda para as amostras na RSS 1/5, obteve-se um K_f da isoterma de Freundlich igual a 75,75 cm³/g. Esse parâmetro é o intercepto da isoterma e está relacionado com a energia de adsorção (CASAGRANDE; SOARES, 2000). O valor da inclinação N da isoterma de Freundlich foi de 0,4395. Conforme Bulgariu, Bulgariu e Macoveanu (2011) e Bartczak et al. (2015), um valor de N menor que 1 é indicador de que a adsorção é favorável. Além disso, de acordo com os autores, este parâmetro está relacionado a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Quando a heterogeneidade da superfície do adsorvente é maior, N é mais próximo de zero. E quando a superfície é mais homogênea, N tende a 1. Assim, o valor de N obtido, de 0,4395, pode indicar uma superfície heterogênea em relação aos sítios de adsorção, o que é comum para solos.

Para as isotermas de Langmuir, o cálculo com a linearização 1 resultou em uma capacidade de adsorção máxima S_{max} de 769,23 µg/g e um coeficiente K_L de 0,0276 cm³/g, enquanto o cálculo com a linearização 2 resultou em um valor de S_{max} menor, de 500 µg/g e um K_L maior, de 0,0881 cm³/g. O coeficiente K_L está relacionado com a energia de adsorção, a afinidade do metal pelos constituintes do solo (SOARES; CASAGRANDE, 2000).

D) Comparação com Outros Solos da Região

Os resultados de adsorção de Pb pelo solo obtidos a partir do ensaio com RSS 1/5 podem ser comparados com testes de adsorção realizados para outros solos provenientes do município de Eldorado Paulista e de outras regiões do Vale do Ribeira. Rodriguez (2013) e Araujo (2015) caracterizaram e estudaram a adsorção de Pb e Cd por três solos argilosos transportados coletados entre os municípios de Eldorado Paulista e Sete Barras. Marques (2014) estudou a adsorção de Pb em um solo residual predominantemente siltoso, também proveniente do município de Eldorado Paulista. A Tabela 31 apresenta os parâmetros das isotermas de adsorção destes solos. A comparação deve ser cuidadosa, considerando as pequenas diferenças nas metodologias adotadas.

Tabela 31: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb de solos do Vale do Ribeira.

Referência	Condições do ensaio	Solo	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
			R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
Rodriguez (2013)	RSS 1/5 (20g/100mL) 48 h C ₀ 50, 100 e 150 mg/L	Solo transportado SA	1,0	25,30	0,988	95,65	0,55	1,0	961,54	0,06	-	-	-
		Solo transportado SB	1,0	23,77	0,990	81,80	0,59	1,0	1062,08	0,04	-	-	-
		Solo transportado SC	1,0	27,49	0,988	109,42	0,53	1,0	893,00	0,08	-	-	-
Marques (2014)	RSS 1/5 (20g/100mL), 48 h C ₀ 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L	Solo residual siltoso	0,958	18,22	0,993	76,33	0,59	0,989	588,23	0,11	0,998	526,32	0,14
Araujo (2015)	RSS 1/5 (10g/50mL), 24 h C ₀ 50, 100, 150, 200, 250 mg/L	Solo transportado SB	0,952	13,33	0,987	250,67	0,34	0,965	1111,11	0,08	0,911	833,33	0,40
Esta pesquisa	RSS 1/5 (10g/50mL), 24 h C₀ 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 mg/L	Solo residual argiloso	0,953	4,57	0,913	75,75	0,44	0,888	769,23	0,03	0,852	500,00	0,09

-: Não há dados disponíveis.

Fonte: a autora.

O solo residual estudado nesta pesquisa apresentou menor coeficiente de distribuição K_d do que os solos do Vale do Ribeira estudados por Rodriguez (2013), Marques (2014) e Araujo (2015). Também apresentou o menor valor de coeficiente K_f da isoterma de Freundlich. Isso sugere que este solo tenha menor afinidade com o Pb do que os outros. Observando os parâmetros da isoterma de adsorção de Langmuir calculados pela linearização 1, percebeu-se que o solo residual desta pesquisa apresentou uma capacidade máxima de adsorção de Pb S_{max} menor que os solos transportados, mas maior que o solo residual siltoso estudado por Marques (2014). O coeficiente K_L , associado a afinidade do solo pelo contaminante, também é menor para este solo. Analisando os parâmetros calculados pela linearização 2 da isoterma de Langmuir, o solo apresentou a menor capacidade máxima de adsorção e o menor K_L .

Entre os solos estudados por Rodriguez (2013), aquele com maior eficiência removeu 80,1% do Pb na maior concentração inicial (que foi 150 mg/L) e 90,6% do Pb na menor concentração inicial (50 mg/L). O solo da presente pesquisa foi menos eficiente na remoção de Pb para amostras com concentração inicial neste intervalo, adsorvendo apenas 57% do Pb na amostra de concentração inicial de 153 mg/L, e 86,1% do Pb na amostra com concentração inicial de 48 mg/L.

O material estudado por Araujo (2015) apresentou eficiência de remoção de Pb variando de 78,7% para a concentração mais alta (256,5 mg/L) a 97,8% para a concentração inicial mais baixa (58,5 mg/L). Considerando esse intervalo de concentrações iniciais, o solo residual investigado neste trabalho foi menos eficiente, adsorvendo 54% do Pb para concentração inicial de 232 mg/L a 86,1 % para concentração inicial de 48 mg/L.

A eficiência de adsorção de Pb pelo solo residual siltoso analisado por Marques (2014) variou de 92,5% a 81,7% para concentrações iniciais de 20 a 100 mg/L. Neste intervalo de concentrações, a eficiência de remoção de Pb do solo residual argiloso estudado nesta pesquisa foi de 100% (para 21,8 mg/L) a 67% (para 94,3 mg/L). Assim, notou-se que para concentrações mais baixas, o solo residual argiloso desta pesquisa foi mais eficiente, entretanto, para concentrações maiores, o solo residual siltoso analisado por Marques (2014) adsorveu mais Pb.

6.2.2.2 Adsorção do Cd pelo Solo Residual (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

Assim como foi realizado com o Pb, primeiramente, foram determinados os parâmetros físico-químicos relativos aos ensaios de adsorção com o Cd nas razões 1/50 e 1/5. As Figuras 64 e 65 exibem os gráficos da variação do pH e da CE, no início do ensaio (contato solo/contaminante) e final do ensaio (após 24 horas de agitação, solução filtrada).

Figura 64: Variação do pH nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 65: Variação da condutividade elétrica nas amostras de solo durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Considerando o ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/50 (Figura 64, a esquerda) o pH das amostras no início (contato solo/contaminante) variou entre 4,0 e 4,4 para todo o intervalo de concentrações iniciais. Na solução de equilíbrio (após 24 horas de agitação) os valores de pH obtidos para todas as concentrações analisadas foram de 4,2 a 4,6. Apenas o branco da amostra (solo e água deionizada) apresentou pH ligeiramente maior, de 5,5 no início do experimento e 5,8 no equilíbrio. Observou-se também que a variação do pH para cada amostra do início do ensaio até o equilíbrio é muito pequena, sendo que a maior mudança foi observada para o branco da amostra. Esse mesmo comportamento foi notado no ensaio de equilíbrio em lote com Pb nessa mesma RSS 1/50.

No ensaio de equilíbrio em lote para o Cd na RSS 1/5 (Figura 64, a direita), o pH obtido no contato do solo com o contaminante variou de 3,9 a 5,0. Após a agitação por 24 horas, na solução de equilíbrio o pH de 4,0 a 5,7. Ao comparar a mudança de pH para cada concentração nessa razão, notou-se um ligeiro aumento desse parâmetro nas soluções de equilíbrio quando comparado com as amostras iniciais para o branco e as amostras com concentrações de 17, 57, 117 e 170 mg/L. No entanto a variação é pequena. As maiores variações registradas foram para a amostra de branco, cujo pH foi de 5,0 a 5,7, e para a amostra com concentração inicial de 17 mg/L de Cd, cujo pH foi de 4,3 a 4,9. Para as outras concentrações, considerando o desvio padrão, pode-se dizer que o pH se manteve.

Os intervalos de pH obtidos favorecem a mobilidade dos metais. Em geral a adsorção de cátions inorgânicos diminui com a redução do pH (BRADL, 2004). Segundo Kabata-Pendias (2011) a mobilidade do Cd na água subterrânea é maior em meios com pH entre 4,5 e 5,5. No entanto, a solubilidade do Cd também é favorecida por esses valores de pH, o que evita precipitação desse metal. A precipitação poderia interferir nas conclusões a respeito da capacidade de adsorção.

Em relação a CE, para as amostras ensaiadas na RSS 1/50 com o Cd, observou-se um aumento que acompanha a elevação da concentração inicial desse metal (de 10,85 a 495,53 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início do ensaio e de 17,96 a 514,77 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no equilíbrio). De um modo geral, para cada concentração, do início (contato solo/solução) para o final do ensaio (equilíbrio), considerando o desvio padrão, não há variação significativa, assim como foi verificado nos ensaios com o Pb nessa mesma RSS.

Para as amostras com Cd na RSS 1/5, a CE variou de 20,54 a 475,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início do ensaio e de 23,65 a 502,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no final (solução de equilíbrio). Em geral, para cada amostra,

do início até a fase de equilíbrio, considerando o desvio padrão, não há variação significativa, assim como também foi verificado nos ensaios com o Pb.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção do Cd

Na Figura 66 são apresentados a eficiência do solo na remoção de Cd e a sua capacidade de adsorção (S), para as amostras de solo dos ensaios de adsorção com Cd nas RSS 1/50 e 1/5.

Figura 66: Capacidade de adsorção de Cd pelo solo – Ensaios de equilíbrio em lote com razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Observando os resultados do ensaio de equilíbrio em lote com o Cd na RSS 1/50 (Figura 66, a esquerda), notou-se que a porcentagem de Cd adsorvido é maior para a concentração inicial mais baixa (41,9% do Cd total na solução de 16 mg/L foi adsorvido). Para as outras concentrações, a porcentagem adsorvida é mais baixa, e sua variação com a concentração inicial é pequena e não segue um padrão. Para as concentrações acima de 16 mg/L, a porcentagem de Cd adsorvido variou de 11,6 a 20,8 %. Em relação à capacidade de adsorção (S), este em geral é maior para as concentrações iniciais de Cd mais elevadas. Para as concentrações iniciais mais baixas, de 16 e 33 mg/L, a capacidade de adsorção foi de 223 e 341 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Para as concentrações intermediárias, de 60 a 95 mg/L, o valor de S variou de 614 a 712 $\mu\text{g/g}$. E para concentrações iniciais maiores, de 119 a 167 mg/L o valor de S variou de 967 a 1519 $\mu\text{g/g}$.

Para as amostras do ensaio com RSS 1/5, observou-se que em geral a eficiência de remoção de Cd é menor para concentrações iniciais mais altas (Figura 66, a direita). Na concentração inicial de 17 mg/L a porcentagem de Cd adsorvido foi de cerca de 72%. Para as concentrações iniciais de 36 e 57 mg/L essa porcentagem ficou próxima de 50%. Para as

amostras com 83 e 104 mg/L, ficou entre 35 e 40%. E para as concentrações maiores, de 117, 124 e 170 mg/L, a eficiência foi próxima de 30%. A capacidade de adsorção (S) aumenta junto com a concentração inicial de Cd na RSS 1/5, variando de 61,2 $\mu\text{g/g}$ para a menor concentração inicial a 261,2 $\mu\text{g/g}$ para a maior concentração inicial (Figura 66, a direita).

Comparando os resultados dos ensaios nas duas RSS, percebeu-se que na RSS 1/5 o solo adsorveu maior fração do Cd. Isso se justifica pela diferença de massa de solo usada nas duas RSS. Na RSS 1/5, a massa de solo é maior, por isso a quantidade de Cd total adsorvido é maior. No entanto, ao verificar a capacidade de adsorção de Cd por g de solo, notou-se que os valores de S são maiores para a RSS 1/50, que tinha menor massa de solo.

C) Isotermas de Adsorção do Cd

A Figura 67 apresenta os gráficos com as linearizações utilizadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir do solo conforme os resultados do ensaio com Cd na RSS 1/50. Para esse conjunto de dados, os modelos não ajustaram bem os resultados experimentais. A isoterma de Freundlich foi a que apresentou melhor ajuste, com R^2 de 0,785. A isoterma de Langmuir foi a pior conformação, com R^2 de 0,6059 e 0,6119 para as linearizações 1 e 2, respectivamente. A Figura 68 mostra os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados.

Figura 67: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Cd na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 68: Isotermas de adsorção de Cd pelo solo (Razão solo/solução 1/50).

Fonte: a autora.

Na Figura 69 são apresentados os gráficos com as linearizações para cálculo dos parâmetros das isotermas do solo com Cd na RSS 1/5. Esse foi o caso em que as isotermas melhor ajustaram os dados experimentais. O melhor ajuste foi com a isoterma de Freundlich (R^2 de 0,913). Os ajustes obtidos pelos outros modelos também foram melhores que para a RSS 1/50. Obteve-se R^2 de 0,8728 para a isoterma Linear, 0,8628 para Langmuir 1 e 0,8651 para Langmuir 2. A Figura 70 mostra, então, os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados.

Figura 69: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de solo no ensaio de adsorção com Cd na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 70: Isotermas de adsorção de Cd pelo solo (Razão solo/solução 1/5).

Fonte: a autora.

Novamente, observou-se que a RSS 1/50 apresentou dados mais desordenados, fora dos modelos de adsorção utilizados, da mesma forma que observado para os ensaios com o Pb nessa RSS. Como já comentado, um fator que pode ter levado a esses resultados é a heterogeneidade do solo residual. A massa de 1 g de solo (usada no ensaio na RSS 1/50) pode não ter sido representativa para a avaliação da capacidade de adsorção.

Na Tabela 32 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir calculados para o Cd a partir dos gráficos mostrados anteriormente, nas duas RSS ensaiadas.

Tabela 32: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pelo solo.

Solo/ Solução	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,705	6,969	0,785	83,87	0,517	0,606	1666,670	0,0127	0,612	909,09	0,0516
	$S = 6,969 \cdot Ce + 243,4$		$S = 83,869 \cdot Ce^{0,517}$			$S = \frac{1666,670 \cdot 0,0127 \cdot Ce}{1 + (0,0127 \cdot Ce)}$			$S = \frac{909,090 \cdot 0,0517 \cdot Ce}{1 + (0,0517 \cdot Ce)}$		
1/5	0,873	1,565	0,913	30,06	0,430	0,863	285,710	0,0301	0,865	200,00	0,0871
	$S = 1,565 \cdot Ce + 71,495$		$S = 30,061 \cdot Ce^{0,430}$			$S = \frac{285,81 \cdot 0,0301 \cdot Ce}{1 + (0,0301 \cdot Ce)}$			$S = \frac{200 \cdot 0,0871 \cdot Ce}{1 + (0,0871 \cdot Ce)}$		

Fonte: a autora.

Para a isoterma Linear, obteve-se um K_d de 6,969 cm^3/g para as amostras na RSS 1/50. Já para as amostras na RSS 1/5, o K_d obtido foi menor, de 1,565 cm^3/g . O coeficiente de distribuição K_d retrata a afinidade entre a superfície do solo e o Cd. Sendo assim essa afinidade foi maior no ensaio de adsorção na RSS 1/50, em comparação com a RSS 1/5.

Em relação aos parâmetros da isoterma de Freundlich, para as amostras de RSS 1/50, obteve-se um K_f igual a 83,869 cm^3/g e um N de 0,517. Para as amostras da RSS 1/5, os parâmetros foram menores, sendo o K_f de 30,06 cm^3/g e o N de 0,430. O valor de N, menor que 1, indica que a adsorção é favorável (BULGARIU; BULGARIU; MACOVEANU, 2011), como já verificado para os ensaios de adsorção com o Pb. Além disso, um valor mais próximo de zero sugere que a superfície de adsorção é mais heterogênea, enquanto que uma superfície mais homogênea resulta num valor mais próximo da unidade (BARTCZAK et al., 2015). Assim, o valor de N obtido, de 0,430, pode indicar uma superfície heterogênea em relação aos sítios de adsorção, o que é comum para solos.

Na isoterma de Langmuir para as amostras da RSS 1/50, a capacidade máxima de adsorção $S_{\max}$ foi de 1666,67 $\mu\text{g}/\text{g}$ e o coeficiente K_L foi de 0,0127 cm^3/g , quando utilizou-se a linearização 1. Para a linearização 2, obteve-se $S_{\max}$ de 909,09 $\mu\text{g}/\text{g}$ e K_L igual a 0,0516 cm^3/g . Isto é, a linearização 2 resultou em menor capacidade máxima de adsorção, mas maior K_L , que está relacionado a energia da adsorção. Para as amostras do ensaio com RSS 1/5, aconteceu o mesmo. A capacidade máxima de adsorção $S_{\max}$ calculada pela linearização 1 foi igual a 285,71 $\mu\text{g}/\text{g}$ e o K_L foi de 0,0301 cm^3/g . Para a linearização 2, $S_{\max}$ foi igual a 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ e K_L igual a 0,0871 cm^3/g . Assim, comparando as duas RSS empregadas, notou-se que a RSS 1/5 resultou em maiores capacidades máximas de adsorção, provavelmente devido a maior massa de solo utilizada no ensaio, e maiores valores de K_L , que indicam maior energia de adsorção do Cd no solo, maior afinidade entre a superfície adsorvente e o metal.

D) Comparação com Outros Solos da Região

Os resultados de adsorção de Cd pelo solo obtidos a partir do ensaio com RSS 1/5 podem ser comparados com testes de adsorção realizados por Araujo (2015) para um material inconsolidado transportado proveniente do Vale do Ribeira. Tal comparação deve ser cuidadosa, considerando pequenas diferenças na metodologia empregada (Tabela 33).

O coeficiente K_f da isoterma de Freundlich é maior para o material transportado (65,33 cm^3/g) do que para o solo residual desta pesquisa (30,06 cm^3/g). O mesmo foi observado para a adsorção máxima $S_{\max}$ da isoterma de Langmuir, que, para o material transportado foi igual a

416,67 $\mu\text{g/g}$ e 270,27 $\mu\text{g/g}$ para as linearizações 1 e 2, respectivamente. Para o solo residual estudado, foi igual a 285,71 $\mu\text{g/g}$ e 200,0 $\mu\text{g/g}$ para as linearizações 1 e 2. Esses resultados sugerem que o material transportado apresenta maior afinidade com o Cd, e por isso foi capaz de adsorver maiores quantidades do metal em comparação com o solo residual desta pesquisa. Por outro lado, o coeficiente K_L da isoterma de Langmuir, que está associado a energia de ligação, é ligeiramente maior para o solo residual, e o coeficiente de distribuição K_d dos materiais é semelhante, sugerindo que a diferença entre a afinidade dos dois solos com o Cd não é tão elevada.

Tabela 33: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd de solos da região do Vale do Ribeira.

Referência	Condições do ensaio	Solo	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
			R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
Araujo (2015)	RSS 1/5 (10g/50mL), 48 h C ₀ 50, 100 150, 200, 250 mg/L	Solo transportado SB	0,844	1,08	0,693	65,33	0,29	0,731	416,67	0,016	0,601	270,27	0,079
Esta pesquisa	RSS 1/5 (10g/50mL), 24 h C ₀ 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 mg/L	Solo residual	0,873	1,56	0,913	30,06	0,43	0,863	285,71	0,030	0,865	200,00	0,087

Fonte: a autora.

