AVALIAÇÃO DA LAVAGEM DE UM SOLO CONTAMINADO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS

Rogério Góis Marão

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL

Aprovada por:

_____

Prof. Cláudio Fernando Mahler, D.Sc.

_____

Prof. Luis Gonzaga Santos Sobral, D.Sc.

_____

Profª. Maria Cláudia Barbosa, D.Sc.

_____

Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2006

MARÃO, ROGÉRIO GÓIS

Avaliação da lavagem de um solo contaminado na recuperação de metais pesados [Rio de Janeiro] 2006

X, 76 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Civil, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Remediação de solos
2. Metais pesados
3. Lavagem, extração

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta tese a meu pai (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.

A toda a minha família, especialmente à minha mãe, Eliane, e aos meus irmãos, Alessandro e Flávio, pelo apoio que recebo em todos os momentos.

Aos meus amigos, especialmente a Daniel, Renatinha, Juliana, Gabriel, Cristina, Calixto, Viviane, Fabrício, Patrícia, Eliane, Robertinha, Lianah e Lelete pelos momentos de descontração.

Aos amigos Carla e Carlos Favoreto pelo incentivo e apoio, sem o qual este trabalho não seria possível.

Aos professores, Cláudio Mahler e Luis Sobral pela orientação e amizade ao longo deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Geotecnia, pela paciência e ajuda durante a execução dos ensaios. O meu obrigado a Maria da Glória, Luis Carlos, Helcio, Luizão e Sérgio.

Ao CETEM, por permitir realizar os ensaios em seus laboratórios, especialmente ao Júnior pela ajuda durante a execução dos ensaios.

Aos professores e alunos da COPPE, pela amizade que foi construída durante todos estes anos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

# AVALIAÇÃO DA LAVAGEM DE UM SOLO CONTAMINADO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS

Rogério Góis Marão

Setembro/2006

Orientadores: Cláudio Fernando Mahler

Luis Gonzaga Santos Sobral

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa tem como objetivo a avaliação da extração de zinco por solubilização no processo de remediação por lavagem, utilizando material contaminado da pilha de rejeitos abandonados de um indústria de beneficiamento de zinco. Tentou-se mostrar como a variação do pH pode interferir na eficiência do processo de extração. Ensaios de coluna foram realizados para representar o fluxo dos contaminantes no solo, numa eventual solução de remediação *in situ*. Também foram realizados ensaios de batelada, para verificar o comportamento do processo numa eventual solução *ex situ*. Os resultados obtidos evidenciaram a mobilidade do zinco, especialmente em pH 2, abrindo caminho para a remediação do rejeito com a técnica de lavagem.

Abstract of the Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M.Sc.)

SOIL WASHING EVALUATION ON HEAVY METAL RECOVERY

Rogério Góis Marão

September/2006

Advisors: Claudio Fernando Mahler

Luis Gonzaga Santos Sobral

Department: Civil Engineering

The purpose of this research is to assess zinc extraction by solubilisation in the wash remediation process. In this research contaminated material was used from a pile of abandoned refuse in a zinc processing plant. The idea was to show how the pH variation can interfere in the efficiency of the extraction process. Column tests were carried out in an attempt to represent the contaminant flux in the soil, in a possible remediation solution *in situ*. Batch tests were also realized to observe the behaviour of the process in any *ex situ* solution. The results showed zinc mobility, especially in pH2, offering another way to remediate refuse using the washing technique.

# INDICE

**CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO ..... 1**

1.1. GENERALIDADES ..... 1
1.2. RELEVÂNCIA DA PESQUISA ..... 2
1.3. OBJETIVOS ..... 3
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO ..... 3

**CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 4**

2.1. ORIGEM DO PROBLEMA ..... 4
2.2. SOLO ..... 6
2.2.1. Aspectos Gerais ..... 6
2.2.2. Mineralogia ..... 6
2.2.3. Dupla camada difusa ..... 9
2.3. METAIS PESADOS ..... 11
2.3.1. Zinco ..... 12
2.4. REAÇÕES QUE CONTROLAM A SOLUBILIDADE DOS METAIS PESADOS NO SOLO ..... 14
2.4.1. Adsorção ..... 15
2.4.2. Complexação orgânica ..... 20
2.4.3. Precipitação/ Dissolução ..... 21
2.5. CORRELAÇÕES ENTRE ATRIBUTOS DO SOLO E DA SOLUÇÃO E RETENÇÃO DE METAIS PESADOS ..... 22
2.5.1. Atributos do solo ..... 22
2.5.2. Atributos da água intersticial do solo ..... 23
2.6. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS ..... 24
2.6.1. Introdução ..... 24
2.6.2. Definição de Área Contaminada ..... 24
2.6.3. Investigação e Avaliação de Risco das Áreas Contaminadas ..... 25
2.6.4. Definição de Recuperação e Remediação de Áreas Contaminadas ..... 26
2.6.5. Critérios de limpeza ..... 28
2.6.6. Principais técnicas de remediação de áreas contaminadas ..... 29
2.7. LAVAGEM DE SOLO ..... 32
2.7.1. Justificativa do método utilizado ..... 32

**CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO ..... 35**

3.1. INTRODUÇÃO ..... 35
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS ..... 35
3.3. CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA ..... 36
3.3.1. Análise Granulométrica ..... 36
3.3.2. Limites de Atterberg ..... 37
3.3.3. Densidade real dos grãos ..... 37
3.4. ANÁLISE MINERALÓGICA ..... 37
3.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X ..... 38
3.6. ENSAIO DE COLUNA ..... 39
3.6.1. Descrição do Equipamento ..... 39
3.6.2. Moldagem do corpo de prova ..... 41
3.6.3. Procedimento de ensaio ..... 43
3.7. ENSAIO DE BATELADA ..... 45
3.7.1. Descrição do Equipamento ..... 45
3.7.2. Procedimento de ensaio ..... 46

**CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 47**

4.1. ENSAIOS DE COLUNA ..... 47
4.1.1. Ensaio com água destilada como solução percolante - pH 6 ..... 48
4.1.2. Ensaio com solução percolante $H_2SO_4$ $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ - pH 4 ..... 49
4.1.3. Ensaio com solução percolante $H_2SO_4$ $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ - pH 2 ..... 50
4.1.4. Avaliação da mobilidade do Zn nas diversas soluções de lixiviação ..... 51
4.2. ENSAIOS DE BATELADA ..... 52
4.2.1. Ensaio com água destilada - pH 6 ..... 53
4.2.2. Ensaio com solução de $H_2SO_4$ $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ - pH 4 ..... 53
4.2.3. Ensaio com solução de $H_2SO_4$ $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ - pH 2 ..... 54
4.2.4. Avaliação da mobilidade do Zn nas diversas soluções de lixiviação ..... 55
4.3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ..... 56
4.3.1. Ensaios de coluna ..... 57
4.3.2. Ensaios de Batelada ..... 57
4.3.3. Comparação dos resultados Coluna x Batelada ..... 57

**CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISA ..... 59**

5.1. CONCLUSÕES ..... 59
5.2. SUGESTÕES PARA PESQUISA ..... 60

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 61**

**ANEXOS ..... 70**

# LISTA DE FIGURAS

## CAPÍTULO 2

Figura 2.1 - Estrutura dos octaedros de alumínio (MITCHELL, 1993) ..... 7
Figura 2.2 - Estrutura dos tetraedros de sílica (MITCHELL, 1993) ..... 7
Figura 2.3 - Estrutura de uma camada de caulinita; (a) atômica; (b) simbólica (PINTO, 2002) ..... 8
Figura 2.4 - Estrutura simbólica de minerais com camadas 2:1; (a) esmectita com duas camadas de moléculas de água; (b) ilita (PINTO, 2002) ..... 8

## CAPÍTULO 3

Figura 3.1 - Resultado da análise granulométrica ..... 36
Figura 3.2 - Resultados da difração de raios X ..... 38
Figura 3.3 – Descrição do equipamento: (a) colarinho superior de alumínio; (b) pistão superior de alumínio; (c) colarinho inferior de alumínio; (d) pistão inferior de alumínio; (e) anel de acrílico de diâmetro interno de 5 cm e altura de 2,5 cm; (f) membrana geotêxtil; (g) membrana de PVC; (h) base ranhurada do equipamento; (i) tampa do equipamento com tubulação de saída do percolado; (j) acessórios para montagem ..... 40
Figura 3.4 - Detalhe do dreno de ar da tubulação de alimentação ..... 41
Figura 3.5 - Seqüência de montagem do CP: (1) Montagem do anel no colarinho e pistão de metal; (2) pesagem do solo no sistema de compactação estática; (3) Compactação do corpo de prova; (4) Montagem do corpo de prova no permeâmetro ..... 42
Figura 3.6 - Desenho esquemático de montagem do ensaio ..... 43
Figura 3.7 - Visão geral do ensaio ..... 44
Figura 3.8 - Mesa agitadora com as amostras ..... 46

## CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Lixiviação do Zn com água destilada ..... 48
Figura 4.2 - Lixiviação do Zn com solução pH 4 ..... 49
Figura 4.3 - Lixiviação do Zn com solução pH 2 ..... 50
Figura 4.4 - Mobilidade do Zn com as soluções estudadas. ..... 51
Figura 4.5 - Variação do pH com as soluções de lixiviação ..... 52
Figura 4.6 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 6. ..... 53
Figura 4.7 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 4. ..... 53
Figura 4.8 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 2. ..... 54
Figura 4.9 - Mobilidade do Zn com as soluções estudadas. ..... 55

# LISTA DE TABELAS

## CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Status das ações de remediação por tecnologia do programa Superfund 1982-2002 (adaptado de EPA, 2004)..... 33
Tabela 2.2 - Investigação de lavagem do solo para metais pesados (adaptado de ABUMAIZAR e SCHMIDT, 1999). ..... 34

## CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - Resultado dos Limites de Atterberg..... 37
Tabela 3.2 - Resultados da fluorescência de raios X..... 39

## CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Resultados da umidade nas amostras utilizadas nos ensaios..... 47
Tabela 4.2 - Resultados do volume de vazios nas amostras utilizadas nos ensaios ..... 47
Tabela 4.3 - Resultados da lixiviação com água destilada ..... 48
Tabela 4.4 - Balanço de massa para o ensaio de lixiviação com solução pH 6. ..... 49
Tabela 4.5 - Resultado da Lixiviação com solução pH 4 ..... 49
Tabela 4.6 - Resultado da Lixiviação com solução pH 2 ..... 50
Tabela 4.7 - Balanço de massa para o ensaio de lixiviação com solução pH 2..... 51
Tabela 4.8 - Resultado do ensaio de batelada ..... 52
Tabela 4.9 - Resultado da medição do pH nos ensaios de batelada ..... 52

# CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1. GENERALIDADES

A contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas últimas décadas em países industrializados.

O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como combustíveis de origem fóssil e mineral, associado ao crescimento da população nas últimas décadas e ao desenvolvimento agrícola e industrial, têm originado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos, como os metais pesados.

O conceito de proteção dos solos foi o último a ser abordado nas políticas ambientais dos países industrializados, bem após os problemas ambientais decorrentes da poluição das águas e da atmosfera ter sido tratado.

O reconhecimento da importância da preservação dos solos representa o primeiro passo na criação de políticas de preservação do solo e das águas subterrâneas, evitando-se a criação de novas áreas contaminadas.

O conceito de áreas contaminadas, como sendo um local cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas, é relativamente recente na política ambiental dos países desenvolvidos, o mesmo ocorrendo no Brasil (CETESB, 2001a).

No Brasil, ainda não existe uma legislação específica para as questões que envolvam áreas contaminadas. No entanto, a legislação ambiental existente oferece uma certa base referindo-se indiretamente a diferentes aspectos do problema de áreas contaminadas, tais como, os itens que abordam a preservação ou a recuperação da qualidade ambiental, os instrumentos legais como as políticas nacional ou estadual de meio ambiente e diretrizes e normas para o controle da poluição.

As soluções para a remediação de áreas contaminadas, principalmente por parte dos órgãos ambientais competentes, devem contemplar um conjunto de medidas técnicas e de engenharia com o objetivo de minimizar os riscos à população e ao meio ambiente.

## 1.2. RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Nas últimas décadas, o desenvolvimento e a rápida industrialização trouxeram graves problemas ambientais. Os resíduos industriais contendo metais pesados despejados desordenadamente constituem-se num grande risco à saúde e ao meio ambiente. A falta de planejamento adequado para as ações de remediação gera várias consequências ecológicas, sociais e econômicas, muitas vezes irreversíveis.

O solo é um sistema complexo, onde está presente uma série de íons que competem, com diferentes intensidades, por superfícies adsorventes. Os elementos contaminantes podem se acumular na fase sólida por diversas formas, com níveis de afinidade distintos, que estabelecem maior ou menor reversibilidade de suas reações. Reações de troca iônica, de adsorção específica, de complexação com a matéria orgânica, precipitação/dissolução e de óxi-redução determinam a quantidade do elemento que estará disponível aos sistemas biológicos na solução intersticial do solo.