6.2.2.3 Considerações sobre a Adsorção de Pb e Cd pelo Solo Residual

A) Parâmetros Físico-Químicos

A influência do pH no comportamento adsorptivo do solo depende do sistema em estudo. Em geral, a adsorção de cátions inorgânicos diminui com a redução do pH, o que é atribuído ao aumento da competição pelos sítios de adsorção pelo H^+ e pelo Al^{3+} resultante da dissolução da argila (BRADL, 2004). Entretanto, o objetivo do presente estudo não incluía analisar a influência do pH sobre a adsorção dos metais pelo solo. Assim, o pH medido foi o pH natural das amostras, ele não foi ajustado. Os valores de pH medidos nas amostras do ensaio de equilíbrio em lote com o Cd ficaram dentro do intervalo entre 4 e 5. No ensaio com o Pb, os valores ficaram entre 3,7 e 4,5, um intervalo ligeiramente mais ácido. Em ambos os casos, o pH é adequado para que os metais não precipitem. Conforme Kabata-Pendias (2011) o aumento da acidez favorece o aumento da solubilidade tanto do Cd, quanto do Pb. A precipitação dos metais influenciaria os resultados de adsorção e favoreceria conclusões errôneas. Ademais, notou-se que não houve grandes variações no pH de cada amostra durante o ensaio.

A CE reflete a quantidade de sais dissolvidos, logo, os valores deste parâmetro estão associados a concentração inicial do metal na solução e são maiores para concentrações iniciais mais elevadas, tanto para o Pb como para o Cd. Os valores de CE das amostras com soluções de Cd foram maiores que os das amostras com Pb. Por exemplo, a CE da amostra de solo com solução de 167 mg/L de Cd (a maior concentração inicial analisada) foi de 514,8 $\mu S/cm$, enquanto a CE da amostra de solo com solução de Pb a uma concentração inicial de 246 mg/L (a maior concentração inicial) foi de 371 $\mu S/cm$. Para ambos os metais estudados, em geral também não houve grandes variações desse parâmetro durante o ensaio de adsorção.

B) Razões Solo/Solução

O ensaio de adsorção na RSS 1/5 resultou numa maior eficiência de remoção de ambos os metais, Pb e Cd. Esse resultado é justificado pela maior massa de solo se comparado a RSS 1/50. Entretanto, o ensaio com menor massa de solo (RSS 1/50), apresentou maior capacidade específica de adsorção dos metais pelo solo, traduzida nos maiores valores de S . Esses resultados coincidem com o que foi discutido pela EPA (1992), que descreve o aumento da capacidade de adsorção e diminuição da eficiência de remoção do contaminante decorrentes da diminuição da RSS.

Ademais, o ensaio de adsorção na RSS 1/50 resultou em dados mais desordenados, que não foram bem ajustados pelos modelos de isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir, principalmente no caso do Pb. O melhor ajuste dos dados de adsorção de Pb no solo nesta RSS foi pela isoterma Linear, com R^2 de 0,477. Enquanto isso, os dados do ensaio na RSS 1/5 foram em sua maioria bem ajustados pelas isotermas ($R^2 > 0,85$). Essa diferença pode estar associada a heterogeneidade típica de solos residuais, especialmente solos residuais jovens ou saprolíticos provenientes de rochas metamórficas. Dessa forma, a massa de 1 g de solo (usada no ensaio na RSS 1/50) pode não ter sido representativa em relação a capacidade de adsorção do material. Vale lembrar que nos casos em que obtem-se um R^2 baixo independentemente da equação utilizada, os parâmetros de adsorção calculados têm pouco significado (EPA, 1992).

C) Comportamento Adsorativo

Em geral, para ambos os metais analisados (Pb e Cd), principalmente para as amostras do ensaio na RSS 1/5, constatou-se que quanto maior a concentração inicial de metal na solução, maior a capacidade S de adsorção e menor a eficiência de remoção do metal em porcentagem.

Para o Pb, a isoterma que melhor ajustou os dados (para ambas as RSS estudadas) foi a isoterma Linear. Isso sugere que o Pb foi adsorvido continuamente em concentrações crescentes, provavelmente em quantidades mais baixas que a capacidade de adsorção do solo. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste para o Pb no solo da seguinte maneira:

RSS 1/5: Linear ($R^2 = 0,953$) > Freundlich ($R^2 = 0,951$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,888$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,852$).

RSS 1/50: Linear ($R^2 = 0,477$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,227$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,049$) > Freundlich ($R^2 = 0,0172$).

Existem outros trabalhos que também encontraram um bom ajuste da adsorção de Pb por solos tropicais através da isoterma Linear. Oliveira et al. (2010) compararam o ajuste da adsorção de Pb em 4 classes de solos do cerrado (um latossolo, um argissolo, um nitossolo e um neossolo) conforme os modelos Linear e de Freundlich. Para todos os solos estudados por esses autores, a isoterma de Freundlich ajustou melhor os dados, mas para o Nitossolo e o Neossolo, a isoterma Linear também foi adequada, obtendo R^2 de 0,99 e 0,90, respectivamente. Além disso, os dados de adsorção de Pb pelos três solos transportados do Vale do Ribeira

analisados por Rodrigues (2013) também foram adequadamente ajustados pelo modelo Linear, obtendo R^2 igual a 1. Os dados de adsorção desse metal pelo solo transportado do Vale do Ribeira estudado por Araujo (2015) foram melhor ajustados pela isoterma de Freundlich, mas também foram satisfatoriamente ajustados pelo modelo Linear (R^2 de 0,95). Por último, Marques (2014) avaliou a adsorção de Pb por um solo residual silteoso também do município de Eldorado Paulista (SP). As isotermas de Langmuir 2 e de Freundlich foram as de melhor ajuste (R^2 de 0,99), mas a isoterma Linear também foi adequada (R^2 de 0,96).

Para o Cd, a isoterma que melhor ajustou os dados (para ambas as RSS) foi a isoterma de Freundlich, isto é, a adsorção decresce logaritmicamente conforme os sítios de adsorção vão sendo ocupados. Pressupõe-se que esse comportamento está relacionado a heterogeneidade do meio. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste para o Cd. As sequências são iguais para as duas razões solo/solução utilizadas.

RSS 1/5: Freundlich ($R^2 = 0,913$) > Linear ($R^2 = 0,873$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,865$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,863$).

RSS 1/50: Freundlich ($R^2 = 0,785$) > Linear ($R^2 = 0,705$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,612$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,606$).

Outros trabalhos também obtiveram um ajuste satisfatório pela isoterma de Freundlich para a adsorção de Cd por solos tropicais. Azzez, Hassan e Olowoloko (2018) afirmaram que a isoterma de Freundlich descreveu melhor que a de Langmuir a adsorção de Cd por solos tropicais do noroeste da Nigéria. Para a adsorção de Cd por solos representativos do estado de São Paulo estudados por Lopes (2009), tanto a isoterma de Freundlich quanto a de Langmuir adequaram bem os dados. Para os solos do cerrado estudados por Oliveira et al. (2010), os modelos de Freundlich e Linear obtiveram bons ajustes. Para o argissolo avaliado por esses autores, a isoterma de Freundlich foi a mais adequada. Já os resultados de Araujo (2015), estudando a adsorção de Cd por um solo transportado do Vale do Ribeira, foram ligeiramente diferentes. O autor afirmou que a isoterma Linear foi a de melhor ajuste dos dados (R^2 de 0,84). O modelo de Freundlich obteve R^2 de 0,69.

Comparando o comportamento de adsorção de Pb e de Cd, constatou-se que o solo em geral foi mais eficiente na adsorção de Pb do que na de Cd. Por exemplo, para os dados na RSS 1/5, o solo chegou a remover 100% do Pb na solução de menor concentração inicial (22 mg/L). Em contrapartida, para o mesmo ensaio realizado com Cd, o solo adsorveu apenas 72,1% do

metal para a amostra de menor concentração inicial (17 mg/L). A remoção de Pb pelo solo foi maior do que do Cd em todo o intervalo de concentrações estudadas (Figura 71).

Figura 71: Eficiência de remoção de Pb e de Cd pelo solo residual estudado.

Fonte: a autora.

A maior afinidade dos solos por Pb em relação ao Cd foi já relatada na literatura (PIERANGELI et al., 2003; KABATA-PENDIAS, 2011) e pode ser explicada, entre outros fatores, pelo menor raio iônico do Cd, e também pelas diferenças nas configurações eletrônicas dos metais. Conforme McBride (1989), o Pb apresenta elétrons desemparelhados e espaços vazios no orbital, por isso os elétrons são mais facilmente compartilhados e a formação de complexos é favorecida.

No entanto, para os dados da RSS 1/50, essa tendência só foi observada para as concentrações iniciais mais baixas. Para as concentrações iniciais de metal acima de 50 mg/L, a eficiência de remoção de Pb chega a ser semelhante e ligeiramente mais baixa que a remoção de Cd (Figura 71). Por exemplo, para a concentração inicial de 94 mg/L de Pb, o solo adsorveu 10,6% do metal. Para a concentração inicial de 95 mg/L de Cd, adsorveu 15% do Cd. Observou-se que a eficiência de remoção de Pb, que foi alta para a concentração inicial mais baixa (20 mg/L) diminuiu muito com o aumento da concentração inicial do metal, um comportamento diferente se comparado ao observado para a RSS 1/5. E vale destacar que os dados deste ensaio

(solo com Pb, RSS 1/50) foram aqueles que não foram ajustados satisfatoriamente pelos modelos de isoterma.

6.2.3 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Mistura 1 (90% de Solo, 10% de Turfa)

6.2.3.1 Adsorção de Pb pela Mistura 1 (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

Nas Figuras 72 e 73 são apresentados os gráficos de variação do pH e da CE da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), obtidos nos ensaios de adsorção com Pb nas RSS 1/50 e 1/5. Da mesma maneira que foi realizado para o solo, o pH e a CE foram determinados na etapa inicial (quando a solução com metal foi colocada em contato com o material adsorvente) e na etapa final da adsorção (na fase líquida filtrada, solução de equilíbrio).

Figura 72: Variação do pH nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

A partir dos resultados de pH medidos nas amostras de RSS 1/50 (Figura 72, a esquerda), notou-se que em todas as amostras com solução de Pb, o pH variou entre 4,1 e 4,4 no início do ensaio e entre 4,0 e 4,7 no final do ensaio, em equilíbrio. Apenas o branco da amostra (Mistura 1 e água deionizada) apresentou o pH um pouco maior, de 5,1 no início e 5,6 no equilíbrio. Em geral as variações de pH para cada amostra durante o procedimento são bem pequenas e, considerando o desvio padrão, praticamente desprezível para a maioria das amostras.

Para a RSS 1/5 (Figura 72, a direita) o pH de todas as amostras medidas variou de 4,2 a 5,1 no início do ensaio e de 3,9 a 5,0 na solução de equilíbrio, sendo ligeiramente maiores para as amostras com concentração inicial de Pb menor. A variação do pH de cada amostra durante o ensaio foi bem pequena e, se considerado o desvio padrão, foi desprezível para a maioria das amostras.

Para as duas RSS, os valores de pH obtidos foram semelhantes aos obtidos para o solo residual natural (sem adição de turfa).

Figura 73: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Em relação a CE, para as amostras do ensaio com Pb na RSS 1/50 (Figura 73, a esquerda), notou-se que esse parâmetro aumentou conforme ocorreu o incremento da concentração inicial de Pb. No início do ensaio o parâmetro variou de 15,0 $\mu\text{S/cm}$ para o branco da amostra (Mistura 1 e água deionizada) a 358,2 $\mu\text{S/cm}$ para a amostra de concentração inicial de 269 mg/L. No final do ensaio, já em equilíbrio, essa variação foi de 22,3 $\mu\text{S/cm}$ para a menor concentração inicial a 367,8 $\mu\text{S/cm}$ para a maior concentração inicial (269 mg/L). Esse intervalo de CE é muito semelhante ao obtido para as amostras de solo no ensaio de equilíbrio em lote nessa mesma RSS (que chegou a 371 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 246 mg/L de Pb). Observou-se também, considerando o desvio padrão, que a variação da CE em cada amostra durante o ensaio é bem pequena e para algumas amostras é desprezível.

Para as amostras do ensaio com RSS 1/5 (Figura 73, a direita), a CE variou de 36,4 $\mu\text{S/cm}$ para a amostra de branco a 376,5 $\mu\text{S/cm}$ para a amostra com concentração inicial de 269

mg/L (a maior concentração). Essa variação na etapa de equilíbrio foi de 54,65 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 363,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para a RSS 1/5, também foi observado que os valores de CE das amostras da Mistura 1 foram muito semelhantes aos obtido para as amostras de solo (a CE do solo residual chegou a 352,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a concentração inicial de 232 mg/L de Pb). Observando a mudança da CE de cada amostra durante o ensaio, notou-se uma variação pequena, como também foi verificado para o solo residual durante o ensaio de equilíbrio em lote nessa mesma RSS. No caso da Mistura 1, a maior mudança foi para a concentração inicial de 26 mg/L, cuja CE foi de 60,4 a 84,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção de Pb

Na Figura 74 são apresentados os gráficos de eficiência na remoção de Pb e capacidade de adsorção desse metal pela Mistura 1, nas RSS 1/50 e 1/5.

Figura 74: Capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Para a Mistura 1, com soluções de Pb na RSS 1/50 (Figura 74, a esquerda), observou-se que em geral a porcentagem total adsorvida desse metal diminui conforme a concentração inicial aumenta. A porcentagem de Pb adsorvido varia de 81,4% para a menor concentração inicial (33 mg/L) a 19,5% para a concentração inicial de 220 mg/L. Para a maior concentração, de 269 mg/L, a porcentagem é um pouco maior que a obtida para a concentração de 220 mg/L, sendo igual a 24,5%. A partir da concentração inicial de 129 mg/L, verificou-se que a porcentagem de Pb adsorvido foi inferior a 40%. Em geral, a eficiência na adsorção de Pb pela Mistura 1 foi maior se comparado a do solo residual, cuja porcentagem de Pb adsorvido variou

de 89,4% para a concentração inicial de 20 mg/L a apenas 5,3% para a concentração de 246 mg/L, nessa mesma RSS.

A capacidade de adsorção da Mistura 1 na RSS 1/50 variou de 1305,4 $\mu\text{g/g}$ a 3176,6 $\mu\text{g/g}$, mas o seu aumento não se dá linearmente com a elevação da concentração inicial. Esses valores também são maiores que os obtidos para o solo residual, cuja capacidade de adsorção variou de 896,4 a 1917 $\mu\text{g/g}$. Isto é, a capacidade de adsorção da Mistura 1 chegou a ser 1,6 vezes maior que a do solo residual (sem adição de turfa).

No ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/5 (Figura 74, a direita), a Mistura 1 exibiu maior eficiência de remoção de Pb e menores capacidades de adsorção (S) quando comparado ao ensaio na RSS 1/50. Isso também foi observado para o solo residual. A porcentagem de Pb adsorvido pela Mistura 1 no ensaio na RSS 1/5 diminuiu com o aumento da concentração inicial, mas nesse caso a variação não é muito grande pois para todas as concentrações, a porcentagem adsorvida foi alta, variando de 100% para a concentração inicial mais baixa (26 mg/L) a 86,1% para a mais alta (253 mg/L). Assim, também para a RSS 1/5, notou-se um aumento da eficiência de remoção de Pb para a Mistura 1 em relação ao solo residual, sem adição de turfa, cuja porcentagem de Pb removido chegou a ser apenas 54% para a concentração inicial mais alta (246 mg/L).

Notou-se ainda que a capacidade de adsorção da Mistura 1 nessa RSS aumentou com a elevação da concentração inicial de Pb, variando de 127,7 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais baixa a 1089,1 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais alta. Essa capacidade de adsorção de Pb da Mistura 1 chegou a ser 1,7 vezes a capacidade de adsorção de tal metal obtida para o solo.

C) Isotermas de Adsorção do Pb

Na Figura 75 são apresentados os gráficos com as linearizações que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir da Mistura 1, para o ensaio de adsorção de Pb na RSS 1/50. O modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi a isoterma de Langmuir com os parâmetros calculados pela linearização 1 (R^2 de 0,92). Os outros modelos não ajustaram satisfatoriamente os dados. A Figura 76 mostra, então, os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados. O comportamento de adsorção de Pb pela Mistura 1 mostrou-se diferente do comportamento do solo residual, cujos dados de adsorção foram melhor ajustados pela isoterma Linear. No entanto, destaca-se que, tanto para a Mistura 1 quanto para o solo (sem adição de turfa), nessa RSS, as isotermas de Freundlich e

Langmuir com os parâmetros obtidos pela linearização 2 não ajustaram satisfatoriamente os dados.

Figura 75: Gráficos de linearização utilizadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) no ensaio de adsorção com Pb na razão solo:solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 76: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) para a razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Na Figura 77 são apresentados os gráficos com as linearizações usadas no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção para os dados do ensaio com Pb na RSS 1/5. Nesse caso, os modelos ajustaram melhor os dados em comparação com a RSS 1/50. Os melhores ajustes se deram pela Isoterma de Freundlich (R^2 de 0,99), e a de Langmuir com os parâmetros calculados pela linearização 1 (R^2 de 0,97). A Figura 78 mostra os dados experimentais das etapas de adsorção e as isotermas conforme os modelos adotados. Para o ensaio de adsorção de Pb nessa RSS, todas as equações de isoterma utilizadas ajustaram melhor os dados da Mistura 1 se comparado aos dados do solo residual (sem adição de turfa). Ademais, o comportamento dos dois materiais foi diferente, uma vez que o modelo que melhor ajustou os dados do solo foi o Linear, que foi justamente aquele para o qual obteve-se menor R^2 para a Mistura 1.

Figura 77: Gráficos de linearização utilizadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção, conforme os modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir, para as amostras de Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) no ensaio de adsorção com Pb na razão solo:solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 78: Isotermas de Adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo:solução 1/5.

Fonte: a autora.

O ensaio com a RSS 1/50 resultou em dados mais desordenados, fora dos modelos de adsorção utilizados, o que também foi verificado para o ensaio envolvendo apenas o solo residual.

Na Tabela 34 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir da Mistura 1 calculados para o Pb a partir dos gráficos mostrados anteriormente.

Tabela 34: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.

	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
RSS	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,346	4,717	0,649	1072,01	0,1864	0,921	2500,00	0,1905	0,869	2500,00	0,16
	$S = 4,717.Ce + 1930,9$		$S = 1072,01.Ce^{0,1864}$			$S = \frac{2500.0,1905.Ce}{1+(0,1905.Ce)}$			$S = \frac{2500.0,16.Ce}{1+(0,16.Ce)}$		
1/5	0,896	23,328	0,989	278,87	0,3893	0,973	1250,00	0,1739	0,936	833,33	0,5217
	$S = 23,33.Ce + 366,83$		$S = 278,87.Ce^{0,3893}$			$S = \frac{1250.0,1739.Ce}{1+(0,1739.Ce)}$			$S = \frac{833,33.0,5217.Ce}{1+(0,5217.Ce)}$		

RSS: Razão solo/solução.

Fonte: a autora.

Para a RSS 1/5, o coeficiente K_d da isoterma Linear foi de 23,328 cm³/g, um valor cerca de 5 vezes o K_d do solo residual obtido no ensaio de adsorção de Pb nessa mesma RSS. Para a RSS 1/50, o valor foi menor, de 4,717. No entanto, como já comentado, apresenta pouco sentido prático devido ao ajuste insatisfatório dos dados (R² de 0,346).

Para o ensaio na RSS 1/5, o coeficiente K_f da isoterma de Freundlich da Mistura 1 foi igual a 278,87 cm³/g, um valor cerca de 3,7 vezes o K_f do solo no ensaio de equilíbrio em lote com Pb nessa mesma RSS. Além disso, o valor de N para a Mistura 1 foi igual a 0,3893, um valor ligeiramente menor que o N do solo (0,4395).

Para o ensaio de adsorção de Pb pela Mistura 1 na RSS 1/50, o K_f foi maior se comparado a outra RSS (igual a 1072,01 cm³/g), indicando maior afinidade entre a Mistura 1 e o Pb nessas condições, e N foi menor (igual a 0,1864). Os dois valores de N para a Mistura 1 são menores que 1, indicando que a adsorção é favorável (BULGARIU; BULGARIU; MACOVEANU, 2011).