Isso justifica o estudo detalhado desses mecanismos principalmente em solos tropicais, cujas características químicas, físicas e mineralógicas diferem daquelas encontradas em solos de clima temperado.

O zinco pode ser reciclado indefinidamente sem perda de suas propriedades físicas e químicas, sendo por isso crescente a quantidade do zinco recuperado mundialmente, incluindo aquele proveniente do seu próprio processo industrial. O zinco secundário ou reciclado é responsável atualmente por até 10% do suprimento mundial de zinco.

Desta forma, pretende-se atenuar os custos da remediação com a reintrodução do zinco, ou de outros metais, na cadeia produtiva.

## 1.3. OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral o estudo da extração de zinco do rejeito de uma indústria de beneficiamento, utilizando-se ensaios de lixiviação para avaliar o potencial de solubilização do metal como parte de um processo de remediação.

Como objetivos específicos pode-se destacar:

1. Caracterização química, física e mineralógica do rejeito, conhecendo seus componentes minerais, sua composição elementar ponderal e suas propriedades intrínsecas principais;
2. Determinação do potencial de descontaminação do rejeito através de ensaios de lixiviação em coluna e batelada, utilizando-se soluções de lixiviação com diferentes pH.
3. Avaliação técnica das formulações propostas com vistas a determinar a eficiência de remoção de cada agente de lixiviação

## 1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

O capítulo 1 apresenta a introdução, a relevância da pesquisa e os objetivos deste trabalho. No capítulo 2 são apresentadas as bases teóricas necessárias para o entendimento geral dos mecanismos de transporte de contaminantes em meios porosos bem como os processos de interação entre o solo e o contaminante. No capítulo 3 são detalhados os materiais e métodos utilizados para a realização dos ensaios. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões. O capítulo 5 apresenta os comentários finais, as conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

# CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. ORIGEM DO PROBLEMA

Como dito anteriormente, este trabalho pretende avaliar o potencial de solubilização e extração de metais pesados dos rejeitos de uma indústria de beneficiamento de zinco, abandonados no pátio da empresa.

Os rejeitos abandonados são constituídos por uma gigantesca pilha de resíduos sólidos, de coloração avermelhada, contendo a escória proveniente do processamento do minério de willemita e calamita, composta por sulfato de cálcio, óxido de ferro, sílica, sulfatos de zinco e magnésio, cádmio, chumbo, arsênio, cobre, níquel e cobalto. O alto grau de contaminação desses rejeitos resulta da baixa eficiência do processo industrial da empresa. Além disso, a pilha de rejeitos sólidos encontra-se circundada por uma imensa lagoa de contenção de resíduos líquidos, contendo metais pesados em suspensão sob a forma de sais.

A empresa recebia para transformação metalúrgica e obtenção do zinco metálico, o concentrado de zinco oxidado proveniente da mina, localizada no noroeste de Minas Gerais, onde concentra-se mais de 80% das ocorrências conhecidas no Brasil. Os depósitos são de mineral oxidado, willemita e calamita, com teores de zinco variando entre 16% e 39% .

Após a lavra, o minério de zinco é beneficiado através de britagem e moagem, passando posteriormente pelo processo de flotação para separação do zinco dos outros minerais com valor econômico, como minerais de cobre, chumbo e de prata.

Existem dois processos básicos de produção de zinco primário: o processo pirometalúrgico, responsável por cerca de 20% da produção mundial de zinco e o processo hidrometalúrgico, o mais utilizado no mundo.

O processo hidrometalúrgico utilizado consiste em obter uma solução de sulfato de zinco, tão pura quanto possível, e em precipitar o zinco metálico da solução, através de eletrólise. Deste modo o processo compreende os seguintes estágios:

1. Ustulação[1] do concentrado sulfetado a fim de transformar o sulfeto em óxido, que é solúvel em ácido. Este estágio é dispensado no caso de concentrado oxidado.
2. Lixiviação do material oxidado obtido com ácido sulfúrico obtendo-se solução de sulfato de zinco.
3. Purificação da solução de sulfato de zinco, sendo o método mais utilizado o da adição de pó de zinco para precipitação de impurezas como cobre, cádmio, cobalto e níquel.
4. Eletrólise da solução de sulfato de zinco com regeneração do ácido, que é reutilizado na lixiviação. Obtém-se cátodo de zinco com 99,99% de pureza.
5. Refusão dos cátodos para produção do zinco nas formas usuais de lingotes ou placas.

[1] Procedimento em que se aquece um composto numa corrente de ar ou de oxigênio, com o objetivo de decompô-lo oxidando alguns dos seus elementos (particularmente o enxofre nos sulfetos minerais).

## 2.2. SOLO

### 2.2.1. Aspectos Gerais

Todos os solos se originam da decomposição provocada por agentes físicos e químicos das rochas que constiuíam inicialmente a crosta terrestre. O conjunto dos processos de intemperismo leva à formação dos solos, que são a mistura de pequenas partículas que se diferenciam pelo tamanho e pela composição química (PINTO, 2002).

Na condição natural, o solo encontra-se em equilíbrio físico-químico com as frações líquida e gasosa. A presença de substâncias químicas estranhas ao ambiente natural induz um desequilíbrio físico-químico que, por sua vez, induzirá uma série de transformações no interior da massa de solo, até que seja atingida uma nova condição de equilíbrio.

### 2.2.2. Mineralogia

A mineralogia é o primeiro fator que controla a forma, tamanho dos grãos e as propriedades físicas e químicas do solo, uma vez que as partículas do solo são resultantes da decomposição da rocha matriz. Tais partículas são compostas em sua maioria por minerais cristalinos, que podem ser divididos em primários e secundários (por exemplo, os argilominerais).

Solos granulares são compostos por partículas suficientemente grandes para que as forças intergranulares, que não as forças de gravidade ou aplicadas externamente, tornem-se irrelevantes. As propriedades de engenharia não são significativamente influenciadas pelos constituintes minerais, ainda que estes controlem as características de atrito entre os grãos. À medida que decresce o tamanho das partículas do solo, o efeito das forças intermoleculares torna-se cada vez maior, porque as forças de gravidade tornam-se menos significativas. O comportamento do solo passa a ser controlado pela composição mineralógica, características físico-químicas do ambiente e composição química da solução intersticial, entre outras.

A maioria dos minerais não argílicos pode ser tratada como relativamente inerte, com interações de natureza física predominantes. As exceções mais importantes são os carbonatos minerais, os sulfatos minerais, que apresentam solubilidades significativas dependendo do pH da água intersticial e os sulfetos, que apresentam oxidação quando expostos à atmosfera.