Para as amostras do ensaio na RSS 1/5, os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos pelo cálculo com a linearização 1 foram S_{max} de 1250 µg/g e K_L de 0,1739 cm³/g. O cálculo com a linearização 2 resultou em um S_{max} menor, de 833,33 µg/g e um K_L maior, de 0,5217 cm³/g. Os valores de S_{max} da Mistura 1 obtidos pelas duas linearizações da equação de Langmuir são aproximadamente 1,6 vezes o parâmetro S_{max} do solo residual obtido nas mesmas

condições, o que indica melhoria da capacidade de adsorção de Pb decorrente da adição de turfa.

Para as amostras do ensaio na RSS 1/50, os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos pelo cálculo com a linearização 1 foram $S_{\max}$ de 2500 $\mu\text{g/g}$ e k_L de 0,1905 cm^3/g , enquanto o cálculo com a linearização 2 resultou no mesmo $S_{\max}$ e em um K_L menor, de 0,16 cm^3/g .

6.2.3.2 Adsorção do Cd pela Mistura 1 (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

As Figuras 79 e 80 exibem os gráficos da variação do pH e da CE nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de adsorção de Cd, nas RSS utilizadas.

Figura 79: Variação do pH nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Analisando as amostras do ensaio de equilíbrio em lote com RSS 1/50 (Figura 79, a esquerda) notou-se que o pH das amostras com Cd variou de 4,3 a 4,8 no início (contato da mistura solo-turfa com o contaminante) e de 4,4 a 5,2 na fase em equilíbrio. Apenas o branco da amostra (Mistura 1 e água deionizada) apresentou pH um pouco maior, de 5,2 no início do ensaio e de 6,0 no final. Observando a variação em cada amostra durante o ensaio, notou-se que o pH médio aumentou ligeiramente para todas as amostras, embora sejam variações pequenas. Para as concentrações iniciais de 24, 56, 76 e 101 mg/L, considerando o desvio padrão, as variações são desprezíveis. A maior variação foi obtida para o branco da amostra. Os valores

de pH obtidos para esse ensaio são semelhantes aos obtidos para o mesmo ensaio envolvendo o solo residual (que ficaram no intervalo entre 4,0 e 5,7).

Para as amostras do ensaio com Cd na RSS 1/5 (Figura 79, a direita), o pH da Mistura 1 variou de 4,2 a 5,0 no início do ensaio e de 4,3 a 5,2 no final. Esses valores são semelhantes aos medidos nas amostras de solo residual durante o ensaio de adsorção de Cd nas mesmas condições (que ficaram no intervalo de 3,9 a 5,7). Notou-se que o pH médio da Mistura 1 aumentou ligeiramente durante a adsorção, exceto para a amostra de concentração inicial igual a 71 mg/L. A maior variação durante o ensaio foi da amostra de concentração inicial de 13 mg/L, cujo pH vai de 4,4 a 5,1. Para as demais concentrações iniciais de Cd, não há variações significativas.

Figura 80: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

A CE das amostras com Cd na RSS 1/50 (Figura 80, a esquerda) varia de 11,4 a 498,3 $\mu\text{S/cm}$ no início do ensaio e de 19,8 a 506,3 $\mu\text{S/cm}$ no final do ensaio. As variações de CE de cada amostra do início para o final do ensaio são muito pequenas. A maior mudança foi para o branco da amostra, cuja CE variou de 11,4 a 19,8 $\mu\text{S/cm}$. Esse comportamento foi semelhante ao verificado para o solo residual no ensaio de equilíbrio em lote com Cd nessa mesma RSS (1/50), em que a CE variou de 10,8 a 514,8 $\mu\text{S/cm}$, intervalo de valores similar ao da Mistura 1.

Para as amostras de Mistura 1 do ensaio na RSS 1/5, a CE também aumentou com o incremento da concentração inicial, variando de 35,6 a 509,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início do ensaio e de 58,7 a 531,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no final do ensaio. Esses valores são ligeiramente maiores que os medidos para o ensaio na RSS 1/50, o que também foi observado para o solo residual (sem adição de turfa). Em geral, para cada amostra da Mistura 1, a CE aumentou durante o ensaio (do contato com o contaminante até atingir o equilíbrio. A maior variação também é do branco da amostra (Mistura 1 e água deionizada), que variou de 35,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início a 58,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no final do ensaio.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção do Cd

Na Figura 81 são apresentados a eficiência na remoção de Cd e a capacidade de adsorção da Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), para os ensaios de adsorção nas RSS 1/50 e 1/5.

Figura 81: Capacidade de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) nas Razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Conforme os dados do ensaio na RSS 1/50 (Figura 81, a esquerda), notou-se que a porcentagem de Cd adsorvido tende a diminuir com o aumento da concentração inicial deste metal. Esse comportamento é evidente para as concentrações iniciais mais baixas, até a concentração inicial de 91 mg/L. Nesse intervalo, a porcentagem de Cd adsorvido varia de 73% para a concentração inicial mais baixa a 22,7% para a de 91 mg/L. A partir de 91 mg/L, ocorre ligeiro aumento, atingindo aproximadamente 26% para as concentrações 101 mg/L e 119 mg/L, depois essa porcentagem apresenta uma queda para 16,4% (135 mg/L). Essas porcentagens de Cd adsorvido pela Mistura 1 são maiores que aquelas verificadas para o solo residual no ensaio

de equilíbrio em lote nessas mesmas condições. A maior eficiência de remoção de Cd pelo solo na RSS 1/50 foi de 41,9% para a concentração inicial de 16 mg/L (a menor concentração). Isso indica melhoria da capacidade de adsorção decorrente da adição de turfa ao solo.

A capacidade de adsorção de Cd pela Mistura 1 (para a RSS 1/50) aumentou com a concentração inicial mas apresentou valores baixos nas concentrações iniciais de 91 mg/L e 135 mg/L. Os valores de S variaram de 859,3 $\mu\text{g/g}$ para a concentração inicial de 24 mg/L até 1495,1 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 119 mg/L. Esses valores também são, em geral, maiores que os obtidos para o solo residual (sem adição de turfa) nas mesmas condições de ensaio.

Ao observar os dados do ensaio na RSS 1/5 (Figura 81, a direita), percebeu-se mais claramente o padrão já comentado. A porcentagem de Cd adsorvido tende a diminuir com o aumento da concentração inicial, exceto para as concentrações iniciais mais altas, a partir de 93 mg/L, em que percebeu-se um aumento nessa porcentagem. A porcentagem adsorvida foi de 84,2% do Cd para a concentração inicial de 13 mg/L e diminui até 42,2% na concentração inicial de 71 mg/L. Nas concentrações iniciais mais altas que essa, a porcentagem varia entre 48,4 e 44,8%. Esses valores de eficiência de remoção de Pb pela Mistura 1 são superiores ao verificados para o solo residual nas mesmas condições de ensaio, que foram de 30,5 a 72,1% do Cd para concentrações iniciais de 17 a 170 mg/L.

Também fica mais evidente no gráfico da Figura 81 (a esquerda) o aumento da capacidade de adsorção (S) da Mistura 1 com o incremento da concentração inicial de Cd nas soluções. O valor de S varia de 56,3 $\mu\text{g/g}$ para a concentração inicial mais baixa a 304 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais alta de Cd. Em geral, para as concentrações iniciais de Cd superiores a 71 mg/L, os valores de S da Mistura 1 são maiores que os obtidos para o solo residual (sem adição de turfa) para essa RSS, de 1/5.

Comparando as duas RSS utilizadas, mais uma vez percebeu-se que a maior RSS (1/5), que tem mais massa de solo para o mesmo volume de solução em relação a RSS 1/50, resulta em uma eficiência maior de remoção do Cd, com valores menores de S . Esse foi o mesmo comportamento observado para o solo.

Além disso, a capacidade de adsorção de Cd da Mistura 1 mostrou-se menor quando comparada a sua capacidade de adsorção de Pb (discutida no item 6.2.3.2). Assim, da mesma forma que observado para o solo residual, a Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) exibiu maior afinidade com o Pb do que com o Cd.

C) Isotermas de Adsorção do Cd

A Figura 82 apresenta os gráficos com as linearizações empregadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir da Mistura 1 para o Cd na RSS 1/50. A isoterma que ajustou melhor esses dados foi a de Langmuir com os parâmetros calculados através da linearização 1 (R^2 de 0,93). Os outros modelos não ajustam bem os dados ($R^2 \leq 0,54$). A Figura 83 exibe os dados experimentais das etapas de adsorção e as isotermas conforme os modelos adotados. Para essa RSS verificou-se que o comportamento da Mistura 1 para a adsorção de Cd foi diferente do verificado para o solo residual, uma vez que a equação que melhor ajustou os dados do ensaio referente ao solo foi a de Freundlich. Ademais, com exceção da isoterma de Langmuir 1, as outras equações ajustaram melhor os dados do solo.

Figura 82: Gráficos com as linearizações utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 83: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Na Figura 84 são apresentados os gráficos de linearização para cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 para o ensaio na RSS 1/5. Nesse caso os dados foram melhor ajustados pela isoterma Linear (R^2 de 0,96) e pela isoterma de Freundlich (R^2 de 0,91). A isoterma de Langmuir não ajustou os dados satisfatoriamente. Na Figura 85 é exibido o gráfico com os dados experimentais e as isotermas de adsorção conforme os modelos adotados.

Nesse caso, o comportamento da Mistura 1 foi mais semelhante ao verificado para o solo residual (sem adição de turfa), para o qual as isotermas de Freundlich e Linear também forneceram os melhores ajustes. Notou-se ainda que para os ensaio de equilíbrio em lote com Cd na RSS 1/5, os ajustes obtidos pela isoterma de Langmuir (com as linearizações 1 e 2) foi melhor para o solo do que para a Mistura 1.

Figura 84: Gráficos com as linearizações utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 85: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Na Tabela 35 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir calculados para o Cd nas RSS 1/50 e 1/5, a partir dos gráficos mostrados anteriormente.

Tabela 35: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa), nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.

	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
RSS	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,302	3,175	0,486	678,89	0,1338	0,929	1250,00	0,5000	0,543	1250,00	0,3200
	$S = 3,175 \cdot Ce + 956,5$		$S = 678,89 \cdot Ce^{0,1338}$			$S = \frac{1250 \cdot 0,5 \cdot Ce}{1 + (0,5 \cdot Ce)}$			$S = \frac{1250 \cdot 0,32 \cdot Ce}{1 + (0,32 \cdot Ce)}$		
1/5	0,959	3,374	0,909	34,63	0,4477	0,676	384,61	0,0279	0,849	192,31	0,1857
	$S = 3,374 \cdot Ce + 48,402$		$S = 34,63 \cdot Ce^{0,4577}$			$S = \frac{384,61 \cdot 0,0279 \cdot Ce}{1 + (0,0279 \cdot Ce)}$			$S = \frac{192,308 \cdot 0,1857 \cdot Ce}{1 + (0,1857 \cdot Ce)}$		

RSS: Razão solo/solução.

Fonte: a autora.

Para as amostras da Mistura 1 do ensaio na RSS 1/5, na isoterma Linear, que foi aquela que melhor ajustou os dados, obteve-se um K_d de 3,374 cm³/g, que é aproximadamente o dobro do K_d do solo para o Cd nessa RSS. Para as amostras na RSS 1/50, o K_d obtido para a Mistura 1 foi de 3,175. No entanto, esse valor apresenta pouco sentido já que os dados dessa RSS não foram bem ajustados pelo modelo Linear.

Em relação aos parâmetros da isoterma de Freundlich, para as amostras de RSS 1/50, obteve-se um K_f igual a 678,89 cm³/g e um N igual a 0,1338. Para as amostras da RSS 1/5, o coeficiente K_f foi menor, igual a 34,63 cm³/g e o N foi de 0,4477. Assim, os dados do ensaio com a maior RSS indicam menor energia de adsorção. Além disso os dois valores de N obtidos são menores que 1 e por isso sugerem que a adsorção seja favorável, assim como foi observado para o Pb na Mistura 1 e para o Pb e o Cd no solo residual.

Para a RSS 1/50, o valor de K_f da Mistura 1 foi cerca de 8 vezes o K_f do solo residual nas mesmas condições de ensaio. Para a RSS 1/5, foi cerca de 1,15 vezes o valor do K_f do solo nessa RSS. Esse aumento nos valores de K_d e K_f observado ao comparar o solo com a Mistura 1 indica maior afinidade do Cd pela Mistura 1, isto é, a capacidade de adsorção deste metal pela Mistura 1 é maior que a do solo natural, sem adição de turfa.

Para a isoterma de Langmuir com os dados do ensaio na RSS 1/50, obteve-se uma capacidade máxima de adsorção S_{max} igual a 1250 µg/g e um K_L de 0,5 cm³/g com a linearização 1. Para a linearização 2, obteve-se S_{max} de 1250 µg/g e K_L de 0,32 cm³/g. Isto é, a linearização

2 resultou em uma mesma capacidade máxima de adsorção, mas em um K_L menor. Para as amostras da RSS 1/5, a capacidade máxima de adsorção S_{max} obtido pela linearização 1 foi de 384,61 $\mu\text{g/g}$ e o k_L foi de 0,0279 cm^3/g . Para a linearização 2, S_{max} foi igual a 192,308 $\mu\text{g/g}$ e o K_L foi igual a 0,1857 cm^3/g . Contrapondo os parâmetros da isoterma de Langmuir da Mistura 1 com os do solo residual, não foi observado a mesma tendência dos parâmetros K_f e K_d . Nesse caso, os valores de S_{max} e K_L da Mistura 1 são muito semelhantes ou até inferiores aos do solo residual.

6.2.3.3 Considerações sobre a Adsorção de Pb e Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa)

A) Parâmetros Físico-Químicos

O pH da maioria das amostras da Mistura 1 durante os ensaios de equilíbrio em lote ficou no intervalo entre 4 e 5, exceto para as amostras de branco (Mistura 1 e água deionizada), cujo pH era mais alto e variou no intervalo entre 5 e 6. Comparando esses dados com os valores de pH obtidos para as amostras de solo residual nos ensaios de adsorção, notou-se que não houve mudança significativa nesse parâmetro. Mas, diferentemente do solo (cujo pH nos ensaios com Pb foi ligeiramente menor que o nos ensaios com Cd), os intervalos de pH nas amostras da Mistura 1 do ensaio com Pb e com Cd foram equivalentes.

Tanto para o solo quanto para a Mistura 1, os valores de pH inicial das amostras estiveram num intervalo ácido, o que evita a precipitação do Pb e do Cd, uma vez que esses metais permanecem solúveis nessa faixa de pH. Como já mencionado, a precipitação dos metais poderia interferir nos resultados e gerar conclusões equivocadas. Ademais, notou-se que não houve grandes variações no pH de cada amostra da Mistura 1 do início até o final do ensaio, o que também foi verificado para o solo residual.

Os valores de CE das amostras da Mistura 1 também foram semelhantes aos do solo residual. Da mesma maneira que observado para o solo, notou-se que quanto maior a concentração inicial de metal na solução, maior foi a CE da amostra, e não se verificou grandes variações desse parâmetro durante o ensaio de equilíbrio em lote. Além disso, também da mesma maneira que observado nos ensaios de adsorção envolvendo o solo, observou-se que as amostras com soluções de Cd apresentaram maior CE se comparadas as com soluções de Pb. A CE das amostras com Cd chegou a 509,5 $\mu\text{S/cm}$ na amostra com concentração inicial de 136 mg/L, na RSS 1/5. Já a maior CE medida em uma amostra com Pb foi de 376,5 $\mu\text{S/cm}$, para a concentração inicial de 253 mg/L.

B) Razões Solo/Solução

Da mesma forma que verificado para o solo residual, o ensaio de adsorção na RSS 1/5 resultou numa maior eficiência na adsorção de Pb e de Cd, apresentando maiores valores de porcentagem de metal adsorvido. Isso está associado a maior massa de material adsorvente utilizada, se comparado a massa do ensaio na RSS 1/50. Por outro lado, os valores de capacidade de adsorção (S) foram maiores para as amostras do ensaio na RSS 1/50.

Apesar dessas diferenças, tanto no ensaio com a RSS 1/50 como naquele com a RSS 1/5, os resultados mostraram que a Mistura 1 tem maior capacidade de adsorção de Pb e de Cd em relação ao solo residual. Também para as duas RSS empregadas, a Mistura 1 apresentou maior afinidade com o Pb, adsorvendo maiores porcentagens desse metal, quando comparado com o Cd. Esse comportamento também foi verificado para o solo.

C) Comportamento Adsorativo

Em geral, para ambos os metais analisados (Pb e Cd) e independentemente da RSS utilizada no ensaio de adsorção, observou-se uma tendência de aumento da capacidade de adsorção S da Mistura 1 acompanhando o incremento da concentração inicial de metal. Ademais, para concentrações iniciais mais baixas, de até cerca de 90 mg/L de Cd ou até cerca de 190 mg/L de Pb, quanto maior a concentração inicial, menor a eficiência de remoção do metal em porcentagem. Para a faixa de concentrações iniciais mais altas, havia menor variação na porcentagem de metal adsorvido. Um comportamento semelhante, em que a variação da porcentagem de metal adsorvido diminui para as concentrações iniciais mais altas, também foi notado para o Cd nos ensaios envolvendo o solo residual.

Para o Pb, as isotermas que melhor ajustaram os dados foram Freundlich e Langmuir. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste da seguinte maneira:

RSS 1/5: Freundlich ($R^2 = 0,989$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,973$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,936$) > Linear ($R^2 = 0,896$).

RSS 1/50: Langmuir 1 ($R^2 = 0,921$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,870$) > Freundlich ($R^2 = 0,649$) > Linear (0,346).

A isoterma de Freundlich, que foi o melhor ajuste para a adsorção de Pb pela Mistura 1, pressupõe que a adsorção diminui logaritmicamente conforme a superfície vai sendo ocupada

pelo adsorvato, devido a heterogeneidade do meio. Já a adequação a isoterma de Langmuir pressupõe que a afinidade relativa dos constituintes da Mistura 1 pelo Pb seja alta em baixas concentrações e diminua conforme os sítios de adsorção forem sendo ocupados.

Como já mencionado, o comportamento de adsorção de Pb da Mistura 1 foi diferente do verificado para o solo, cujos dados foram melhor ajustados pela isoterma Linear. No entanto, para a RSS 1/5 a isoterma de Freundlich também ajustou bem os dados do solo residual, assim como para a Mistura 1.

Para o Cd, a isoterma que melhor ajustou os dados da Mistura 1 na RSS 1/5 foi a isoterma Linear. Já para a RSS 1/50, foi a isoterma de Langmuir 1. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste. As sequências são iguais para as duas razões solo/solução utilizadas.

RSS 1/5: Linear ($R^2 = 0,959$) > Freundlich ($R^2 = 0,909$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,849$) > Langmuir 1 (0,676).

RSS 1/50: Langmuir 1 ($R^2 = 0,929$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,543$) > Freundlich ($R^2 = 0,486$) > Linear ($R^2 = 0,3017$).

Em relação aos resultados do ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/5, o comportamento da Mistura 1 foi mais semelhante ao verificado para o solo residual (sem adição de turfa), para o qual as isotermas de Freundlich e Linear também forneceram os melhores ajustes. Para a RSS 1/50, observou-se um comportamento mais diferente se comparado ao solo (cujos dados foram melhor ajustados pela isoterma de Freundlich). Nessa RSS, a isoterma de Freundlich não ajustou satisfatoriamente os dados da Mistura 1.