Os argilominerais se apresentam em partículas de pequenas dimensões, chegando a ter muitas vezes dimensões coloidais. A mineralogia das argilas é de particular importância para os problemas de contaminação de solo. Por suas características físico-químicas, os argilominerais interagem com os contaminantes, interferindo de forma significativa no seu transporte, retenção e transformação.

Os argilominerais pertencem ao grupo dos filossilicatos, que se caracterizam por uma estrutura cristalina lamelar, resultante da combinação de blocos ou unidades cristalinas compostas essencialmente por sílica e alumina. A este grupo pertencem também os feldspatos e as micas.

Na composição química dos argilominerais existem dois tipos básicos de estrutura cristalográfica: os octaedros de alumínio ou magnésio (Figura 2.1) e o tetraedro de silício (Figura 2.2).

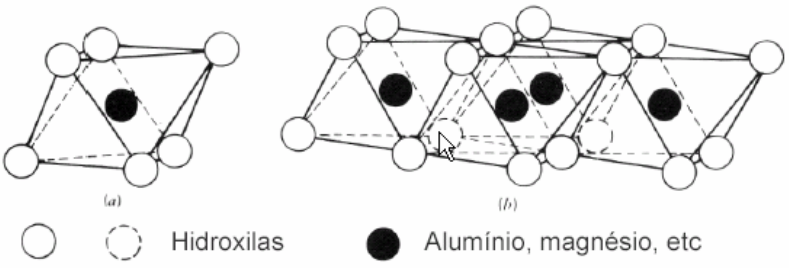



Figura 2.1 - Estrutura dos octaedros de alumínio (MITCHELL, 1993).

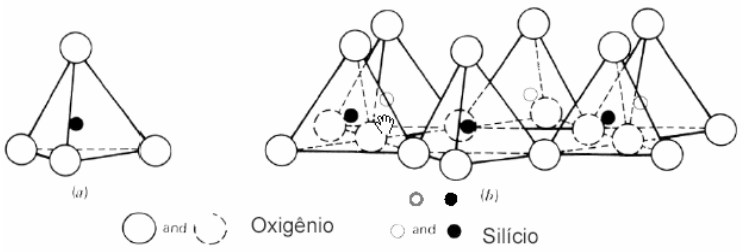



Figura 2.2 - Estrutura dos tetraedros de sílica (MITCHELL, 1993).

Alguns argilominerais são formados por uma camada tetraédrica e uma octaédrica (estruturas 1:1), e podemos citar como exemplo a caulinita (Figura 2.3).

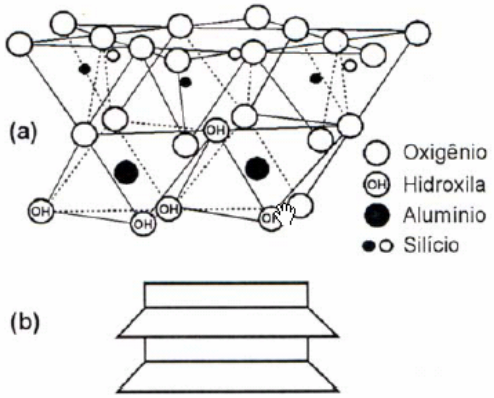



Figura 2.3 - Estrutura de uma camada de caulinita; (a) atômica; (b) simbólica (PINTO, 2002).

Já nos minerais de estrutura denominada 2:1 a unidade octaédrica é encontrada entre duas unidades tetraédricas. Como exemplo destes minerais pode citar as ilitas, e as esmectitas (Figura 2.4).

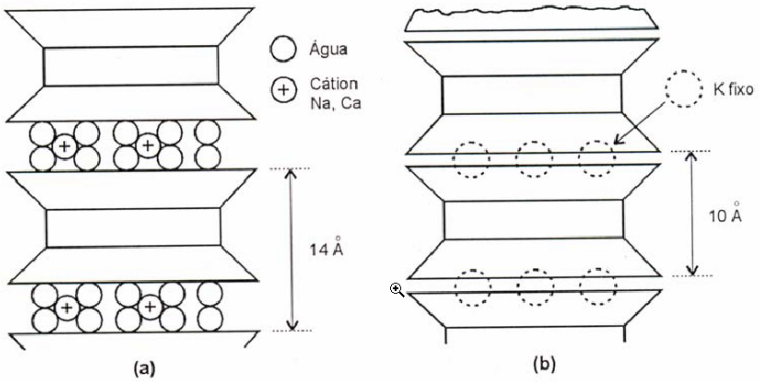



Figura 2.4 - Estrutura simbólica de minerais com camadas 2:1; (a) esmectita com duas camadas de moléculas de água; (b) ilita (PINTO, 2002).

*SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS*

Uma particularidade dos argilominerais reside na ocorrência do fenômeno da substituição isomórfica, que pode ocorrer durante a formação original ou em transformações posteriores do solo.

Este fenômeno consiste na substituição parcial dos cátions originais das unidades cristalinas por outros que não aqueles da estrutura ideal e, apesar dos cátions introduzidos terem tamanho e valência diferentes dos que foram substituídos, estes não alteram a estrutura cristalográfica.

Os tamanhos diferentes geram distorções estruturais, e as valências diferentes geram desequilíbrio de cargas elétricas. De modo geral as substituições tornam a partícula carregada negativamente.

Para compensar esta deficiência de cargas, outros cátions são adsorvidos nos espaços interlamelares ou nas superfícies das partículas. Como as forças de interação eletrostática constituem ligações fracas, estes cátions são facilmente substituíveis, sendo por esta razão denominados de "cátions trocáveis", e o mecanismo designado por "troca catiônica".

Este comportamento torna os argilominerais particularmente interessantes, pois contaminantes iônicos, como os metais pesados, podem ser adsorvidos pelas partículas de argila, liberando em seu lugar íons como $Na^{+}$, $K^{+}$, $Ca^{2+}$ e $Mg^{2+}$.

### 2.2.3. Dupla camada difusa

Devido principalmente às substituições isomórficas as partículas de argila possuem normalmente carga de superfície negativa. Para neutralizar tais cargas, os cátions livres no solo, são atraídos para a superfície das partículas. Tal atração cria uma dupla camada formada pelas cargas negativas da partícula e os cátions presentes em solução e atraídos pelas partículas. Esta dupla camada é denominada de dupla camada difusa.

A teoria de GOUY (1910) criada para descrever o comportamento de substâncias coloidais, modificada por CHAPMAN (1913), tem sido aplicada para descrever o comportamento das duplas camadas e das argilas. Tem-se observado na prática que esta teoria consegue explicar conceitualmente a maioria das respostas do solo às variações impostas pela própria natureza ou pela ação humana.