Assim como verificado para o solo residual, comparando o comportamento de adsorção de Pb e de Cd, individualmente, constatou-se que a Mistura 1 foi mais eficiente na adsorção de Pb do que na de Cd, como pode ser visto na Figura 86. Como já comentado, a maior afinidade dos solos por Pb em relação ao Cd foi já relatada na literatura e justifica-se, entre outras coisas, pelas diferenças no raio iônico e nas configurações eletrônicas dos metais (PIERANGELI et al., 2003; KABATA-PENDIAS, 2011). No caso da Mistura 1, no ensaio de RSS 1/50, observou-se que a eficiência de remoção de Pb pela Mistura 1 variou de 81,4 a 41,3% para concentrações iniciais entre 33 e 129 mg/L. Já para o Cd, a eficiência na remoção variou de 73 a 16,4% para concentrações iniciais de 24 a 135 mg/L. Se considerarmos a RSS 1/5, a porcentagem de Pb adsorvido pela Mistura 1 foi de 100 a 94,6% para concentrações iniciais entre 26 e 148 mg/L de Pb. Em contrapartida, para o Cd, a remoção variou de 84,2 a 44,8 para concentrações iniciais

de 13 a 136 mg/L de Cd. Ademais, esses valores de porcentagem de Cd e de Pb adsorvidos pela Mistura 1 foram em geral superiores aos obtidos para o solo residual, o que indica que a adição de turfa aumentou a capacidade de adsorção desses metais. Isso será discutido com maior detalhe no tópico 6.2.5.

Figura 86: Eficiência de remoção de Pb e Cd pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa).

Fonte: a autora.

6.2.4 Ensaio de Equilíbrio em Lote - Mistura 2 (80% de Solo, 20% de Turfa)

6.2.4.1 Adsorção de Pb pela Mistura 2 (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

Assim como foi realizado com o solo residual e com a Mistura 1, nos ensaios de equilíbrio em lote com a Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) foram primeiramente obtidos os dados de pH e CE no início (contato da Mistura 2 com o contaminante) e no final do ensaio de equilíbrio em lote (após 24 horas de agitação). Nas Figuras 87 e 88 são apresentados os

gráficos de variação do pH e da CE das amostras da Mistura 2 que foram ensaiados nas RSS 1/50 e 1/5 com o Pb.

Figura 87: Variação do pH nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Para o ensaio com a Mistura 2 e soluções de Pb na RSS 1/50 (Figura 87, a esquerda), percebeu-se que o pH das amostras com Pb variou de 4,3 a 4,8 no início do ensaio e de 4,0 a 5,4 no final do ensaio. Apenas para o branco da amostra (Mistura 2 e água deionizada) o pH ficou um pouco mais alto, sendo 5,8 no início e 6,0 no final do ensaio. Para cada amostra analisada, notou-se uma pequena variação do pH durante o experimento. Na maioria das amostras, porém, considerando o desvio padrão, a variação é desprezível. As variações mais significativas deste conjunto foram para a amostra com concentração inicial de 25 mg/L, cujo pH variou de 4,8 a 5,4 durante o ensaio, e a amostra de concentração inicial de 244 mg/L, cujo pH variou de 4,5 a 4,0.

Em relação ao ensaio na RSS 1/5 (Figura 87, a direita), notou-se que o pH das amostras variou de 4,2 a 5,2 no início do ensaio e de 4,4 a 5,6 no final do ensaio (solução de equilíbrio). Ao analisar a variação deste parâmetro durante a adsorção, percebeu-se que para a maioria das amostras, a tendência é um aumento no pH, embora pequeno. As maiores variações foram para a amostra de concentração inicial de 56 mg/L de Pb, cujo pH variou de 4,7 no início a 5,6 no equilíbrio, e a amostra de concentração inicial de 92 mg/L de Pb, cujo pH variou de 4,4 a 5,4.

Para as duas RSS, o intervalo de valores de pH obtidos nas amostras da Mistura 2 durante ensaios de equilíbrio em lote com Pb (entre 4,2 e 5,6, com exceção do branco da

amostra), foram um pouco mais altos quando comparado com o pH das amostras de solo residual e da Mistura 1 (cujo maior valor medido foi 5,0).

Figura 88: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Pb nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

A CE das amostras com Pb na RSS 1/50 (Figura 88, a esquerda) variou de 12,9 a 333 $\mu\text{S/cm}$ no início e de 26,6 a 348 $\mu\text{S/cm}$ no final do ensaio (solução de equilíbrio). Esses valores estão em intervalo semelhante ao obtido para as amostras de solo (para o qual a CE chegou a 371 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 246 mg/L de Pb) e da Mistura 1 (para o qual esse parâmetro chegou a 367,8 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 269 mg/L) no ensaio de equilíbrio em lote nessa mesma RSS. Além disso, assim como verificado para o solo e a Mistura 1, as variações de CE de cada amostra da Mistura 2 durante o experimento são pequenas, sendo até desprezíveis em algumas amostras. A variação mais expressiva desse conjunto foi para a amostra de Mistura 2 com solução de Pb com concentração inicial de 203 mg/L, cuja CE variou de 294,6 $\mu\text{S/cm}$ no início do ensaio a 309,9 $\mu\text{S/cm}$ no equilíbrio.

Para as amostras de Mistura 2 do ensaio com Pb na RSS 1/5, a CE também aumentou com o incremento da concentração inicial, variando de 43,8 a 353,9 $\mu\text{S/cm}$ no início do ensaio e de 50,1 a 353,9 $\mu\text{S/cm}$ na solução de equilíbrio. Esses valores são semelhantes aos valores de CE medidos nas amostras de solo residual e de Mistura 1 nos ensaios de adsorção de Pb com RSS 1/5 (a CE do solo residual chegou a 352,8 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 232 mg/L de Pb, e a CE da Mistura 1 chegou a 363,9 $\mu\text{S/cm}$ para a concentração inicial de 253 mg/L). Analisando a variação da CE para cada amostra durante o ensaio, a maior variação é da amostra

com concentração inicial de 56 mg/L, cuja CE era 127,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início e passou a 168,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no equilíbrio.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção de Pb

A Figura 89 mostra a porcentagem de Pb adsorvido pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) e a sua capacidade de adsorção para os ensaios de equilíbrio em lote nas RSS 1/50 e 1/5.

Figura 89: Capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Para as amostras da Mistura 2 do ensaio com RSS 1/50 (Figura 89, a esquerda), observou-se que a porcentagem de Pb adsorvido diminuiu conforme a concentração inicial do metal aumentou. Essa porcentagem variou de 93% para a menor concentração inicial (25 mg/L) a 38,1% para a concentração inicial de 203 mg/L. Então para a maior concentração, de 244 mg/L, a porcentagem elevou-se um pouco em relação a concentração de 203 mg/L, sendo de 42%. Esses resultados sugerem que nas concentrações mais altas (157 a 244 mg/L), há já um certo equilíbrio e o aumento da concentração inicial não diminui a eficiência na adsorção.

Verificou-se que as porcentagens de Pb adsorvido pela Mistura 2 na RSS 1/50 foram superiores em comparação com o solo (cuja maior eficiência de remoção de Pb foi de 89,4% para a concentração inicial de 20 mg/L) e com a Mistura 1 (cuja maior porcentagem de remoção de Pb foi de 81,4% para a concentração inicial de 33 mg/L).

A capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 2 na RSS 1/50, em geral, aumentou com a elevação da concentração inicial. Essa tendência só não foi observada no intervalo de

concentração inicial de 134 a 157 mg/L de Pb, em que o valor de S diminui ligeiramente. A capacidade de adsorção variou de 1122,1 a 5116,8 $\mu\text{g/g}$ para todas as amostras desse conjunto, valores maiores que os obtidos para o solo residual e a Mistura 1. Notou-se então, uma melhoria na capacidade de adsorção de Pb decorrente da adição de turfa, uma vez que o material com maior proporção de turfa (a Mistura 2, com 20% de turfa) apresentou maior eficiência na adsorção de Pb e maiores valores de capacidade de adsorção S .

Em relação ao ensaio com RSS 1/5 (Figura 89, a direita), observou-se novamente que a porcentagem de adsorção de Pb diminui com o aumento da concentração inicial, mas nesse caso a variação não é muito grande pois para todas as concentrações, a porcentagem adsorvida foi muito elevada, variando de 100% (para as concentrações iniciais de até 92 mg/L) até 95,3% para a concentração inicial mais alta, de 267 mg/L. Essas porcentagens de Pb adsorvido são mais elevadas que as obtidas para o solo e para a Mistura 1, que só conseguiram adsorver 100% do Pb na concentração inicial mais baixa (de 22 mg/L para o solo e 26 mg/L para a Mistura 1). A capacidade de adsorção de Pb pela Mistura 2 aumentou com o incremento da concentração inicial deste metal, variando de 152,7 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais baixa a 1270 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais alta. Esses valores de S também são maiores que os obtidos para o solo (108,6 a 623,6 $\mu\text{g/g}$) e para a Mistura 1 (127,7 a 1089,0 $\mu\text{g/g}$).

Ao comparar os dados entre as amostras na RSS 1/50 e 1/5, notou-se que o uso da RSS 1/5 promoveu a adsorção de maiores porcentagens de Pb, sendo mais eficiente, e resultou em menores valores de S , como foi também observado para os outros materiais ensaiados (solo residual e Mistura 1).

C) Isotermas de Adsorção de Pb

Na Figura 90 são apresentados os gráficos com as linearizações que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir para os dados obtidos no ensaio de adsorção de Pb na RSS 1/50 com a Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa). O modelo que melhor ajustou os dados foi a isoterma de Freundlich (R^2 de 0,95). No entanto a isoterma de Langmuir também forneceu bom ajuste (R^2 de 0,93). A isoterma linear foi a de pior ajuste (R^2 de 0,82). Os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados são apresentados na Figura 91.

Notou-se que para a RSS 1/50 os ajustes obtidos por todas as isotermas empregadas são melhores para os dados de adsorção de Pb pela Mistura 2 do que para os dados do solo residual nessas mesmas condições de ensaio. Verificou-se ainda certa semelhança no comportamento

adsorvente das Mistura 1 e 2, uma vez que a isoterma de Langmuir também ajustou satisfatoriamente os dados de adsorção de Pb pela Mistura 1 na RSS 1/50.

Figura 90: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção do Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 91: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50).

Fonte: a autora.

Na Figura 92 são apresentados os gráficos com as linearizações usadas no cálculo dos parâmetros das isotermas de adsorção para os dados do ensaio com Pb na RSS 1/5 para a Mistura 2. A isoterma que melhor ajustou esses resultados foi a de Langmuir (R^2 de 0,99 para linearização 1 e 0,98 para linearização 2). Os dados também foram ajustados pela isoterma de Freundlich (R^2 de 0,94). O modelo que pior ajustou os dados experimentais foi a isoterma Linear (R^2 de 0,84). Os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados podem ser vistas na Figura 93.

Verificou-se diferenças entre o comportamento adsorptivo da Mistura 2 com o do solo residual e o da Mistura 1, cujos melhores ajustes foram fornecidos pelas isotermas Linear e de Freundlich, respectivamente. No entanto, em geral, todos os modelos obtiveram ajustes satisfatórios para os três materiais ($R^2 > 0,85$).

Figura 92: Gráficos de linearização utilizados para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção do Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 93: Isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Na Tabela 36 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir calculados para o Pb na Mistura 2 a partir dos gráficos mostrados anteriormente.

Tabela 36: Parâmetros das isotermas de adsorção de Pb pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) nas razões sol/solução 1/50 e 1/5.

	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
RSS	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,825	20,740	0,953	992,20	0,3021	0,927	5000,00	0,0588	0,93	3333,30	0,2727
	$S = 20,74 \cdot Ce + 1817,1$		$S = 992,2 \cdot C^{0,3021}$			$S = \frac{5000 \cdot 0,0588 \cdot Ce}{1 + (0,0588 \cdot Ce)}$			$S = \frac{3333,3 \cdot 0,2727 \cdot Ce}{1 + (0,2727 \cdot Ce)}$		
1/5	0,895	58,573	0,939	508,86	0,376	0,994	1428,57	0,4118	0,981	1666,67	0,3333
	$S = 58,573 \cdot Ce + 578,0$		$S = 508,862 \cdot C^{0,376}$			$S = \frac{1428,57 \cdot 0,4118 \cdot Ce}{1 + (0,4118 \cdot Ce)}$			$S = \frac{1666,67 \cdot 0,3333 \cdot Ce}{1 + (0,3333 \cdot Ce)}$		

RSS: Razão solo/solução.

Fonte: a autora.

Para as isotermas lineares, as amostras na RSS 1/50 apresentaram K_d de 20,74 cm³/g e as da RSS 1/5 apresentaram K_d de 58,573 cm³/g. Isso indica que com maior massa de solo, maior parte do Pb do sistema se encontra adsorvido. Para o caso da RSS 1/5, o valor de K_d da Mistura 2 chegou a ser equivalente a 12 vezes o K_d do solo e cerca de 2,5 vezes o K_d da Mistura 1.

Considerando os resultados relativos a RSS 1/50, o valor de K_f da isoterma de Freundlich, que foi o seu melhor ajuste, foi de 992,2 cm³/g e N foi igual a 0,3021. Para as amostras na RSS 1/5, o valor de K_f foi de 508,862 cm³/g e N foi 0,376. Isto é, a maior RSS (1/5), resultou em um K_f menor em relação a RSS 1/50, sugerindo uma menor energia de adsorção, e em um N maior em relação a RSS 1/50, sugerindo menor heterogeneidade dos sítios de adsorção. Vale ainda destacar que o valor de K_f da Mistura 2 na RSS 1/5 foi cerca de 6,7 vezes o K_f do solo e 1,8 vezes o K_f da Mistura 1.

O aumento dos coeficientes K_d e K_f para a Mistura 2 em relação a Mistura 1 e ao solo indica melhoria na capacidade de adsorção de Pb com o aumento da proporção de turfa no material.

Para as amostras da Mistura 2 na RSS 1/5, os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos pelo cálculo com a linearização 1 foram S_{max} de 1428,57 µg/g e K_L de 0,4118 cm³/g, enquanto o cálculo com a linearização 2 resultou em um S_{max} ainda maior, de 1666,67 µg/g e um K_L menor, de 0,3333 cm³/g. Para o ensaio na RSS 1/50, os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos pelo cálculo com a linearização 1 foram S_{max} igual a 5000 µg/g e K_L de 0,0588

cm³/g, enquanto o cálculo com a linearização 2 resultou em um $S_{\max}$ de 3333,3 µg/g e em um K_L de 0,2727 cm³/g. Nesse caso, a linearização 2 forneceu menor $S_{\max}$ e maior K_L em comparação com a linearização 1. Além disso, para a RSS 1/5, os valores de $S_{\max}$ encontrados para a Mistura 2 são maiores que os obtidos para o solo residual e para a Mistura 1, sugerindo que o material com maior proporção de turfa (Mistura 2) apresenta maior capacidade de adsorção de Pb. No entanto, para a RSS 1/50, isso não foi observado, pois os valores de $S_{\max}$ da Mistura 2 são menores que os da Mistura 1.

6.2.4.2 Adsorção de Cd pela Mistura 2 (RSS 1/50 e 1/5)

A) Variação dos Parâmetros Físico-Químicos

As Figuras 94 e 95 exibem os gráficos com a variação do pH e da CE nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante os ensaios de adsorção de Cd nas RSS 1/50 e 1/5.

Figura 94: Variação do pH nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Para as amostras da Mistura 2 do ensaio com Cd na RSS 1/50 (Figura 94, a esquerda) o pH do início do ensaio variou entre 4,3 e 4,8 para todo o intervalo de concentrações iniciais, e no final do ensaio (na solução de equilíbrio) variou de 4,6 a 5,4. Apenas a amostra de branco apresentou pH ligeiramente maior, de 5,5 no início e 6,0 no final. Observou-se também que, do

início do ensaio até o equilíbrio, o pH tende a se manter ou aumentar ligeiramente, mas a variação é pequena. A variação mais expressiva é da amostra de concentração inicial de 20 mg/L, cujo pH varia de 4,8 a 5,4 durante o ensaio.

Para as amostras da Mistura 2 do ensaio com Cd na RSS 1/5 (Figura 94, a direita), o pH variou de 4,3 a 5,1 no início do ensaio para todo o intervalo de concentrações inicial, e de 4,4 a 5,6 no final (solução de equilíbrio). O pH tende a se manter ou aumentar para as amostras durante o ensaio de equilíbrio em lote mas a variação é pequena. A maior variação foi para a amostra com concentração inicial de 34 mg/L, cujo pH variou de 4,8 a 5,4.

Os valores de pH obtidos para essas amostras da Mistura 2 nos ensaios de equilíbrio em lote com as duas RSS empregadas são semelhantes aos verificados para as amostras de solo e da Mistura 1.

Figura 95: Variação da condutividade elétrica nas amostras da Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) durante o ensaio de equilíbrio em lote com Cd nas razões solo/solução 1/5 e 1/50.

Fonte: a autora.

Em relação a CE (Figura 95), para as amostras na RSS 1/50, observa-se um aumento que acompanhou a elevação da concentração inicial de Cd. No início do ensaio a CE variou de 14 μS/cm para a menor concentração inicial a 465,4 μS/cm para a maior concentração inicial (150 mg/L). No final do ensaio, variou de 26,3 a 480,4 μS/cm. Para cada concentração, no entanto, durante o ensaio percebeu-se que a CE tende a se manter ou aumentar, embora a variação não seja muito grande. A maior variação de CE durante o ensaio deste conjunto foi para a amostra com concentração inicial de 110 g/L, cuja CE foi de 364,2 μS/cm no início do ensaio para 383,2 μS/cm no final.

Para as amostras na RSS 1/5, também notou-se o aumento da CE com o aumento da concentração inicial. No início do ensaio a CE variou de 36,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a menor concentração inicial até 480,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a maior concentração inicial (136 mg/L). No final do ensaio, variou de 88,9 a 549,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Analisando cada amostra durante o ensaio, percebeu-se que a CE tende a ser maior no equilíbrio. A maior variação de CE durante o ensaio deste conjunto foi para a amostra com concentração inicial de 136 mg/L, cuja CE foi de 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no início para 549,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no equilíbrio.

Os valores e o comportamento da CE, nas duas RSS, foram parecidos com os observados nos ensaios de adsorção de Cd com o solo residual e com a Mistura 1.

B) Capacidade de Adsorção e Eficiência de Remoção de Cd

Na Figura 96 são apresentados a eficiência de remoção de Cd pela Mistura 2 e a sua capacidade de adsorção em $\mu\text{g}/\text{g}$, para as RSS 1/50 e 1/5.

Figura 96: Capacidade de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Para a RSS 1/50 (Figura 96, a esquerda), notou-se que a porcentagem de Cd adsorvido pela Mistura 2 tende a diminuir com o aumento da concentração inicial desse metal nas soluções. Esse comportamento é evidente para as concentrações iniciais mais baixas. Para as concentrações de 20 até 66 mg/L, a eficiência na remoção do Cd variou de 66,2% a 17,1%. Para as concentrações iniciais mais altas, a variação é menor, sendo os valores de eficiência de remoção mais parecidos. Possivelmente, a partir de 66 mg/L ocorre o equilíbrio, sendo que na

concentração 150 mg/L observou-se um pequeno aumento na porcentagem de Cd adsorvida. Da concentração inicial de 86 mg/L até a de 150 mg/L, a porcentagem de Cd adsorvido variou de 8,9 a 15,7%. Para essas amostras, a capacidade de adsorção S é variável e fica entre 541 e 1121,5 $\mu\text{g/g}$.

A eficiência de remoção de Cd observada para a Mistura 2 na RSS 1/50 foi, em geral, maior que a obtida pelo solo residual (sem adição de turfa) nessas mesmas condições de ensaio. A maior porcentagem de Cd adsorvida pelo solo foi de 41,9% para a menor concentração inicial (16 mg/L), contra 66,2% de Cd adsorvido pela Mistura 2 na concentração inicial de 20 mg/L. Por outro lado, quando comparada à Mistura 1, a Mistura 2 exibiu pior desempenho na adsorção de Cd. A porcentagem desse metal adsorvido pela Mistura 1 no ensaio de equilíbrio em lote com RSS 1/50 foi 73%. A mesma observação pode ser feita a partir dos valores de S da Mistura 2, que foram maiores que os valores de S do solo residual e menores que os da Mistura 1.

Ao observar os dados relativos a RSS 1/5 (Figura 96, a direita), percebeu-se que a porcentagem de remoção de Cd esteve entre 88,9 e 83,6% para as menores concentrações iniciais (17 a 51 mg/L), entre 59 e 54,9% para as concentrações iniciais intermediárias (de 64 a 125 mg/L) e aumentou novamente para 68,1% para a concentração inicial mais alta, de 186 mg/L de Cd. Notou-se também o aumento da capacidade de adsorção com o incremento da concentração inicial de Cd nas soluções. O valor de S varia de 70,9 $\mu\text{g/g}$ para a concentração inicial mais baixa a 631,3 $\mu\text{g/g}$ para a concentração mais alta. Para a RSS 1/5, diferentemente do que foi discutido anteriormente para a outra RSS, a Mistura 2 apresentou maiores eficiências de remoção de Cd e maiores capacidades de adsorção deste metal quando comparados ao solo residual e a Mistura 1.

Comparando as duas RSS utilizadas, percebeu-se que, da mesma forma que verificado para os outros materiais estudados, a maior RSS (1/5), resulta em uma eficiência de remoção de Cd maior, com valores menores de S , em comparação com os dados do ensaio na RSS 1/50. Ademais, comparando a capacidade de adsorção de Cd e de Pb da Mistura 2, notou-se que a afinidade com o Pb foi maior, assim como para o solo e para a Mistura 1.

C) Isotermas de Adsorção do Cd

A Figura 97 apresenta os gráficos com as linearizações usadas para o cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir da Mistura 2, referentes ao ensaio com Cd na RSS 1/50. Os modelos de isoterma não ajustaram satisfatoriamente esse conjunto de dados. O melhor ajuste foi o obtido com a isoterma de Langmuir com os parâmetros

calculados pela linearização 1 (R^2 de 0,74). Essa falta de adequação fica mais evidente no gráfico apresentado na Figura 98, em que são exibidos os dados experimentais e as isotermas conforme os modelos adotados. Esse comportamento também foi observado para a Mistura 1 nessa RSS (para a qual a única isoterma que ajustou os dados de adsorção de Cd satisfatoriamente foi Langmuir 1), mas foi diferente do verificado para o solo residual, cujos dados foram melhor ajustados pela equação de Freundlich.

Figura 97: Gráficos com as linearizações utilizadas para cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir de adsorção do Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) para razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Figura 98: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/50.

Fonte: a autora.

Na Figura 99 são apresentados os gráficos com as linearizações para o cálculo dos parâmetros das isotermas da Mistura 2 com Cd, referentes a RSS 1/5. Novamente, nenhum dos modelos ajustou bem os dados experimentais. O modelo que forneceu o melhor R^2 foi o de Langmuir com a linearização 2 (R^2 de 0,86), entretanto ao observar os gráficos, notou-se que o ajuste só foi adequado para baixas concentrações de Cd, portanto também não foi satisfatório. Isso pode ser mais facilmente visualizado a partir da Figura 100, que mostra os dados experimentais e os modelos de isoterma.

Os dados de adsorção de Cd pela Mistura 2 na RSS 1/5 foram aqueles com o pior ajuste se comparado ao mesmo ensaio envolvendo o solo (para o qual obteve-se ajustes satisfatórios por todas as equações, com $R^2 > 0,86$) e a Mistura 1 (para a qual obteve-se ajustes satisfatórios pelas isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir 2, com $R^2 > 0,93$).

Figura 99: Gráficos com as linearizações utilizadas para cálculo dos parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Figura 100: Isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) na razão solo/solução 1/5.

Fonte: a autora.

Na Tabela 37 são apresentados os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir calculados para o Cd a partir dos gráficos mostrados anteriormente. No entanto, devido aos resultados obtidos, notou-se que para o Cd e a Mistura 2, os dados não ajustam satisfatoriamente nos modelos empregados.

Tabela 37: Parâmetros das isotermas de adsorção de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa).

	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
RSS	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
1/50	0,117	1,520	0,043	589,11	0,0503	0,739	769,23	0,1413	0,017	714,2857	1,5550
	$S = 1,52 \cdot Ce + 635,02$		$S = 589,11 \cdot Ce^{0,0503}$			$S = \frac{769,23 \cdot 0,1413 \cdot Ce}{1 + (0,1413 \cdot Ce)}$			$S = \frac{714,286 \cdot 1,5555 \cdot Ce}{1 + (1,5555 \cdot Ce)}$		
1/5	0,704	6,420	0,739	63,89	0,4356	0,560	500,00	0,0483	0,858	384,6154	0,1111
	$S = 6,4202 \cdot Ce + 78,343$		$S = 63,8852 \cdot Ce^{0,4356}$			$S = \frac{500 \cdot 0,0483 \cdot Ce}{1 + (0,0483 \cdot Ce)}$			$S = \frac{384,615 \cdot 0,1111 \cdot Ce}{1 + (0,1111 \cdot Ce)}$		

RSS: Razão solo/solução.

Fonte: a autora.

4.2.4.3 Considerações sobre a Adsorção de Metais pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa)

A) Parâmetros Físico-Químicos

Os valores de pH da maioria das amostras da Mistura 2 ficaram dentro do intervalo de 4 a 5,5, exceto para as amostras de branco (Mistura 2 e água deionizada), cujo pH foi mais alto (variando entre 5 e 6). Ademais, notou-se que não houve grandes variações no pH de cada amostra durante o ensaio.

Para os ensaios com Cd, os valores de pH obtidos para as amostras da Mistura 2 nos ensaios de equilíbrio em lote com as duas RSS empregadas são semelhantes aos verificados para as amostras de solo e da Mistura 1. Para os ensaios com Pb, verificou-se que o pH medido nas amostras da Mistura 2 foi um pouco mais alto em comparação com as amostras dos outros materiais, para os quais o maior valor medido foi 5,0. Como já mencionado, a acidez verificada nas amostras garante a maior solubilidade do Pb e do Cd e evita a precipitação desses metais.

Assim como observado para o solo e para a Mistura 1, notou-se que quanto maior a concentração inicial de metal na solução, maior o valor de CE da amostra, e não se verificou grandes variações desse parâmetro durante os ensaios de equilíbrio em lote.

B) Razões Solo/Solução

Assim como para os outros materiais estudados, tanto para o Pb como para o Cd, o ensaio na RSS 1/5, com maior massa de material, resultou numa maior eficiência na adsorção, e menor capacidade de adsorção (S), quando comparado a RSS 1/50.

Vale destacar também as diferenças entre os resultados nas duas RSS dos ensaios de equilíbrio em lote com Cd. A partir dos resultados do ensaio na RSS 1/5, verificou-se que a Mistura 2 apresentou maior capacidade de adsorção de Cd em comparação com a Mistura 1 e o solo residual. Já os resultados do ensaio na RSS 1/50, a eficiência de adsorção da Mistura 2 foi intermediária, maior que a observada para o solo, mas menor que a da Mistura 1. Para o Pb, não se observou essa diferença. A Mistura 2 apresentou maior capacidade de adsorção que os outros materiais.

C) Comportamento Adsorativo

Para a adsorção de Pb pela Mistura 2, notou-se que, em geral, o aumento da concentração inicial é acompanhado da elevação da capacidade de adsorção (S) e da diminuição da eficiência de remoção em porcentagem. Esse comportamento também foi notado nos ensaios envolvendo o solo residual e a Mistura 2. Já para o Cd, a diminuição da eficiência de remoção deste metal pela Mistura 2 foi observada apenas para faixas mais baixas de concentração inicial. Para concentrações a partir de cerca de 65 mg/L, observou-se um equilíbrio no qual o incremento da concentração inicial não gerou variação significativa na porcentagem de Cd adsorvido. Para concentrações maiores, acima de 150 mg/L, ocorreu um aumento dessa porcentagem. Comportamentos semelhantes foram observados para o solo residual e para a Mistura 1.

Assim como verificado para a Mistura 1, as isotermas que melhor ajustaram os dados de adsorção de Pb pela Mistura 2 foram Freundlich, que pressupõe que a adsorção diminui logaritmicamente conforme a superfície vai sendo ocupada, e Langmuir, que pressupõe que a afinidade do solo com o metal é alta a baixas concentrações e diminui ao passo que os sítios de adsorção são ocupados. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste da seguinte maneira:

RSS 1/5: Langmuir 1 ($R^2 = 0,994$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,981$) > Freundlich ($R^2 = 0,939$) > Linear ($R^2 = 0,895$).

RSS 1/50: Freundlich ($R^2 = 0,953$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,930$) > Langmuir 1 ($R^2 = 0,927$) > Linear (0,895).

Diferentemente das duas Misturas, os dados de adsorção de Pb pelo solo residual foi melhor ajustado pela equação Linear, mas a equação de Freundlich também forneceu bom ajuste para o solo.

A adsorção de Cd pela Mistura 2 foi a que foi ajustada mais insatisfatoriamente pelos modelos. Os ajustes mais próximos ainda foram com a isoterma de Langmuir. Com base no valor de R^2 , elencou-se os modelos de isoterma quanto ao melhor ajuste. As sequências são iguais para as duas razões solo/solução utilizadas.

RSS 1/5: Langmuir 2 ($R^2 = 0,858$) > Freundlich ($R^2 = 0,739$) > Linear ($R^2 = 0,704$) > Langmuir 1 (0,560).

RSS 1/50: Langmuir 1 ($R^2 = 0,739$) > Linear ($R^2 = 0,117$) > Freundlich ($R^2 = 0,043$) > Langmuir 2 ($R^2 = 0,017$).

Assim como verificado para os outros materiais estudados, a Mistura 2 apresenta maior eficiência de remoção de Pb do que de Cd. Por exemplo, para o ensaio na RSS 1/5, no intervalo de concentrações iniciais de 17 a 186 mg/L de Cd, a porcentagem de Cd adsorvido pela Mistura 2 varia de 88,9 a 54,9%. Para um intervalo semelhante de concentrações iniciais de Pb (31 a 173 mg/L), a menor porcentagem de Pb adsorvido é 98,3%. A mesma tendência foi observada para os resultados na RSS 1/50. Esses dados são apresentados na Figura 101.

Ademais, essas quantidades de Pb adsorvido pela Mistura 2 foram em geral superiores aos obtidos para o solo residual e para a Mistura 1, o que indica que a adição de turfa aumentou a capacidade de adsorção desse metal. O mesmo foi observado para a adsorção de Cd na RSS 1/5. Isso será discutido com maior detalhe no tópico 6.2.5.

Figura 101: Eficiência de remoção de Pb e de Cd pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) nas razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

6.2.5 Comparação entre os Resultados Obtidos para Solo e Misturas: Efeitos da Adição de Turfa no Solo para a Capacidade de Adsorção de Pb e Cd

Os três materiais estudados (solo residual e misturas solo-turfa) apresentaram capacidade de adsorção de Pb e de Cd. Ao contrapor os resultados de adsorção de Pb por esses materiais, percebeu-se que a adição de turfa ao solo provocou melhoria, que se traduziu no aumento da eficiência de remoção deste metal, e no aumento da capacidade de adsorção de Pb. Esses dados são apresentados na Figura 102. Para as duas RSS estudadas, o material mais eficiente na remoção de Pb foi a Mistura 2 (com 20% de turfa), seguido da Mistura 1 (com 10% de turfa), e o menos eficiente foi o solo residual. Vale recordar que a Mistura 2, com maior proporção de turfa, também foi o que apresentou maior teor de MO e maior CTC, propriedades importantes para a retenção de cátions metálicos, em comparação com a Mistura 1 e com o solo.

Considerando a RSS 1/5, observou-se que a Mistura 2 conseguiu adsorver todo o Pb da solução nas amostras de concentração inicial até 92 mg/L. Enquanto isso, a Mistura 1 e o solo

só conseguiram reter 100% do Pb para a solução de concentração inicial mais baixa (22 mg/L de Pb para o solo e 26 mg/L de Pb para a Mistura 1).

Além disso, o incremento da concentração inicial de Pb de 22 até 232 mg/L fez a adsorção desse metal pelo solo diminuir de 100 para 54% do Pb total. A Mistura 1, em um intervalo de 26 a 258 mg/L, adsorveu 100 a 86,1%. A Mistura 2, por sua vez, num intervalo de 31 a 267 mg/L, adsorveu 100 a 95,3%.

Para a RSS 1/50, a porcentagem de adsorção de Pb pelo solo variou de 89,4 a 5,3% para concentrações iniciais de 20 a 246 mg/L. Para a Mistura 1, variou de 81,4 a 19,5% para concentrações de 33 a 269 mg/L. A eficiência da Mistura 2 foi maior, de 93 a 38,1 para concentrações iniciais de 25 a 244 mg/L.

A capacidade de adsorção S (μg de Pb / g de material) também aumentou com a adição de turfa. O material que apresentou maiores valores de S foi a Mistura 2, seguida da Mistura 1, e depois do solo. Por exemplo, considerando a RSS 1/5, o S da Mistura 2 variou de 152,7 a 1270 $\mu\text{g/g}$. Para a Mistura 1, os valores foram de 127,7 a 1089 $\mu\text{g/g}$. E o solo apresentou capacidades de adsorção de 108,6 a 623,6 $\mu\text{g/g}$. Para a RSS 1/50, o S da Mistura 2 foi de 1122,1 a 5116,8 $\mu\text{g/g}$. O S da Mistura 1 foi de 1305,4 a 3176,6 $\mu\text{g/g}$. E para o solo, S ficou entre 896,4 e 1917 $\mu\text{g/g}$ (Figura 102).

Assim, a incorporação de turfa ao solo aumentou sua capacidade de adsorção de Pb. Percebeu-se que, de uma forma geral, o aumento dos parâmetros citados é maior ao comparar a Mistura 1 com o solo, do que ao comparar a Mistura 2 com a Mistura 1. Isto é, a diferença na capacidade de adsorção entre o solo e a Mistura 1 é maior do que entre as duas Misturas.

A turfa, sozinha, apresenta grande capacidade de adsorção deste metal. Conforme Lima (2017), em um ensaio com RSS 1/50, a turfa adsorveu 100 a 70% do Pb em concentrações iniciais num intervalo de 28 a 217 mg/L. A melhoria na adsorção devido a mistura com turfa provavelmente está associada ao aumento do teor de MO e da CTC proveniente da adição de turfa no solo, já comentado no item 6.1.4. Esses fatores exercem grande influência na adsorção de cátions. Os materiais com maior teor de MO e CTC adsorveram maior quantidade de metal.

Figura 102: Adsorção de Pb pelo solo residual, pela Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e pela Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa) com razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora.

Para comparar os parâmetros das isotermas de adsorção dos materiais estudados, tomou-se o cuidado de separar os dados referentes a RSS 1/5, porque para esses dados, todos os materiais tiveram resultados bem ajustados por todos os modelos de isoterma. Os parâmetros calculados com os dados na RSS 1/50, devido ao ajuste insatisfatório, não serão discutidos neste tópico, ao se comparar os materiais. A Tabela 38 mostra os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, da adsorção de Pb pelos três materiais.

Tabela 38: Parâmetros da isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Pb pelos materiais analisados: Solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), na razão solo/solução 1/5.

Material	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
Solo residual	0,953	4,573	0,913	75,75	0,4395	0,888	769,23	0,0276	0,852	500,00	0,0881
Mistura 1	0,896	23,328	0,989	278,87	0,3893	0,973	1250,00	0,1739	0,936	833,33	0,5217
Mistura 2	0,895	58,573	0,939	508,86	0,3760	0,994	1428,57	0,4118	0,981	1666,67	0,3333

Fonte: a autora.

Percebeu-se que o coeficiente de distribuição K_d, o coeficiente K_f da isoterma de Freundlich, a capacidade máxima de adsorção S_{max} de Langmuir calculada por ambas as linearizações, e o coeficiente K_L de Langmuir, calculada pela linearização 1, cresceram com o aumento da proporção de turfa na mistura. Tal fato está de acordo com os resultados já discutidos, e sugere maior afinidade e energia de adsorção entre o Pb e a Mistura 2, que é o material com mais turfa.

Notou-se ainda que o valor do parâmetro N da equação de Freundlich foi um pouco menor para as misturas (0,389 para a Mistura 1 e 0,376 para a Mistura 2) em comparação com o solo residual (0,439). Isso indica que a heterogeneidade dos sítios de adsorção nas misturas é maior que no solo, o que é justificável, uma vez que as misturas são a composição de dois materiais (solo residual e turfa) com características e comportamento adsorptivo diferentes e, portanto, apresentam maior diversidade de sítios, com energias de adsorção diferentes.

O solo residual e as misturas estudadas também apresentaram boa capacidade de adsorção de Cd. No entanto, neste caso, o uso das duas RSS nos ensaios resultou em dados que sugerem comportamentos diferentes (Figura 103).

Figura 103: Adsorção de Cd pelos materiais estudados: solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), com razões solo/solução 1/50 e 1/5.

Fonte: a autora

Considerando os resultados do ensaio com RSS 1/5, percebeu-se que, em geral, a eficiência de remoção de Cd aumentou com a proporção de turfa adicionada ao solo. O material que mostrou maior eficiência na adsorção de Cd foi a Mistura 2 (20% de turfa), seguida da Mistura 1 (10% de turfa) e do solo puro. Em geral a Mistura 1 foi mais eficiente que o solo, exceto no intervalo de concentrações iniciais entre cerca de 50 a 71 mg/L de Cd, no qual a porcentagem de Cd adsorvido pelo solo foi ligeiramente maior.

Para um intervalo de concentrações iniciais de 20 a 150 mg/L de Cd, a Mistura 2 adsorveu 88,9 a 54,9% do Cd. A eficiência da Mistura 1 foi de 84,2 a 42,2 para concentrações iniciais de 13 a 136 mg/L. Já o solo adsorveu apenas 72,1 a 30,5% do Cd no intervalo de 17 a 170 mg/L.

A mesma tendência foi observada para a capacidade de adsorção S . O material que apresentou maior capacidade de adsorção foi a Mistura 2 (de 70,9 a 631,3 $\mu\text{g/g}$ no intervalo de concentrações iniciais estudado). A Mistura 1 e o solo apresentaram capacidades de adsorção semelhantes até a concentração de 71 mg/L e, para concentrações maiores, a Mistura 1 apresentou maiores valores de S . A capacidade de adsorção de Cd pelo solo foi de 61,2 a 261,2 $\mu\text{g/g}$, e a da Mistura 1 ficou entre 56,3 e 304 $\mu\text{g/g}$.

Assim, conforme os dados do ensaio na RSS 1/5, notou-se que a adição de turfa no solo aumentou sua capacidade de adsorver Cd. A diferença na adsorção de Cd entre o solo e a Mistura 1 foi menor. O maior aumento se deu na adição de 20% de turfa ao solo (Mistura 2). Essa melhoria na adsorção possivelmente está associada ao aumento do teor de MO e da CTC, que são elementos importantes para retenção de cátions. Os materiais com maior teor de MO e CTC adsorveram maior quantidade de Cd.

Em contrapartida, considerando o ensaio na RSS 1/50, o que foi observado em termos de eficiência de remoção de Cd é que o material mais eficiente foi a Mistura 1, seguida da Mistura 2 e, com menor eficiência, o solo residual. O solo adsorveu 41,9 a 11,6% do Cd para o intervalo de concentrações iniciais de 16 a 167 mg/L. A Mistura 1 apresentou um aumento na eficiência em relação ao solo, adsorvendo 73 a 16,4% do Cd para concentrações iniciais de 24 a 135 mg/L. A Mistura 2 apresentou uma eficiência intermediária, maior que a do solo, porém menor que a da Mistura 1. Ela adsorveu 66,2 a 8,9% do Cd para concentrações iniciais de 20 a 150 mg/L.

A Mistura 1 também foi o material que mostrou maior capacidade de adsorção S (859,3 a 1495,1 $\mu\text{g/g}$). Para concentrações iniciais mais baixas, de até cerca de 60 mg/L de Cd, a Mistura 2 apresentou maior capacidade de adsorção S em relação ao solo. Para maiores

concentrações, o solo apresentou valores de S semelhantes a Mistura 2 e em seguida maiores. Esses dados também são apresentados na Figura 103.