Outra característica importante quando se fala de dupla camada difusa é o valor do plano potencial de cisalhamento (potencial zeta - $\zeta$), que representa a diferença de potencial entre a superfície da partícula e o potencial do fluido.

Os cátions pertencentes à dupla camada difusa possuem ligações iônicas com a superfície da partícula, sendo fracamente ligados à mesma. Deste modo estes cátions podem ser substituídos por outros cátions presentes na solução intersticial.

A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser definida como a quantidade total de cátions trocáveis que um solo pode adsorver.

Existem duas fontes principais de geração de cargas negativas dentro da estrutura cristalográfica das argilas. Uma fonte é originada pela dissociação iônica dos grupos $OH^-$ e $O^{2-}$ dos extremos e da superfície externa dos cristais (dependente do pH) e a outra pelas substituições isomórficas, sendo estas consideradas permanentes (independente do pH) (VIEIRA, 1988).

Os solos tropicais possuem uma mineralogia diferente dos solos considerados não tropicais, o que influencia diretamente no tipo de carga superficial das partículas. Estes dois tipos de solos possuem comportamentos eletroquímicos diferentes, sendo os solos tropicais formados, em sua maioria, por minerais de carga superficial variável e os não tropicais por minerais de carga superficial constante.

## 2.3. METAIS PESADOS

O solo é naturalmente constituído por componentes minerais e orgânicos, portanto a presença de determinados metais é função do intemperismo e de outras fontes externas naturais como a erupção vulcânica. Como a composição química da água subterrânea é influenciada pelo solo (litologia) pelo qual ela atravessa, muitos dos constituintes inorgânicos podem ser encontrados naturalmente nas águas subterrâneas como o ferro, manganês, cromo e alumínio. Deste modo, é necessário saber quais são os parâmetros químicos de uma formação aqüífera que podem ser considerados naturais ou provenientes de fontes antrópicas (CETESB, 2001b).

Argilas possuem, relativamente, altas concentrações de muitos elementos devido a sua capacidade de absorver metais em forma de íons. Apesar de ocorrer naturalmente a presença de metais pesados em solos, muitos destes elementos podem aparecer devido a ações antropogênicas.

O termo "metais pesados" está associado ao conjunto de elementos químicos pertencentes aos grupos de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica elevada (maior que 5,0 g $cm^{-3}$) ou massa atômica maior que 20. Segundo ALLOWAY (1990), esse termo engloba um grupo de metais, semimetais e até não metais (selênio) que, normalmente, encontram-se associados à poluição, à contaminação e toxidade, e inclui também, alguns elementos essenciais aos seres vivos (Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Sr), e não essenciais (Cd, Pb, Hg, As, Ti, V).

Diversos fenômenos químicos e físicos são responsáveis pela mobilidade dos metais no solo. A mobilidade depende: do solo superficial presente (argila, silte, óxidos de Mn e Fe, matéria orgânica, tipo de solo, capacidade de troca catiônica, granulometria, permeabilidade); da concentração do metal; da concentração e tipos de íons competitivos e ligantes complexantes (orgânicos e inorgânicos); pH; Eh; entre outros. Na maioria dos casos a sorção dos metais é controlada pela fração argilosa e orgânica do solo, onde os metais são adsorvidos pela superfície dessas partículas. A matéria orgânica tem alta capacidade de troca catiônica retendo assim muitos íons metálicos, por isso os metais ficam geralmente retidos na

superfície do solo.

Dentre os processos químicos que mais afetam o comportamento e a disponibilidade de metais pesados no solo, a adsorção, ou o acúmulo de elementos químicos na interface solo-soluçao, destaca-se pela sua grande importância. O conhecimento desse mecanismo de retenção pode gerar subsídios para a avaliação das metodologias de remediação do solo.

A complexidade das reações envolvidas nesse processo deve-se aos diversos componentes do solo, que se comportam de diferentes formas e interagem entre si, bem como à natureza multielementar da solução do solo. Essa é a razão pela qual muitas vezes torna-se difícil prevermos a disponibilidade, a mobilidade e a retenção dos metais pesados no solo.

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.

### 2.3.1. Zinco

Elemento químico do grupo 12 da tabela periódica, juntamente com o Cd e o Hg. Séculos antes de o Zn ser reconhecido como um elemento químico, minérios de Zn eram usados na confecção de latão. O Zn metálico já foi produzido no século XIII a.C., na Índia, pela redução da hemimorfita ou calamina [$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$] com substâncias orgânicas. O metal foi redescoberto na Europa em 1746, quando se mostrou que ele podia ser obtido pela redução da hemimorfita com carvão (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

A toxidade dos metais zinco e, principalmente, cádmio deve-se à sua capacidade de se combinarem com macromoléculas difusoras presentes nas membranas celulares, o que ocasiona os fenômenos de bioacumulação e de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (TAVARES & CARVALHO, 1992). O zinco, embora seja essencial aos seres humanos, animais e vegetais superiores, quando em concentrações excessivas, torna-se nocivo aos organismos. Entre os distúrbios ocasionados por seu excesso, podem-se citar a redução de cobre, dor muscular, anorexia, sangramento intestinal e anomalias cerebrais.

A gravidade da poluição pelo zinco é acentuada pela possibilidade de sua associação com o cádmio, que não possui função biológica conhecida, mas é altamente tóxico às plantas e aos animais (ALLOWAY, 1993).

A maior preocupação sobre concentrações excessivas de Zn nos solos relaciona-se à absorção do metal pelas plantas e conseqüentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao homem. As principais fontes poluentes de Zn nos solos são atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgotos, resíduos e subprodutos de processos industriais e o emprego de agroquímicos tais como fertilizantes. A queima de carvão e de combustíveis fósseis é a principal fonte de poluição atmosférica pelo Zn (KIEKENS, 1990).

A adsorção de zinco pelos solos e seus constituintes tem sido extensivamente estudada. Argilas e matéria orgânica podem adsorver zinco fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção ocorrem: um, em condições ácidas, relacionadas a sítios de troca catiônica e outro, em condições alcalinas, que é considerado quimiossorção, sendo esta altamente afetada pelos ligantes orgânicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000).

O zinco não mostra valência variável, ou seja, apresenta apenas o estado de oxidação II (LEE, 1991). Assim, como o Cd e o Hg, o Zn tem grande afinidade por ligantes contendo enxofre (GREENWOOD & EARNSHAW, 1989).

Nos últimos anos, a concentração de zinco em muitos solos tem aumentado gradualmente, particularmente em países industrializados, como uma conseqüência das atividades humanas.