Os resultados desse ensaio foram diferentes do esperado, uma vez que a Mistura 2 é o material com maior proporção de turfa, com maior CTC e maior teor de MO. A turfa, sozinha, apresenta alta capacidade de adsorção de Cd. Conforme Lima (2017), a porcentagem de Cd adsorvido pela turfa em ensaio de equilíbrio em lote na RSS 1/50 variou de aproximadamente 90 a 40% para concentrações iniciais de 18 a 163 mg/L. Mas é importante lembrar que o ensaio de adsorção para a Mistura 2 na RSS 1/50 foi o que gerou dados mais desordenados, que não foram ajustados satisfatoriamente pelos modelos de adsorção em alguns casos, e que isso pode sugerir falta de representatividade de 1 g de material para o ensaio de equilíbrio em lote.

Visto isso, para comparar os parâmetros das isotermas de adsorção dos materiais estudados, novamente tomou-se o cuidado de separar os dados referentes a RSS 1/5, porque para esses dados, todas as isotermas ajustaram melhor os resultados de todos os materiais. Os parâmetros calculados com os dados na RSS 1/50, devido ao ajuste insatisfatório, não serão discutidos neste tópico, ao se comparar os materiais. A Tabela 39 exibe os parâmetros das isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Cd, para os três materiais

Tabela 39: Parâmetros da isoterma Linear, de Freundlich e de Langmuir, de adsorção de Cd, para os materiais estudados: Solo residual, Mistura 1 (90% de solo, 10% de turfa) e Mistura 2 (80% de solo, 20% de turfa), na razão solo/solução 1/5.

Material	Linear		Freundlich			Langmuir I			Langmuir II		
	R ²	K _d (cm ³ /g)	R ²	K _f (cm ³ /g)	N	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)	R ²	S _{max} (µg/g)	K _L (cm ³ /g)
Solo residual	0,873	1,565	0,913	30,060	0,430	0,863	285,710	0,0301	0,865	200,000	0,0871
Mistura 1	0,959	3,374	0,909	34,63	0,4477	0,676	384,61	0,0279	0,849	192,308	0,1857
Mistura 2	0,704	6,4202	0,739	63,8852	0,4356	0,560	500	0,0483	0,858	384,6154	0,1111

Fonte: a autora.

Para o Cd, o coeficiente de distribuição K_d da isoterma Linear, o coeficiente K_f da isoterma de Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção S_{max} da isoterma de Langmuir 1 aumentaram com a elevação da proporção de turfa na mistura. A capacidade de adsorção S_{max} de Langmuir calculada pela linearização 2 também é maior para a Mistura 2, mas os valores para o solo e a Mistura 1 são bem próximos (200 µg/g para o solo e 192,3 µg/g para a Mistura 1). Sugerindo maior afinidade e maior energia de adsorção do Pb pela Mistura 2, que é o material com mais turfa, esse resultado concorda com aqueles discutidos anteriormente.

Diferentemente do observado para o Pb, o parâmetro N da equação de Freundlich para adsorção de Cd foi semelhante para os três materiais analisados (solo residual e misturas solo-turfa). Isso pode indicar que a adição de turfa nas proporções de 10 e 20% não teve efeito significativo na heterogeneidade dos sítios de adsorção de Cd.

O aumento da capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos através da adição de turfa ao solo já foi relatado na literatura. Eriksson (1988) relatou a melhoria da imobilização do Cd em experimentos feitos em vasos, decorrente da adição de turfa a argila e areia. Houve diminuição inclusive, da fração de Cd na forma trocável. Lee et al. (2013) misturou turfa a uma areia argilosa contaminada por 2000 mg/kg de Pb. A porcentagem de Pb imobilizado em ensaios de coluna cresceu com o aumento da proporção de turfa na mistura, variando de 37,9% para a mistura com 1% de turfa, a 95,4% para a mistura com 10% de turfa.

6.3 Tratamento Estatístico

Com alguns resultados obtidos na caracterização e nos ensaios de adsorção com Pb e Cd para os três materiais analisados (solo residual, Mistura 1 e Mistura 2) foram geradas matrizes de correlação de Pearson. O coeficiente r mede o grau de correlação entre duas variáveis, sendo que um resultado $+1$ significa uma correlação linear perfeita positiva (variáveis diretamente proporcionais) e -1 significa uma correlação linear perfeita negativa (variáveis inversamente proporcionais). Foi calculada também a significância p de cada correlação. A correlação foi considerada significativa quando $p \leq 0,10$.

Para facilitar o entendimento, foram elaboradas duas matrizes de correlação, uma referente ao Pb e outra relativa ao Cd. Nas duas matrizes, foram analisados os seguintes parâmetros: porcentagem de turfa no material, calculada pela relação entre a massa de turfa e a massa total (solo + turfa); ΔpH ; CTC; raio médio dos poros (R_{poros}); volume total de poros (V_{poros}); CE; teor de CT; parâmetros das isothermas Linear, de Freundlich e de Langmuir (linearizações 1 e 2); eficiência mínima de remoção de metal para as concentrações estudadas ($\%_{\text{ads}}$); e capacidade máxima de adsorção de metal S . A Tabela 40 apresenta a matriz elaborada com os resultados das caracterizações físico-químicas e com os parâmetros relacionados a capacidade de adsorção de Pb (conforme ensaio de equilíbrio em lote com RSS 1/5). A Tabela 41 apresenta as características físico-químicas e as variáveis associadas a capacidade de adsorção de Cd (também conforme ensaio na RSS 1/5). Em cada célula das tabelas são apresentados o valor do coeficiente de correlação r e, abaixo dele, o valor da significância p .

Nas duas tabelas, estão destacados os casos de correlação mais alta ($r > 0,90$ ou $r < -0,90$) com valor de $p \leq 0,10$.

Primeiramente, em relação ao efeito da adição de turfa nas características físico-químicas dos materiais analisados, percebeu-se que a porcentagem de turfa apresentou forte correlação positiva com a CTC ($r = 0,994$; $p = 0,068$). Também foi notada correlação positiva com o R_{poros} ($r = 0,970$; $p = 0,157$), a CE ($r = 0,978$; $p = 0,133$) e o teor de CT ($r = 0,989$; $p = 0,113$), embora com valores maiores de significância. A correlação entre essas propriedades também é alta. Por exemplo, percebeu-se que o teor de CT está positivamente correlacionado com a CE da amostra ($r = 1$; $p = 0,020$), e com o R_{poros} ($r = 0,998$; $p = 0,044$). Esses dados estão listados nas Tabelas 40 e 41 e coincidem com o que já foi discutido no item 6.1.4, sobre o aumento dessas propriedades decorrente da adição da turfa, que apresenta alto teor de MO, alta CE e alta CTC, ao solo residual.

Observando agora a relação entre as características físico-químicas e a capacidade de adsorção de Pb (Tabela 40), notou-se que, com exceção do parâmetro N de Freundlich, todos os parâmetros de adsorção correlacionaram-se positivamente com os atributos físico-químicos dos materiais listados na matriz de correlação de Pearson. Em geral as correlações mais altas se deram para CTC, R_{poros} , CE e CT. Assim, possivelmente esses parâmetros influenciam a adsorção de Pb.

Por exemplo, o coeficiente de correlação r do parâmetro K_f com a CTC e com o teor de CT é de 0,990 ($p = 0,091$). Outro exemplo: o coeficiente de correlação r do K_L calculado pela linearização 1 de Langmuir com o R_{poros} foi igual a 0,994 ($p = 0,069$), com a CE foi de 0,997 ($p = 0,046$), e com o teor de CT foi de 0,999 ($p = 0,026$). Assim, novamente, destaca-se o papel da MO na retenção do Pb.

Tabela 40: Matriz de correlação de Pearson com variáveis da caracterização e da adsorção de Pb dos materiais analisados (solo e misturas solo-turfa).

	ΔpH	CTC	R_{poros}	V_{poros}	CE	C	K_d	K_f	N	$S_{\text{max}1}$	K_{L1}	$S_{\text{max}2}$	K_{L2}	% _{ads} Pb	S_{Pb}	% de turfa
ΔpH	1															
CTC	0,914 0,265	1														
R_{poros}	0,718 0,490	0,938 0,225	1													
V_{poros}	0,990 0,091	0,848 0,356	0,612 0,580	1												
CE	0,744 0,466	0,951 0,201	0,999 0,024	0,642 0,557	1											
C	0,764 0,446	0,960 0,181	0,998 0,044	0,665 0,537	1,000 0,020	1										
K_d	0,766 0,444	0,961 0,179	0,997 0,045	0,667 0,535	0,999 0,022	0,999 0,002	1									
K_f	0,848 0,356	0,990 0,091	0,978 0,134	0,764 0,447	0,985 0,110	0,990 0,090	0,990 0,088	1								
N	-0,980 0,127	-0,977 0,138	-0,842 0,363	-0,942 0,218	-0,862 0,339	-0,877 0,319	-0,878 0,317	-0,936 0,229	1							
$S_{\text{max}1}$	0,965 0,169	0,988 0,097	0,875 0,321	0,918 0,259	0,893 0,297	0,906 0,278	0,908 0,276	0,957 0,187	-0,998 0,041	1						
K_{L1}	0,790 0,420	0,970 0,155	0,994 0,069	0,695 0,511	0,997 0,046	0,999 0,026	0,999 0,024	0,995 0,064	-0,896 0,293	0,923 0,252	1					
$S_{\text{max}2}$	0,721 0,488	0,940 0,222	1,000 0,002	0,615 0,578	0,999 0,022	0,998 0,041	0,998 0,043	0,979 0,132	-0,844 0,360	0,877 0,319	0,994 0,067	1				
K_{L2}	0,901 0,285	0,649 0,551	0,346 0,775	0,954 0,195	0,381 0,751	0,409 0,732	0,412 0,730	0,534 0,641	-0,797 0,413	0,756 0,454	0,446 0,706	0,349 0,773	1			
% _{ads} Pb	0,977 0,136	0,979 0,129	0,849 0,354	0,937 0,227	0,869 0,330	0,884 0,310	0,885 0,308	0,941 0,220	-1,000 0,009	0,999 0,033	0,902 0,284	0,851 0,352	0,789 0,421	1		
S_{Pb}	0,962 0,175	0,990 0,090	0,880 0,315	0,914 0,266	0,897 0,291	0,911 0,271	0,912 0,269	0,960 0,181	-0,997 0,048	1,000 0,006	0,927 0,245	0,882 0,313	0,750 0,460	0,998 0,039	1	
% de turfa	0,866 0,333	0,994 0,068	0,970 0,157	0,786 0,424	0,978 0,133	0,984 0,113	0,985 0,111	0,999 0,023	-0,948 0,206	0,967 0,165	0,991 0,087	0,971 0,154	0,564 0,619	0,952 0,197	0,969 0,158	1

 ; coeficientes de correlação $r \geq 0,90$, com significância $p \leq 0,10$. ; coeficiente de correlação $r \leq -0,90$ com significância $p \leq 0,10$. ΔpH : ($pH_{H_2O} - pH_{KCl}$); CTC: Capacidade de Troca Catiônica; R_{poros} : Raio médio dos poros; V_{poros} : Volume total de poros; CE: Condutividade Elétrica; CT: Carbono total; K_d : coeficiente de distribuição da isoterma Linear; K_f e N: coeficientes da isoterma de Freundlich; $S_{\text{max}1}$ e K_{L1} : Coeficientes da isoterma de Langmuir calculados com a linearização 1; $S_{\text{max}2}$ e K_{L2} : coeficientes da isoterma de Langmuir calculados pela linearização 2; %_{ads}Pb: eficiência mínima de remoção de Pb nas concentrações estudadas; S_{Pb} : capacidade de adsorção máxima de Pb; % de turfa: proporção de turfa no material (relação entre a massa de turfa e a massa total). Fonte: a autora.

Tabela 41: Matriz de correlação de Pearson com variáveis da caracterização e da adsorção de Cd dos materiais analisados (solo e misturas solo-turfa).

	ΔpH	CTC	R_{poros}	V_{poros}	CE	C	K_d	K_f	N	$S_{\text{max}1}$	K_{L1}	$S_{\text{max}2}$	K_{L2}	% _{ads} Cd	S_{Cd}	% de turfa
ΔpH	1															
CTC	0,914 0,265	1														
R_{poros}	0,718 0,490	0,938 0,225	1													
V_{poros}	0,990 0,091	0,848 0,356	0,612 0,580	1												
CE	0,744 0,466	0,951 0,201	0,999 0,024	0,642 0,557	1											
C	0,764 0,446	0,960 0,181	0,998 0,044	0,665 0,537	1,000 0,020	1										
K_d	0,784 0,426	0,968 0,161	0,995 0,064	0,688 0,517	0,998 0,040	1,000 0,020	1									
K_f	0,604 0,587	0,875 0,322	0,988 0,097	0,485 0,678	0,982 0,121	0,976 0,141	0,968 0,161	1								
N	0,743 0,466	0,409 0,732	0,069 0,956	0,831 0,376	0,106 0,932	0,137 0,913	0,168 0,893	-0,084 0,946	1							
$S_{\text{max}1}$	0,843 0,362	0,989 0,096	0,980 0,128	0,758 0,452	0,987 0,104	0,991 0,085	0,995 0,065	0,938 0,226	0,267 0,828	1						
K_{L1}	-0,998 0,043	-0,885 0,308	-0,670 0,533	-0,997 0,048	-0,697 0,509	-0,719 0,489	-0,741 0,469	-0,549 0,630	-0,787 0,424	-0,805 0,404	1					
$S_{\text{max}2}$	0,469 0,689	0,786 0,424	0,951 0,199	0,339 0,780	0,939 0,223	0,928 0,243	0,916 0,263	0,987 0,102	-0,242 0,845	0,871 0,328	-0,409 0,732	1				
K_{L2}	0,688 0,517	0,336 0,782	-0,010 0,993	0,784 0,426	0,027 0,983	0,058 0,963	0,089 0,943	-0,162 0,896	0,997 0,050	0,190 0,878	-0,735 0,474	-0,318 0,794	1			
% _{ads} Cd	0,818 0,390	0,981 0,125	0,988 0,100	0,728 0,481	0,993 0,076	0,996 0,056	0,998 0,036	0,953 0,197	0,223 0,857	0,999 0,029	-0,778 0,433	0,892 0,299	0,146 0,907	1		
S_{Cd}	0,589 0,599	0,866 0,334	0,985 0,109	0,468 0,690	0,978 0,133	0,971 0,153	0,963 0,173	1,000 0,012	-0,103 0,934	0,931 0,238	-0,533 0,642	0,990 0,090	-0,181 0,884	0,947 0,209	1	
% _{turfa}	0,866 0,333	0,994 0,068	0,970 0,157	0,786 0,424	0,978 0,133	0,984 0,113	0,989 0,093	0,922 0,254	0,310 0,800	0,999 0,028	-0,831 0,376	0,848 0,356	0,233 0,850	0,996 0,057	0,914 0,266	1

□: coeficientes de correlação $r \geq 0,90$, com significância $p \leq 0,10$. □: coeficiente de correlação $r \leq -0,90$ com significância $p \leq 0,10$. ΔpH : ($pH_{H_2O} - pH_{KCl}$); CTC: Capacidade de Troca Catiônica; R_{poros} : Raio médio dos poros; V_{poros} : Volume total de poros; CE: Condutividade Elétrica; C: Carbono total; K_d : coeficiente de distribuição da isoterma Linear; K_f e N: coeficientes da isoterma de Freundlich; $S_{\text{max}1}$ e K_{L1} : Coeficientes da isoterma de Langmuir calculados com a linearização 1; $S_{\text{max}2}$ e K_{L2} : coeficientes da isoterma de Langmuir calculados pela linearização 2; %_{ads}Cd: eficiência mínima de remoção de Cd nas concentrações estudadas; S_{Cd} : capacidade de adsorção máxima de Cd; % de turfa: proporção de turfa no material (relação entre a massa de turfa e a massa total). Fonte: a autora.

A melhoria da adsorção de Pb também teve relação com o aumento do teor de turfa na mistura. Notou-se que K_f de Freundlich e K_L calculado pela linearização 1 de Langmuir apresentaram forte correlação positiva ($r > 0,99$ e $p < 0,09$) com a porcentagem de turfa na mistura. Isso decorre da boa capacidade de adsorção de Pb que a turfa apresenta, como comprovado por Lima (2017). Também foi encontrada correlação positiva da proporção de turfa com S_{max} (calculada pelas duas linearizações de Langmuir), com a eficiência mínima de adsorção de Pb $\%_{ads}$ e com a capacidade máxima de adsorção S_{Pb} (coeficientes $r > 0,91$), embora com valores de significância p um pouco maiores (de até 0,197).

A partir da análise da relação entre as propriedades físico-químicas e a capacidade de adsorção de Cd (Tabela 41), percebeu-se que, assim como para o Pb, alguns parâmetros de adsorção de Cd, principalmente K_d , K_f , S_{max1} e $\%_{ads}$, exibiram forte correlação positiva com as propriedades físico-químicas listadas na Tabela 41. Mais uma vez, as correlações mais altas foram para CTC, R_{poros} , CE e teor de CT. Por exemplo, o coeficiente r da $\%_{ads}Cd$ com a CTC foi de 0,981 ($p = 0,125$); com a CE foi de 0,993 ($p = 0,076$), com o CT foi de 0,996 ($p = 0,056$), e com o R_{poros} foi de 0,988 ($p = 0,100$). Para o K_d , o coeficiente de correlação r com o R_{poros} foi de 0,995 ($p = 0,064$), com a CE foi de 0,998 ($p = 0,040$) e com o teor de CT foi de 1,0 ($p = 0,020$). Também foi observada forte correlação positiva entre o K_d e a CTC ($r = 0,968$) embora com um valor p de significância maior (0,161). Os parâmetros K_L não apresentaram esse comportamento. O K_L obtido pela linearização 1 de Langmuir apresentou alta correlação negativa com ΔpH ($r = -0,998$; $p = 0,043$) e com V_{poros} ($r = -0,997$; $p = 0,048$).

A porcentagem de turfa apresentou forte correlação positiva com várias propriedades físico-químicas e parâmetros de adsorção de Cd, com coeficientes $r > 0,78$ (com exceção de N e K_L), sendo que para as correlações com CTC, K_d , S_{max1} e $\%_{minads}$, o valor de significância p foi menor que 0,1 (correlações significativas).

Assim, em geral, os coeficientes de correlação de Pearson comprovaram as relações entre o aumento do teor de turfa na mistura, a melhoria da CTC e do teor de CT, e a melhoria na capacidade de retenção de Pb e de Cd (sendo que para os três materiais estudados, a ordem de afinidade foi $Pb > Cd$).

Essa relação da CTC e MO do solo com a capacidade de adsorção de metais já foi relatada na literatura. Holm et al. (2003) calculou os coeficientes de distribuição K_d para o Cd em 49 solos da Dinamarca, em dois pH (5,3 e 6,7). Esses autores afirmaram que o CO foi um parâmetro importante na adsorção nos dois pH, e a CTC foi importante principalmente no pH mais alto. Dias et al. (2001) também mostraram a importância da CTC e do CO na adsorção de Cd em 2 latossolos ácidos e 1 nitossolo vermelho eutroférico. Neste estudo, os parâmetros K_L

e $S_{\max}$ da isoterma de Langmuir foram correlacionados positivamente com CO, CTC, SE, % de argila, quantidade de cargas negativas. Moreira (2004) avaliou adsorção competitiva e não competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn na camada superficial de 14 solos representativos do estado de São Paulo. Segundo a autora, para o Cd o parâmetro $S_{\max}$ da isoterma de Langmuir se correlacionou positivamente com pH, CTC efetiva e CTC potencial. Soares (2004) relatou alta correlação positiva entre o coeficiente de distribuição K_d para o Cd em 30 solos representativos do estado de São Paulo, com a CTC e o teor de MO.