O teor de zinco presente em solos depende diretamente da concentração do metal na rocha de origem. Porém, depende ainda de fatores, como pH e conteúdo de matéria orgânica. Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2000), a faixa comum nos solos corresponde a 10–300 mg Zn $kg^{-1}$, sendo o valor médio 50 mg Zn $kg^{-1}$.

O zinco é prontamente adsorvido pelos argilominerais, carbonatos ou óxidos de hidróxidos. Como todos os metais na forma catiônica, o zinco é adsorvido com o aumento do pH (USEPA, 1992b).

O pH tem forte influência na adsorção do Zn, visto que, junto com o potencial redox,

determina o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolisadas dos metais (LINDSAY, 1979). ALLOWAY (1990), calculando a atividade das diferentes espécies de $Zn^{+2}$ em função do pH, observou que em pH abaixo de 8, o $Zn^{+2}$ é a espécie predominante, enquanto que em valores acima desse pH prevalece o $ZnOH^{+}$. Em solução com valores de pH >9, a espécie neutra $Zn(OH)_2$ predomina e as espécies $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{-2}$ nunca são as principais espécies solúveis na faixa de pH normal dos solos.

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com os ânions $(SO_4)^{-2}$ e $(HPO_4)^{-2}$ são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total numa solução (KIEKENS, 1990).

## 2.4. REAÇÕES QUE CONTROLAM A SOLUBILIDADE DOS METAIS PESADOS NO SOLO

A disponibilidade dos elementos depende essencialmente de sua presença na água intersticial do solo. Esta presença é governada pela composição do solo, pela reação do solo, pelas condições de óxido-redução e pela cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e coprecipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e absorver minerais (CAMARGO *et al*., 2001).

Os diversos constituintes do solo tais como os minerais de argila, materiais amorfos, compostos orgânicos e carbonatos, interagem entre si na presença de água e dos solutos nela dissolvidos. Os processos interativos envolvem reações químicas, físicas, ou mesmo a combinação de ambas. As interações físicas são geralmente eletrostáticas.

Tendo em vista que a maioria dos estudos sobre a retenção de metais pesados no solo aponta para processos mais específicos de ligação (ROSS, 1994), os mecanismos de adsorção são reconhecidamente os determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (FORD *et al*., 2001; CHANG *et al*., 2002). Nesse contexto, destacam-se a adsorção não-específica, adsorção específica e complexação com o material orgânico do solo (CAMARGO *et al.*, 2001).

### 2.4.1. Adsorção

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se adsorvato o material que se acumula numa interface; adsorvente é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula; adsorvito é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1989).

A força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de adsorção específica. Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals) sendo, portanto, caracterizada como adsorção não-específica (JI & LI *et al*., 1997; MEURER, 2000).

*ADSORÇÃO NÃO-ESPECÍFICA*

Todos os solos apresentam, invariavelmente, cargas nas superfícies de seus constituintes. De acordo com o princípio de eletroneutralidade, deve haver sempre uma quantidade equivalente de íons com carga contrária (contra-íons) adsorvidos na superfície dos colóides do solo. Sendo assim, a adsorção não-específica de íons é geralmente decorrente da troca iônica com demais espécies iônicas (JI & LI, 1997).

Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa. Nesse tipo de mecanismo, o íon é atraído eletrostaticamente pelas superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. Além disso, a interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, o que diminui a energia de ligação entre a superfície do solo e o elemento (SPOSITO, 1989).

A quantidade que pode ser reversivelmente adsorvida de forma trocável no solo é chamada capacidade de troca catiônica. Esse fenômeno tem certas características que merecem ser destacadas: 1) é reversível; 2) é controlado por difusão iônica; 3) é estequiométrico e 4) na

maioria dos casos existe seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com raio pequeno chega mais perto da superfície e, assim, a atração coulômbica é maior. Íons com maior valência têm maior força de deslocamento, exceção feita ao íon $H^+(H_3O^+)$ (CAMARGO *et al*., 2001).

A troca iônica é considerada um mecanismo de pequena influência na disponibilidade dos metais pesados, embora em algumas situações ela tenha sido apontada como um mecanismo importante (CUNHA *et al*., 1994; CAMARGO *et al*., 1989).

*ADSORÇÃO ESPECÍFICA*

A adsorção específica é um fenômeno de elevada afinidade, envolvendo mecanismos de troca entre metais e ligantes da superfície dos colóides por meio de ligações covalentes ou iônicas, e tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (YONG *et al*., 1992; PHILLIPS, 1999).

Na adsorção específica de cátions, os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se por meio de ligações covalentes com os grupos O e OH da superfície do solo. Os principais tipos de ligações químicas envolvidos entre os átomos na adsorção específica são (YONG *et al*., 1992):

- covalente: neste tipo de ligação, ocorre compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas;
- covalente-coordenada: nesta ligação, o compartilhamento ocorre somente por uma das espécies iônicas envolvidas.

De maneira geral, os principais constituintes do solo responsáveis pela adsorção específica de metais são os óxidos. Dentre os diversos óxidos que ocorrem no solo ($SiO_2$, $TiO_2$ , $Al_2O_3$) e hidróxidos, os que estão mais relacionados com o comportamento dos metais pesados são os óxidos de Fe e Mn. Hidróxidos de Al podem adsorver uma variedade de metais e, em alguns

solos, sua importância pode ser até maior que a dos óxidos de Fe na retenção de metais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são constituintes relativamente comuns em solos, podendo ocorrer ou como recobrimento de partículas do solo, ou preenchendo rachaduras no perfil, ou como concreções ou nódulos. O mecanismo de adsorção envolve substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes por íons de Fe e Mn, reações de troca catiônica ou ainda em função da oxidação da superfície dos precipitados de óxidos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). A importância do óxido de Mn na retenção de metais já foi reportada, sendo que em alguns estudos, a adsorção de metais pesados foi mais intensa do que nos óxidos de ferro (McLAREN & CRAWFORD, 1973; McKENZIE, 1980; FU *et al*., 1991).

Os óxidos apresentam diferentes capacidades de adsorver cátions metálicos especificamente. Para a adsorção de Zn, por exemplo, YU *et al*. (1997) relataram que a retenção é maior em óxidos de Al amorfo do que em óxidos de Fe amorfos. Os mesmo autores afirmam que para um mesmo tipo de óxido, a capacidade de adsorver cátions varia com o grau de cristalização do óxido. Isso ocorre em função de o processo de intemperismo promover mudanças na forma do cristal, na área superficial e nas propriedades químicas da superfície dos óxidos. De maneira geral, substâncias amorfas possuem grande superfície específica e elevada capacidade de adsorção de metais. Em contrapartida, a atividade de substâncias bem cristalizadas é comparativamente menor (YU *et al*., 1997).