Araujo e Sobrinho (2000), entretanto, não demonstraram relação entre CTC e MO e a capacidade de adsorção de Pb, especificamente, o que difere dos resultados da presente pesquisa. Esses autores quantificaram o coeficiente K_f da isoterma de Freundlich para adsorção de Pb, Cu e Zn por solos de 12 classes representativas do Brasil, e correlacionaram os resultados com características físico-químicas dos solos. Em geral os parâmetros que mais contribuíram para adsorção dos metais foram CO, CTC, pH, teor de argila, e óxidos de Al. No entanto, para o Pb especificamente, houve baixa correlação com a CTC e CO, sendo que o único fator que apresentou efeito direto na adsorção do metal foi o teor de argila. Assim, os autores sugeriram que o mecanismo de adsorção predominante do Pb nos solos não é a adsorção não específica.

7 CONCLUSÕES

O solo residual argiloso, coletado no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), apresentou algumas propriedades físicas e químicas favoráveis, e outras menos adequadas, para ser empregado na construção de uma barreira selante em área de disposição de resíduos de mineração. O solo é predominantemente fino e sua granulometria (54,47% de argila e 20,41% de silte) é compatível com a recomendada na literatura para uso em barreiras selantes de argila compactada. Além disso, a fração argilosa é composta predominantemente de argilominerais 1:1 como a caulinita, de baixa atividade, não expansivos. O solo apresenta um limite de liquidez de 34,3% e um índice de plasticidade de 25,1%, que também estão nos intervalos recomendados para que o material possa ser empregado como barreira selante ($LL > 30\%$ e $IP > 15\%$). Ademais, o meio oxidante ($Eh = +333$ mV) e o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas coloidais (evidenciado pelo $\Delta pH = -0,9$ e $PESN = 3,6$) favorecem a retenção dos cátions metálicos. Outro fator favorável é a baixa permeabilidade quando compactado, da ordem de 10^{-9} m/s, também de acordo com as recomendações encontradas na literatura para barreiras selantes de argila compactada.

Em contrapartida, algumas características são menos favoráveis, quando observadas isoladamente, para a retenção de contaminantes. Este é o caso da CTC de $41,4$ mmol_c/dm³, valor baixo, que pode ser devido ao fato do argilomineral predominante na composição da fração fina deste solo ser de baixa atividade. Além disso, o baixo teor de matéria orgânica (9 g/kg) e o pH ácido (4,6) também desfavorecem a retenção dos contaminantes.

A adição de turfa no solo promoveu o aumento do teor de matéria orgânica e da CTC do material. O teor de matéria orgânica do solo, inicialmente de 9 g/kg, aumentou para 39 g/kg na Mistura 1 (10% de turfa) e para 58 g/kg na Mistura 2 (20% de turfa) (dados obtidos através de oxidação com dicromato de potássio). A CTC do solo, que era inicialmente de $41,4$ mmol_c/dm³, passou a $101,7$ mmol_c/dm³ na Mistura 1 e a $143,1$ mmol_c/dm³ na Mistura 2. A adição de turfa nessas proporções não provocou mudanças no valor de pH.

Os resultados provenientes dos ensaios de equilíbrio em lote com RSS 1/5 foram melhor ajustados pelos modelos de isoterma, para Pb e Cd, em comparação com a RSS 1/50. Os melhores ajustes dos dados de adsorção de Pb pelo solo residual foram obtidos pelas isotermas Linear e de Freundlich, e para os dados de adsorção de Cd por esse solo, foram obtidos pela isoterma de Freundlich. Considerando esses resultados (RSS 1/5), o solo adsorveu 100 a 54% do Pb de soluções com concentração inicial de 22 a 232 mg/L de Pb, e adsorveu 72,1 a 30,5% do Cd em soluções com concentrações iniciais de 17 a 170 mg/L de Cd. Destaca-se aqui a maior

afinidade do solo pelo Pb do que pelo Cd, o que pode ser explicado pelo menor raio iônico do Cd e pelas diferenças na configuração eletrônica dos dois metais.

Os dados de adsorção de Pb (RSS 1/5) pelas Misturas 1 e 2 foram bem adequados pelas equações de Langmuir e Freundlich. Para os ensaios com Cd, os melhores ajustes foram obtidos pela isoterma Linear (para a Mistura 1) e de Freundlich (para a Mistura 2).

A adição de turfa no solo provocou a melhoria da adsorção de Pb. Para as duas RSS estudadas, a eficiência de remoção do Pb e a capacidade de adsorção (S) deste metal decresceram na seguinte ordem: Mistura 2 > Mistura 1 > Solo. Para os resultados da RSS 1/5, o coeficiente de distribuição K_d , o parâmetro K_f da isoterma de Freundlich e a adsorção máxima $S_{\max}$ de Langmuir calculada por ambas as linearizações, também cresceram com a adição de turfa no solo residual.

Também se constatou melhoria na adsorção de Cd, embora menos evidente que para o Pb. Para os resultados do ensaio com RSS 1/5, a eficiência de remoção de Cd, a capacidade de adsorção, o coeficiente de distribuição K_d , o parâmetro K_f da isoterma de Freundlich e a adsorção máxima $S_{\max}$ de Langmuir 1, aumentaram com a proporção de turfa adicionada ao solo, na ordem decrescente: Mistura 2 > Mistura 1 > solo.

As matrizes de correlação de Pearson comprovaram as relações entre o aumento do teor de turfa na mistura, a melhoria da CTC e do teor de CT, e a melhoria na capacidade de retenção de Pb e de Cd.

Dessa forma, concluiu-se que o solo residual estudado apresenta características para que possa ser satisfatoriamente utilizado como barreira selante na disposição de resíduos de mineração contendo Pb e Cd, e que a mistura de turfa nas proporções de 10 e 20% aumentou o teor de MO e a CTC do material, melhorando também a capacidade de retenção desses metais.

8 RECOMENDAÇÕES

A seguir são listadas algumas recomendações para pesquisas futuras, envolvendo os temas abordados nessa pesquisa:

- O foco deste trabalho foi a avaliação da melhoria da capacidade de adsorção de metais a partir da adição de turfa ao solo. No entanto, para que as misturas possam ser utilizadas como barreiras selantes, seria necessário complementar esse estudo, com avaliação de características geotécnicas, por exemplo realizando ensaios de compactação, de compressão triaxial ou compressão simples, determinação da condutividade hidráulica, além de limites de consistência (como foi realizado para o solo residual, sem adição de turfa).
- Neste trabalho, foram utilizadas as formas linearizadas das isotermas de Freundlich e Langmuir para cálculo dos parâmetros de adsorção. Seria interessante também, como complemento, o estudo envolvendo a regressão não linear, para comparação dos resultados.
- Percebeu-se que os dados provenientes do ensaio de equilíbrio em lote com a RSS 1/50 (utilizando 1 g de solo e 50 mL de solução) foram um pouco desordenados, fora do padrão esperado e não foram satisfatoriamente ajustados pelos modelos de isoterma. Uma possível explicação para isso seria o uso de apenas 1 g de material, massa que pode não ter sido representativa, devido a heterogeneidade do solo. Sugere-se que, mesmo para RSS mais baixas, utilize-se massas maiores de solo. Apesar das desvantagens em termos da logística no laboratório, isso garante a representatividade da amostra.
- Seria interessante determinar as concentrações de outros elementos nas soluções dos ensaios de equilíbrio em lote, e não apenas do metal estudado, com a finalidade de avaliar se há outros íons sendo liberados e influenciando a adsorção devido a competição pelos sítios.
- No ambiente natural, o lixiviado dos resíduos de mineração apresenta diferentes concentrações de diversos metais. Sugere-se então trabalhar com outros metais potencialmente tóxicos, com soluções multielementares, ou até lixiviados obtidos diretamente de amostras de resíduos da região. Nesse sentido, pode-se avaliar Cu, Cr, Ni, As, entre outros metais, que são encontrados nos resíduos de mineração.
- Outra sugestão é trabalhar com outros materiais de baixo custo que possam melhorar as características do solo para o emprego como barreira selante. Além da turfa, há diversos materiais orgânicos reativos de baixo custo, como compostos de resíduos orgânicos,

biocarvão, carvão ativado, lascas de madeira, que poderiam ser usados com a finalidade descrita acima.

- É importante investigar o comportamento e destino dos metais depois de adsorvidos ao solo. Portanto, seria interessante realizar ensaios de dessorção, avaliar a quais compartimentos do solo os metais se ligam (através de extração química sequencial, por exemplo), bem como a toxicidade dos materiais adsorventes e a bioacessibilidade dos metais uma vez adsorvidos.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G. **Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.** Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- ALBERS, A. P. F., et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. n. 48. 2002.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVONRETI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. **Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo.** In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo Parte II – Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2016.
- ALLEN, S. J.; WHITTEN, L. J.; MURRAY, M.; DUGGAN, O.; BROWN, P. The adsorption of Polluants by peat, lignite and activated chars. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** n.68. p. 442-452, 1997.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** London: Blackie Academic & Professional, 1995. 2nd edition. 368p.
- ALMEIDA, F. F. M. Fundamentos geológicos do relevo paulista. **Boletim do Instituto Geográfico e Geológico**, São Paulo, IGC, v.41, p169-263, 1964.
- ALMEIDA, A. F. **Avaliação de materiais argilosos da Formação Corumbataí para uso em liners compactados (CCL).** 162 p. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ALVES, M. E.; MACEDONIO, C. R.; LAVORENTI, A. Ponto de efeito Salino Nulo: Determinação Analítico-Computacional a partir de dados de titulação potenciométrica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p. 553-559, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D4646: Standard Test Method for 24-h Batch Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments.** 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM **D4767: Standard test method for consolidated undrained triaxial compression test for cohesive soils.** 2011.
- ARAB, P. B. **Transporte de Cu²⁺ em liners compostos de solo argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL).** 115p. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

- ARAÚJO, H. A. S. **Estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por material inconsolidado transportado da região do Vale do Ribeira (SP)**. 81 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- ARAÚJO, W. S. de, SOBRINHO, N. M. B. do A. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**. V.7, n.1, p.167-180, 2000.
- ARAÚJO, W. A. SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo no Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p.17-27, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7182**. *Solo: Ensaio de compactação*. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13600**. *Solo: Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C*. Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7181**. *Solo: Análise Graunulométrica*. Rio de Janeiro, 2016
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6502**. *Rochas e Solos*. Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT - **NBR 6459**. *Solo: Determinação do Limite de Liquidez*. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7180**. *Solo: Determinação do Limite de Plasticidade*. Rio de Janeiro, 1984.
- AZEEZ, J. O.; HASSAN, A. O.; OLOWOBOKO, T. B. Differential Sorption Behavior of Cadmium, Lead, Zinc, and Cooper in Some Tropical Soils and Their Environmental Implications. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. ISSN: 1532-2416 (Online), 2018.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. **Journal Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.
- BAIN, D. C.; MCHARDY, W. J.; LACHOWSKI, E. E. **X-ray fluorescence spectroscopy and microanalysis**. In: WILSON, M. J. (Ed). *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. London: Chapman & Hall, 1996.
- BARTCZAK, P. NORMAN, M. KLAPISZEWSKI, L. KARWANSKA, N. KAWALEC, M. BACZYNSKA, M. WYSOKOWSKI, M. ZDARTA, J., CIESIELCZYK, F. JESIONOWKI, T. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinect and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

- BASSO, J. B. **Transporte e retenção de K^+ , Cu^+ e Cl^- em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes**: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamentos de percolação em colunas. 168p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.
- BATEMAN, A. M. **Economic Mineral deposits**. New York: John Wiley & Sons. 1959. 916p.
- BAVARESCO, J.; FINK, J. R.; RODRIGUES, M. L.; GIANELLO, C.; BARRÒN, V.; TORRENT, J. Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions from Subtropical soils. **Pedosphere** v.27, n.1, p. 106-111, 2017.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L.S. da; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A. de O. (Ed.). Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2.ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p.7-18.
- BENSON, C.H.; ZHAI, H.; WANG, X. Estimating Hydraulic Conductivity of Compacted Clay Liners. **Journal of Geotechnical Engineering**, v.120, n. 2, 1994.
- BENSON, C. H.; DANIEL, D. Influence of clods on hydraulic conductivity of compacted clay. **J. Geotech. Engrg**, ASCE v.116, n.8, p.1231-1248, 1990
- BOSCOV, M. E. G. et al (1999). **Difusão de Metais através de uma Argila Laterítica Compactada**. IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. REGEO.
- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia ambiental**. São Paulo: Oficina de textos, 2008. 248p.
- BOSCOV, M. E. G. HACHICH, W. C. MAHLER, C. F. OLIVEIRA, E. **Properties of a lateritic red soil for pollutant containment**. Journal of Environment Protection, 2011, 2, 923-931.
- BOSCOV, M. E. G. Estudo de materiais locais para utilização nas obras geoambientais. **Revista Fundações & Obras Geotécnicas**, São Paulo, v. 1, n. 5, p. 36-41, 2011.
- BOSSO, S. T.; ENZWEILLER, J. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. **Water Research**, v. 36, p. 4795-4800, 2002.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 277, p.1-18, 2004.
- BROWN, P. A., GILL, S. A., ALLEN, S. J. Metal Removal from wastewater using peat. **Water Research**. V.34. n. 16, p. 3907-3916, 2000.
- BULGARIU, L.; BULGARIU, D.; MACOVEANU, M. Adsorptive Performances of Alkaline Treated Peat for Heavy Metal Removal. **Separation Science and Technology**, v. 46, p. 1023-1033, 2011.

- CABRAL JUNIOR, M. MOTTA, J. F. M.; MELLO, I. S. C.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; SALVADOR, E. D.;CHIEREGATTI, L. A. Recursos minerais do fanerozoico do Estado de São Paulo. São Paulo: **Geociências**, v. 20, n.1, p. 105-159, 2001.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MORAES, A. A.; RUMJAMEK, V. M. Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. Santa Maria: **Ciência Rural**, v.29, n.1, p.21-26, 1999.
- CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de Quantificação de Carbono e Matéria Orgânica em Resíduos Orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.36, p. 1211-1220, 2012.
- CARTER, M.; BENTLEY, S. P. **Correlations of soil properties**. London: Pentech Press. 1991. 130p.
- CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; BORGES, M. Adsorção de Fosfato e Sulfato em Solos com cargas Elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 51-59, 2003.
- CASSIANO, A. M. **Estudo da Contaminação por metais na Bacia do rio Ribeira de Iguape (SP/PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha**. 159p. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo (EESC/USP). 2001.
- CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO - CETEC. **Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo: CETEC, 1999. 213 p.
- CLOUTIER, J.; LEDUY, A. e RAMALHO, R. S. Peat adsorption of herbicide 2,4-D from wastewaters. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.63, 1985.
- COLZATO, M.; ALLEONI, L. R. F.; KAMOGAWA, M. Y. Cadmium sorption and extractability in tropical soils with variable charge. **Environ Monit Assess**, v. 190, n. 345, 10p, 2018.
- COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI GUAÇU – CBH-MOGI. **Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu 2016-2019 – Diagnóstico Final**. 115 p. 2015.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **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**. São Paulo: CETESB, 1986. Relatório Final. 68p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Manual para implantação de aterro sanitário em valas**. Governo do estado de São Paulo, 2005. 33p.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Valores orientadores**. 2014. Disponível em <<http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>> Acesso em: 05 de março de 2016.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. **Geologia e Recursos Minerais da Folha Eldorado Paulista SG22-X-B-XI**. Serviço Geológico do Brasil, Programa Geologia do Brasil, Levantamentos Geológicos Básicos, 129p. 2013.
- CONAMA, **Resolução nº 420/2009**. Disponível em <<http://solo.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 09 de março de 2016.
- CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C. V.; ARAUJO, W. S.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S. C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em organossolos**. Rio de Janeiro: Embrapa, 1999. 4p. (Comunicado Técnico, 2).
- CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L.S. Ponto de Efeito Salino Nulo de Latossolos da Microbacia Chico Nunes, Matro Grosso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n.1, p. 441-448, 2008.
- COSTA, M. D. **Estudos de camadas de cobertura de aterros sanitários em colunas de solos**. 145p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.
- COUILLARD, D. Review: The use of peat in wastewater treatment. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994
- COUPAL, B.; LALANCETTE, J. M. The treatment of waste waters with peat moss. **Water Research**, v. 10, p. 1071-1076, 1976.
- CRESCÊNCIO JUNIOR, F. **Estudo de turfas em laboratório como Barreira Reativa na Remediação de Aquíferos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2008.
- CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 111p. Tese de doutorado, Instituto de geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- DALMAS, F. B. **Geoprocessamento aplicado à gestão de resíduos sólidos na UGRHI-11 – Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. 157p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- DANIEL, D. E. **Geotechnical practice for waste disposal**. Chapman & Hall: Londres. 683 p. 1993.
- DAVIES, B. E. **Lead**. In: Heavy Metals in Soils. 2nd edition. London: Blackie Academic and Professional , 1995.
- DIAS, J. C.; LIMA, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, v. 4, 16 p. 2004.

- DÍAZ, A. R.; LAX, A.; ALBALADEJO, J. Formation of stable aggregates in degraded soil by amendment with urban refuse and peat. **Geoderma**, v. 63, p. 277-288, 1994.
- DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. **Química da matéria orgânica do solo**. In MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo Parte II – Aplicações. Viçosa: SBCS, 2016.
- EGENE, C. E.; POUCKE, R. V.; OK, Y. S.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Impacto f organic amendments (biochar, compost and peat) on Cd and Zn mobility and solubility in contaminated soil of Campine region after three years. **Science of Total Environment**, v. 626, p. 195-202, 2018.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Brasília, 2006.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 2011.
- ERIKSSON, J. E. The effects of clay, organic matter and time on adsorption and plant uptake of cádmium added to the soil. **Water, Air , and Soil Pollution**, v. 40, p. 359-373, 1988.
- FAGERIA, NAND KUMAR; STONE, LUÍS FERNANDO. **Manejo da acidez dos solos de cerrado e de várzea do Brasil**. Embrapa Arroz e Feijão, Documento, 92. 42 p. Santo Antônio de Goiás, 1999.
- FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.39 n.3 p.494-506, 2009.
- FARNEZI, M. K. **Alternativa de melhoramento técnico de solos tropicais para uso em sistemas basais de selagem, através de aplicação de bentonita**. 107 p. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais, 2006.
- FERREIRA, M. M. **Caracterização física do solo**. In: LIER, Q. J. Física do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1ª edição. 298 p. 2010.
- FEUSTEL, I. C.; BYERS, H. G. **The comparative moisture-absorbing and Moisture-Retaining Capacities of peat and soil mixtures**. Technical Bulletin n. 532. United Departmente of Agriculture. Washington, D. C., 1936.
- FLOGEAC, K. GUILLON, E. APLINCOURT, M. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and EPR studies. **Journal of Colloid and Interfece Science**. v.286, p. 596-601, 2005.
- FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**. Elsevier Science, v.18. p.795-804, 2003.

- FRANCHI, J. G. **Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia**. 103 p. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. São Paulo, 2000.
- FRANCHI, J. G. **A utilização da turfa como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira do Iguape por chumbo e metais associados**. 198p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
- GABAS, S. G. ; SARKIS, J. E. S. ; BOSCOV, M. E. G. Heavy metal diffusion and retention in a mineral barrier of compacted lateritic soil. **Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental (RBGEA)**, v. 4, p. 9-22, 2016
- GATTO, A.; BARROS, N. F.; NOVAIS, R. F.; SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S.; VILLANI, E. M. A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 735-740, 2009.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON A. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm – I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.47, n.3, p. 775-765, 1974.
- GILLOT, JACK E. **Clay in Engineering Geology**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1968.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.65. p.1115-1121, 2001.
- GONÇALVES, M. S.; BETIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C. Adequação dos Modelos de Langmuir e Freundlich na Adsorção de Cobre em Solo Argiloso do Sul do Brasil. **Holos**, v. 4, p. 37-44, 2013.
- GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SANCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PEREZ, M.; SOCIAS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and Leaching of Diuron on Natural and Peat-Amended Calcareous Soil from Spain. **Water Research**. V.9, p. 2814-2820, 1998.
- GOSSET, T. TRANCART, J. TRÉVENOT, R. Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics. **Water Research**. v.20. n.1 p21-26, 1986.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hil 1953.
- GUIMARÃES, V. E SÍGOLO, J. B. **Metais pesados em sedimentos aluvionares e em moluscos asiáticos (*Corbicula fluminea*) - Rio Ribeira de Iguape**. In: SEMANA DE GEOQUÍMICA E VIII CONGRESSO DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 2005, Aveiro, Portugal. Anais, v.2, p509-512.

- GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP**. 160 p. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2007.
- GUNDOGAN, R. ACEMIOGLU, B. ALMA, M. H. Cooper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.269 p. 303-309, 2004.
- HEAD, K. H. **Manual of Soil Laboratory Testing**. Volume 3. 2ª edição. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- HINZ, CHRISTOPH. Description data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001.
- HO, Y. S. e MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal** v.70, p. 115-124, 1998.
- HO, Y. S., PORTER, J. F. e MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single components systems. **Water, Air, and Soil Pollution** 141: 1-33, 2002.
- HOLM, P. E.; ROOTZÉN, H.; BORGGAARD, O. K.; MOBERG, J. P.; CHRISTENSEN, T. H. Correlation os cadmium distribution coefficients to soil characteristics. **Journal Environmental Quality**. v. 32, n.1, p. 138-45, 2003.
- INSTITUTE OF CHEMISTRY UNIVERSITY OF TARTU. **Database of ATR-FT-IR spectra of various materials**. Universidade de Tartu, Estonia, 2017. Disponível em <http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/kaolinite/>. Acesso em: 10 de dezembro de 2017.
- INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS – IAC. **Solos do estado de São Paulo**, 2014. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/solosp/>>. Acesso em: 5 de junho de 2018.
- INTERNATIONAL PEAT SOCIETY – IPS. **Peats and Peatlands**. Disponível em <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat>>. Acesso em: 12 de março de 2017.
- JOPONY, M.; YOUNG, S. D. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in soils. **European Journal of Soil Science**, v.45, p.59-70, 1994.
- JORDÃO, C. P. ALVES, N. M. PEREIRA, J. L. BELLATO, C. R. ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu²⁺ em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, 2000.
- JÚNIOR, F. C. **Estudo de turfas em laboratório como barreira reativa na remediação de aquíferos**. 202p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. Fourth Edition. Boca Raton: CRC Press. 2011. 505p.

- KASEMODEL, M. C.; LIMA, J. Z.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; RODRIGUES, V. G. S. Soil contaminant assessment for Pb, Zn and Cd in a slag disposal area using the integration of geochemical and microbiological data. *Environ. Monit. Assess.* 188:698. 24 p. 2016.
- KASEMODEL, M. C. **Avaliação Integrada da Contaminação por Metais Potencialmente tóxicos em Área de Disposição de Resíduo de Mineração de Chumbo – Adrianópolis (PR)**. 225 f. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2017.
- KHODAVERDILLO, H.; SAMADI, A. Batch equilibrium study on sorption, desorption, and immobilisation of cadmium in some semi-arid zone soils as affected by soil properties. *Soil Research*, v. 49, p. 444-454, 2011.
- KHOSHAND, A.; FALL, M. Geotechnical characterization of peat-based landfill cover materials. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. v. 8, p. 596-604, 2016.
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba, Editora Agronômica Ceres Ltda, 1985. 492p
- KILLER, N. RODRIGUES, V. G. S. **Caracterização Geoquímica da porção basal de um depósito de rejeito de mineração – Adrianópolis (PR)**. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Anais. Búzios, 2017.
- KNOP, ALEXANDRE.; VANGULCK, J.; HEINECK, K. S.; CONSOLI, N. C. Compacted artificially cemented soil – acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters. *Journal of Hazardous Materials* v.155, p.269-276, 2008.
- KOCASOY, G.; GÜNEVER, Z. Efficiency of compost in the removal of heavy metals from the industrial wastewater. *Environmental Geology*, v. 57, n. 2, p. 291-296, 2009.
- KOIVULA, M. P. KUJALA, K. RONKKOMAKI, H. MAKELA, M. Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilisation of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers. *Journal of Hazardous Materials*. V.164 p. 345-352, 2009.
- KORF, E. P. **Comportamento hidráulico e reativo de uma mistura solo-cimento para aplicação em barreiras de contenção de resíduos ácidos contendo chumbo e cádmio**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental Pollution*, v. 145, p. 365-373, 2007.
- LAESPIGA, M. A. M. **Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): Fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana**. 228p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008.

- LAMIM, A. P. B.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**, v. 24. n. 1, 18-23, 2001.
- LANGMUIR, Donald. 1997. **Aqueous Environmental Geochemistry**. Nova Jersey: Prentice Hall.
- LEE, S.; LEE, M.; CHUNG, J. W.; PARK, J. H.; HUH, K. Y.; JUN, G. Immobilization of Lead from Pb-Contaminated Soil Amended with Peat Moss. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 6p. 2013.
- LEITE, J. C.; ZUQUETTE, L. V. Prevenção da contaminação e poluição de aquíferos: A utilização de *liners*. **Boletim de Geociências**. São Paulo. v.14 (1), p. 167-178, 1995.
- LEITE, A. L. **A difusão molecular do K⁺ e Cl⁻ em solos naturais compactados: Uma perspectiva para uso em *liners***. 144p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1997.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B.; ZUQUETTE, L. V. **Potassium and chloride diffusion in compacted tropical soils: a liner usage perspective**. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR ENGINEERING GEOLOGY AND THE ENVIRONMENT. Vancouver. Canada. v.4. p.2505-2512. 1998.
- LEITE, A. L. **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. 120p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.
- LEITE, A. L.; PARAGUASSÚ, A. B.; ROWE, R. K. Sorption of inorganic chemicals by some tropical soils. **Canadian Geotechnical Journal**. v.40 (3). p. 619-642, 2003.
- LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes**. Volume II. Treatment and disposal, Boca Raton, FL: CRC Press. 1987
- LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise Granulométricas por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.54, n.2, 2001.
- LIMA, J. Z. **Caracterização geológica-geotécnica e estudo da adsorção de Pb, Zn e Cd por turfa e compostos orgânicos**. 376 f. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- LINHARES, L. A.; EGREJA-FILHO, F. B.; OLIVEIRA, C. V.; BELLIS, V. M. Adsorção de cádmio e de chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesq. Agropec. Bras.** Brasília, v. 44, n.3, p. 291-299, 2009.

- LOCH, F. C. **Barreiras de solos estabilizados com cal e cimento para proteção ambiental**, 2013. Dissertação (Mestrado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.
- LOPES, M. M.; TEIXEIRA, D. A trajetória do comitê da bacia hidrográfica do Rio Mogi Guaçu e suas contribuições para a gestão dos recursos hídricos. **Revista Brasileira de gestão e desenvolvimento regional G&DR**, v. 8, n.3, p. 24-49, 2012.
- LUKIANCHUKI, J. A. **Influência do teor de bentonita na condutividade hidráulica e na resistência ao cisalhamento de um solo arenoso utilizado como barreira impermeabilizante**. 124 p. Dissertação de mestrado – Escola de engenharia de São Carlos, universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- MACKENZIE, R. C., **The Differential Thermal Investigation of Clays**. London: Miner. Soc., 1957.
- MARQUES, J. P. **Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante**, 78p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- MARTINS, L. P. M. **Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores no rio Ribeira de Iguape**. 103 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid Waste Landfill Engineering and Design**. Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey. 1995.
- MCBRIDE, M. B. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. **Advances in Soil Science**, v. 10, 56 p. 1989.
- MCCARTHY P. The principles of humic substances. **Soil Science**. v. 166, p. 738-751, 2001
- MCKAY, G. e PORTER, J. F. Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v.69, p.309-320, 1997.
- MELFI, A. J.; MONTES, C. R. **Solo e Ambiente In: MACHADO, R. (ed, org). As Ciências da Terra e sua importância para a humanidade: A Contribuição Brasileira para o ano Internacional do Planeta Terra – AIPT**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, Livros Textos, 2008. p108-126
- MILLÉO, I. A. F. **Análise de especificações de aterro e correlação entre CRB e capacidade de carga em solos compactados**. 175 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Manual de Métodos Analíticos Oficiais para fertilizantes e Corretivos**. Brasília, 2013.

- MISHRA, S. R.; CHANDRA, R.; KAILA, J.; DARSHI, S. Kinetics and Isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. **Environmental Technology & Innovation** v. 7, p. 87-101, 2017.
- MORANDINI, T. L. C. **Condutividade hidráulica e compatibilidade em combinações de solo tropical e bentonita para uso em barreiras**. 171p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geotecnia. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 108 p. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.
- MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do solo**. 2 ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. Universidade Federal de Lavras. 729 p.
- MOHAMED, ABDEL-MOHSEN O.; PALEOLOGOS, E. K., RODRIGUES, V. G. S., SINGH, D. N. **Fundamentals of Geoenvironmental Engineering: Understanding Soil, Water, and Pollutant Interaction and Transport**. Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2018.
- MOREIRA F. R., MOREIRA J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Rev Panam Salud Publica**. v. 15(2), p. 119–29, 2004.
- MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. **Química dos Solos Ácidos**. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo Parte II – Aplicações. Viçosa: SBCS, 2016.
- MUNIZ, D. H. F., OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006
- MURRAY, H. H. **Applied Clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays**. Amsterdam: Elsevier 2007. 180p.
- MUSSO, M. **Transportes de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento Membrana**. 60p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2008.
- MUSSO, M.; PEJON, O. J. **Materiais para barreiras de fundo de aterros sanitários do interior do estado de São Paulo**. In: 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA E AMBIENTAL. Anais. ABGE. Porto de Galinhas. v.1. p.1-13. 2008.
- NASCENTES, R. D. S. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 2006.

- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F. Correlação entre Características de Latossolos e Parâmetros de equações de Adsorção de Cobre e Zinco. **Revista Brasileira de ciência do Solo**, v. 28, p. 965-971, 2004.
- NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos: Ensaio em laboratório**. São Carlos, EESC/USP, 1995. 248p.
- NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, WAIN-SUN. **Adsorption technology for air and water pollution control**. Chelsea, Mich: Lewis Publisher, 1992. 347p
- OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.
- O'KANE, M.; WELS, C. **Mine waste cover system design – Linking predicted performance to groundwater and surface water impacts**. Proceedings of 6th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 14–17 July, Cairns, QLD, Australia. 17p.2003
- PAOLIELLO, M.M.; DE CAPITANI, E.M. Environmental contamination and human exposure to lead in Brazil. **Rev Environ Contam Toxicol**. v. 184, p. 59-96, 2005.
- PARAGUASSÚ, A. B.; BOFF, F. E.; ZUQUETTE, L. V. Estudos laboratoriais de solos lateríticos visando aplicação em *liners*. **Revista da Sociedade Portuguesa de Geotecnia**. v.94. p.37-55, 2002.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 5ª edição. Cengage Learning. 2001.
- PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F., MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, 23(4), 2000.
- PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 134p. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
- PIERANGELI, M. A. P. GUILHERME, L. R. G. CURI, N. SILVA, M. L. N., OLIVEIRA, L. R. E LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n.2, p269-277, 2001.
- PINTO, C. S. **Curso básico de Mecânica dos Solos em 16 aulas**. 2ª edição. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 355 p.
- PREFEITURA DA ESTÂNCIA TURÍSTICA DE ELDORADO. **O Vale do Ribeira**. Disponível em: <http://www.eldorado.sp.gov.br/amazonia_vale.asp>. Acesso em: 15 de dezembro de 2017.

- QIN, F. WEN B. SHAN, X. XIE, Y. LIU, T. ZHANG, S. KHAN, S. U. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. **Environmental Pollution** v.144, p. 669-680, 2006.
- QIAN, X.; KOERNER, R. M.; GRAY, D. H. **Geotechnical Aspects of Landfills Design and Construction**. New Jersey: Prentice hall, 2002. 717p.
- RAIMONDI, I. M. **Estudo e caracterização geológica e geotécnica de rejeitos de mineração – Adrianópolis (PR)**. 193p. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas: IAC, 2001.
- RASMUSSEN, G. FREMMERSVIK, G. OLSEN R. A. Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier – a column study. **Journal of Hazardous materials** B93 p.285-306, 2002.
- RIEUERTS, JOHN S. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. **Chemical Speciation & Bioavailability**, 19:2, p. 75-85, 2007.
- RINGQVIST, L. HOLMGREN, A. OBORN, I. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. **Water Research**. v.36 p. 2394-2404, 2002.
- RIZZO, R. P. E LOLLO, J. A. Capacidade de retenção de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Eng. Sanit. Ambient.** v.11, n.3, p. 250-259, 2006.
- ROCHA, W. S. D.; ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B.; CASAGRANDE, J. C.; TORNISIELLO, V. L. Influência do pH na sorção de Imazaquin em um latossolo vermelho acriférico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n.3, p. 649-655, 2000.
- RODRIGUES, V. G. S. **Disposição de resíduos de mineração e contaminação por metais potencialmente tóxicos**. 81p. Texto sistematizado. Livre Docência. Departamento de Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2018.
- RODRIGUEZ, J. R. **Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes – Vale do Ribeira (SP)**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2013.
- ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W.I.; BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. London. 1995.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S.; UNGER, K. K. **Recommendations for the characterization of Porous Solids. Technical report**.

- International Union of Pure and Applied Chemistry. IUPAC. Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- RÚBIO, C. L.; ARAUJO, C. R.; BUOSI, D.; RUBIO, G. B. G.; ALONZO, H. G. A.; ILANES, J. F.; AMBROSECCHIA, M. C.; GIANOTO, N.; BUENO, P. C. **Avaliação de Risco à Saúde humana por exposição aos resíduos da Plumbum no município de Adrinópolis – PR**. SESA. Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Governo do Paraná. Curitiba, 2008.
- SAAD, A. R.; ETCHEBEHERE, M. L. C.; PRESSINOTTI, P. C.; SILVA, R. B.; CAMPANHA, V. A. Potencialidade mineral do estado de São Paulo. **Revista Universidade de Guarulhos, Série Geociências**, v.1, p. 5-17, 1996.
- SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. S. **Solos** In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (ed). **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. P.87-99.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1. 408p.
- SECRETARIA DE ESTADO DE SANEAMENTO E RECURSOS HÍDRICOS – SSRH. **Plano Regional Integrado de Saneamento Básico. UGRHI 9**. Programa Estadual de Apoio Técnico à Elaboração de Planos Municipais de Saneamento. 262p. 2015.
- SILVA, D. P. **Influência da contaminação por cloreto de cobre na resistência ao cisalhamento de solos utilizados em liners**. 136p. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.
- 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.
- SILVA, M. L. N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. G. S. M.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, M. N. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 31, p. 663-671, 1996.
- SKEMPTON A. W. **The colloidal activity of clays**. In: Proceedings of the third international conference on soil mechanics and foundation engineering. Zurich, Switzerland, ICOSOMEF, pp 57-61. 1953.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. In: RIBEIRO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; FILHO, M. R. R.; CANTALICE, J. R. B. **Tópicos em ciência do solo**. Volume 1 – 2000. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, 324-330, 2001.

- SOLLINS, Phillip et al. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, V. 74, n. 1-2, p. 65-105, 1996.
- SOUZA, R. F. C. **Migração de poluentes inorgânicos em liners compostos**. 100p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.
- SOUZA, R. S.; CHAVES, L. H. G.; FERNANDES, J. D. Adsorção de zinco e sua relação com características de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, vol.1, num. único, p. 1-6, 2006.
- SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. London: Academic Press, 1995.
- SPOSITO, G. **The surfasse chemistry of soils**. Oxford: University Press, 1984.
- SPOSITO, G. **The surface chemistry of natural particles**. Oxford: University Press, 2004.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. New York: John Wiley and Sons. 1982. 496p.
- STUMM, W. MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3ª edição. New York: John Wiley & Sons. 1996.
- TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. **Thermal analysis techniques**. In: Klute, A. Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods. Second Edition. American Society of Agronomy. p.151-183. 1986.
- TAN, K. H. **Soil sampling, preparation, and analysis**. Marcel Dekker, Inc. New York. 1996.
- TAN, K. H. **Humic matter in soil and the environment: principles and controversies**. 386p. 2003.
- TEIXEIRA, R. S.; PINESE, J. P. P. Potencial de utilização de estrato superior do solo laterítico da cidade de Londrina, estado do Paraná, como material e apoio de aterros sanitários. **Acta Sci. Technol.** Maringá. v.28. (1). p.85-92, 2006.
- THEODOROVICZ, Antonio; THEODOROVICZ, Ângela Maria de Godoy. **Atlas Geoambiental: Subsídios ao Planejamento Territorial e a Gestão Ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape**. 2 ed. Revisada. São Paulo: CPRM, 2007. 101p.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR. **Mapas do Vale do Ribeira**. Programa Vale do Ribeira. Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://www.valedoribeira.ufpr.br/mapas.htm>>. Acesso em: 10 de novembro de 2017.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Requirements for Hazardous Waste Landfill Design, Construction, and Closure**. Seminar Publication. EPA/625/4-89/022. 1989.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. **Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. *Technical resource document*. EPA Cincinnati, EUA. 1992.
- VAN RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v.32, n.18, 337-347p., 1973
- VEGA, B. J. J. **Cinética de adsorção de Pb e Cd em solo argiloso laterítico**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica. São Paulo, 2016.
- VILAR, O. M.; BUENO, B. S. **Mecânica dos Solos**. Volume II. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2004.
- VILLIBOR, D. F.; NOGAMI, J. S.; CINCERRE, J. R.; SERRA, P. R. M.; NETO, A. Z. **Pavimentos de Baixo Custo para Vias Urbanas**. 2ª ed., 196p. São Paulo: Arte e Ciência Editora, 2009.
- WALCZAC, R.; ROVDAN, E.; WITKOWSKA-WALCZAC, B. Water retention characteristics of peat and sand mixtures. **International Agrophysics**, v. 16, p. 161-165. 2002.
- WORLD ENERGY COUNCIL. **World Energy Resources: Peat**. WEC, 2013. 24 p.
- WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. **X-Ray diffraction techniques**. In: Klute, A. Methods of soil analysis – Physical and mineralogical methods. Second Edition. American Society of Agronomy. p.331-361. 1986.
- YONG, R. N. **Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutants Fate, and Mitigation**. Boca Raton: CRC Press. 2001.
- YOUNG, R. N. MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, 1992. 327p.
- ZHANG, M. Adsorption study of Pb(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. **Chemical Engineering Journal** v. 172 p. 361-368, 2011.
- ZHI-RONG, L.; Li-MIN, Z.; PENG, W.; KAI, Z.; CHUAN-XI, W.; HUI-HUA, L. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. **J.China Univ Mining & Technol**. v. 18, p. 255-260, 2008.
- ZIBORDI, MARIANA STELLA. **Análise Multivariada para gestão socioeconômica e ambiental da Agropecuária na Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.
- ZUQUETTE, L. V.; PEJON, O. J.; PARAGUASSÚ, A. B.; RODRIGUES, J. E.; VILAR, O. M. **O comportamento dos materiais inconsolidados residuais da Formação**

Botucatu frente as soluções enriquecidas em Na^+ , K^+ e Cu^{2+} . In: III SIMPÓSIO SOBRE BARRAGENS DE REJEITOS E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS. Anais. Ouro Preto. ABGE-ABMS-CBGB. v.2. p.365-377. 1995.

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

ZUQUETTE, L. V.; FAGUNDES, J. R. T. Sorption behavior of Sandy residual unconsolidated materials from the sandstones of the Botucatu Formation, the main aquifer of Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v.62, p. 831-841, 2011.