Dentre as evidências que indicam a formação de ligações fortes entre as superfícies dos óxidos cristalinos ou microcristalinos com metais pesados, tem-se a liberação de até dois íons $H^+$ para cada cátion metálico divalente adsorvido (FORBES *et al*., 1976; McKENZIE, 1980), o alto grau de especificidade mostrado por certos óxidos com relação a determinados metais (KINNIBURGH *et al*., 1976) e alterações das propriedades de carga superficial do óxido como resultado da adsorção (STUMM & MORGAN, 1981). Os sítios de adsorção de metais pesados, na superfície dos óxidos, são específicos a baixa concentrações, e a energia de ligação é maior se comparada com os íons adsorvidos aos sítios de troca de argilominerais (CLARK & McBRIDE, 1984).

*ADSORÇÃO EM SISTEMAS COMPETITIVOS*

A retenção de metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo (MURALY & AYLMORE, 1983; ECHEVERRÍA *et al*., 1998).

Devido a diversos fatores, incluindo tipo de adsorvato e condições experimentais (ex.: concentração do metal, pH da solução, eletrólito suporte, força iônica etc.) diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal.

Se a habilidade do metal em ser retido fosse baseada somente em ligações eletrostáticas, as ligações mais fortes seriam aquelas formadas entre os metais com a maior relação carga:raio iônico. Para ligações eletrostáticas de metais com cargas iguais, a afinidade seria inversamente proporcional ao raio iônico não hidratado. Assim, a afinidade seria proporcional ao potencial iônico ($Z^2/r$), em que Z é a carga e r é o raio iônico do metal (McBRIDE, 1989; BASTA & TABATABAI, 1992). No entanto, as ligações metálicas não são inteiramente eletrostáticas.

Na seqüência de afinidade metálica baseada na constante de hidrólise, considera-se que a ligação covalente seria o principal mecanismo de retenção metálica. A adsorção de metais, neste caso, seria dependente na retenção de seus produtos de hidrólise ($MOH^+$). Esses complexos são mais fortemente adsorvidos do que os cátions metálicos divalentes livres. Esse fenômeno ocorre por meio da formação de um complexo considerado termodinamicamente mais estável e mais fácil de ser adsorvido do que o metal na forma livre (JAMES & HEALY, 1972).

A eletronegatividade é um importante fator na determinação de qual metal é retido pelos constituintes do solo de forma preferencial (McBRIDE, 1989). De uma maneira resumida, a eletronegatividade é uma grandeza que mede a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação, tendo relação com o raio atômico. Quanto menor o tamanho do átomo, maior será a força de atração, uma vez que a distância entre o núcleo e a eletrosfera é menor. Existem

algumas escalas que relacionam a eletronegatividade dos elementos, sendo que a escala de Pauling é a mais utilizada.

O conceito grau de "dureza", também um parâmetro relacionado às ligações do tipo covalente, deriva da teoria de ácidos e bases fortes e fracos de PEARSON (1963). De acordo com essa teoria, ácidos fortes tendem a se associarem com bases fortes e ácidos fracos com bases fracas. Segundo PEARSON, metais com elétrons fracamente presos nos orbitais externos (especialmente orbitais-d) apresentam alta polarizabilidade e se comportam como ácidos fracos. A estabilidade de complexos ácido-base fracos depende de ligações covalente dativas entre os orbitais-d do metal e os orbitais já preenchidos do ligante. Dessa forma, o conceito de "dureza" de um metal pode ser usado como uma medida do grau de ligações covalente na adsorção de um metal pelo solo. Alguns estudos obtiveram estreita relação entre a capacidade de troca de cátions e o grau de "dureza" dos metais (SULLIVAN, 1977). Sugere-se ainda que essa teoria poderia descrever a seletividade de cátions no sistema solo.

A adsorção competitiva de metais vem sendo relatada por muitos pesquisadores há algumas décadas. KUO & BAKER (1980) estudaram a adsorção de Cu, Zn e Cd por alguns solos ácidos e observaram que o Cu era adsorvido preferencialmente em relação aos demais e que a presença desse metal interferia na retenção de Cd e Zn. O mesmo foi obtido por McBRIDE & BLASIAK (1979) no sistema binário Cu-Zn.

BASTA & TABATABAI (1992b) obtiveram isotermas de adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni e Pb em função do pH de dois solos e observaram aumento da competição conforme se aumentavam as concentrações iniciais dos metais. Em geral, a afinidade dos metais para ambos os solos foi: Pb > Cu > Ni = Cd ~ Zn. ECHEVERRÍA *et al*. (1998) também utilizaram isotermas para explicar o comportamento competitivo desses metais em três solos e concluíram que Cu e Pb foram adsorvidos em grandes quantidades e principalmente com uma força de ligação mais elevada, se comparados com Cd, Ni e Zn. A competição entre os elementos variou, em magnitude, com o tipo de solo. A retenção, nesse caso, estaria relacionada ao teor de matéria orgânica de alguns solos, o que possibilitou a formação de complexos mais estáveis.

PHILLIPS (1999), em estudos sobre adsorção de Cd, Zn, e Pb em solos, relatou a existência de competição entre os elementos, principalmente onde o número de sítios de adsorção era

limitado e/ou onde os colóides do solo apresentavam afinidade mais elevada por determinados cátions (e.g. $Al^{3+} > Cd^{2+}$).

FONTES *et al*. (2000) estudaram a adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn e Pb em solos tropicais e relataram a influência dos metais na mobilidade e na retenção de Zn e Cd. Nas soluções mais concentradas, houve decréscimo na adsorção desses dois cátions metálicos. Em contrapartida, a competição praticamente não afetou a adsorção de Cu e Pb, o que indica um mecanismo de retenção mais específico, envolvendo ligações covalentes entre esses elementos e as estruturas dos minerais do solo. Ainda em solos altamente intemperizados, GOMES *et al*. (2001) avaliaram a seqüência de seletividade e a adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb em diversos solos brasileiros. Foram discriminadas duas seqüências mais comuns de seletividade: Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni e Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn. No geral, Cr, Pb e Cu foram os cátions metálicos retidos com maior força, ao passo que Cd, Ni e Zn foram os menos influenciados pela competição.

FONTES & GOMES (2003) avaliaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em solos representativos do Brasil (Latossolos, Argissolos e Nitossolo) após a remoção da matéria orgânica, e observaram que os metais com maior efeito competitivo foram Cr, Cu e Pb. A seqüência de seletividade mais comum foi Cr ~ Pb >> Cu >>> Ni > Cd ~ Zn. Sem a remoção da matéria orgânica, no entanto, o Ni foi sempre o metal menos retido pelos solos, evidenciando sua baixa afinidade por esse atributo do solo.

### 2.4.2. Complexação orgânica

A complexação de metais pela matéria orgânica em solos e ambientes aquáticos é considerada um dos principais mecanismos que governam a solubilidade e biodisponibilidade de metais no sistema solo-planta (ROSS, 1994).

### 2.4.3. Precipitação/ Dissolução

Os mecanismos de precipitação/ dissolução, juntamente com os de adsorção/ dessorção, são considerados os principais processos que controlam a concentração de espécies metálicas na solução do solo (ROSS, 1994). As reações de precipitação e dissolução são geralmente descritas pelo produto de solubilidade, quando um sólido dissolve-se para formar o soluto nesta solução (CAMARGO *et al*., 2001). Esse fenômeno está normalmente associado a solos alcalinos e calcários, com concentrações relativamente altas de metais pesados, além de condições que favoreçam a baixa solubilidade desses metais ou sítios reduzidos de adsorção específica (BRÜMMER *et al*., 1983; ROSS, 1994).

Uma das dificuldades em experimentos de adsorção consiste em se distinguir o que é adsorção química daquilo que é conhecido como precipitação. Algumas vezes existem formas de fazer tal distinção, no entanto, a formação de uma nova fase sólida durante o processo de adsorção não é reconhecida (McBRIDE, 1989). Normalmente, isotermas de adsorção que apresentam a mesma concentração de equilíbrio para diferentes concentrações iniciais de um metal refletem um mecanismo de precipitação (BRÜMMER *et al*., 1983).

Tanto a precipitação/dissolução como a adsorção/dessorção são mecanismos influenciados pela acidez e pelo potencial redox do solo. Teoricamente, o processo de precipitação/dissolução ocorre em um determinado pH e, de maneira contrária a adsorção, é menos dependente da quantidade de reagente ou diferentes superfícies minerais presentes no solo (ROSS, 1994).

## 2.5. CORRELAÇÕES ENTRE ATRIBUTOS DO SOLO E DA SOLUÇÃO E RETENÇÃO DE METAIS PESADOS

### 2.5.1. Atributos do solo

A maioria dos estudos de adsorção de metais pesados no solo tem como finalidade correlacionar o comportamento e a dinâmica desses elementos em função de atributos do solo. Em função das características químicas, físicas e mineralógicas que os solos podem apresentar e da seletividade de cada elemento por sítios de adsorção, é comum encontrarmos resultados divergentes quanto aos atributos do solo que melhor se correlaciona e com a adsorção desses elementos (MATOS et al., 2001). No entanto, a quantidade retida da maioria dos metais pesados correlaciona-se positivamente com matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, superfície específica, conteúdo de argila e teor de óxidos (SCHULTHESS & HUANG, 1990; SINGH & GILKES, 1992; ZHU & ALVA, 1993; POMBO, 1995; MATOS *et al*., 1996; DIAS *et al*., 2001; MATOS *et al*., 2001).

ARAÚJO *et al*. (2002) utilizaram análise de trilha para demonstrar a relação entre os parâmetros de adsorção obtidos para alguns metais, entre eles Cd, Cu e Zn, e os atributos de uma série de solos tropicais. Para os autores, os principais atributos do solo responsáveis pela retenção de Cd e Zn foram o teor de argila, carbono orgânico (Corg.) e CTC efetiva, destacando-se o Corg em função dos maiores valores do efeito direto. Para esses dois elementos, a adsorção não-específica, de menor estabilidade, exerceu papel importante na retenção dos mesmos em solos intemperizados. No caso do Cu, as variáveis do solo que apresentaram coeficientes de correlação simples significativos com a adsorção do elemento foram Corg, CTC efetiva, teores de argila e de óxido de alumínio. Os resultados para Cu confirmaram a existência de um forte mecanismo de retenção do metal com argila e carbono orgânico, descrito por diversos autores (MATOS *et al*., 1996; MATOS *et al*., 2001; ARAÚJO *et al*., 2002; SILVEIRA *et al*., 2002). No caso de Cd e Zn, a elevada solubilidade desses elementos no solo é indício de ligação não-específica ou da formação de esfera externa (MATOS *et al*., 2001).

### 2.5.2. Atributos da água intersticial do solo

Os atributos da água intersticial do solo que afetam a disponibilidade de metais são pH, composição e força iônica da solução, espécies e concentração dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER & NAIDU, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, haja vista que está positivamente correlacionado com a adsorção dos metais no solo (McBRIDE & BLASIAK, 1979; HARTER, 1983; BASTA & TABATABAI, 1992a; ROSS, 1994).

Em solos altamente intemperizados, o pH modifica a superfície de carga dos colóides, regulando, juntamente com outros atributos, a magnitude da adsorção nesses solos (NAIDU *et al*., 1994). No entanto, tal magnitude varia conforme o metal e o tipo de solo. MSAKY & CALVET (1990) estudaram a influência do pH no comportamento de Cu e Zn em diversos solos e observaram que para um Podzol a quantidade de Zn adsorvida foi praticamente constante em toda faixa de pH estudada, em função do conteúdo de matéria orgânica. BASTA & TABATABAI (1992a) observaram que em concentrações baixas, as adsorções de Cd, Cu, Zn, Pb e Ni ocorreram independentemente do pH. Em concentrações elevadas, a retenção dos metais mostrou-se altamente relacionada com o aumento do pH.

NAIDU *et al*. (1994) avaliaram o efeito da força iônica e do pH na adsorção de Cd em diferentes solos e observaram que a retenção do metal aumentou com o aumento do pH e que o efeito da força iônica variou com o tipo de solo e com o pH. Para os solos com cargas variáveis houve um pH característico, abaixo do qual aumentos na força iônica levavam a um aumento da adsorção, ocorrendo o inverso acima desse pH.

## 2.6. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

### 2.6.1. Introdução

O solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de substâncias nocivas descartáveis, como o lixo doméstico e os resíduos industriais, com base no suposto poder tampão e potencial de autodepuração, que leva ao saneamento dos impactos criados. Porém essa capacidade, como ficou comprovado posteriormente, foi superestimada e, somente a partir da década de 70, direcionada maior atenção a sua proteção.

O mundo industrializado começou a se conscientizar dos problemas causados pelas áreas contaminadas no final da década de 70 e início da década de 80, após a ocorrência de "casos espetaculares", como "Love Canal", nos Estados Unidos; "Lekkerkerk", na Holanda; e "Ville la Salle", no Canadá. Após esses eventos foram criadas políticas e legislações em vários países, províncias e estados.

Até o momento, só os ricos países industrializados estiveram em condições de recuperar os passivos ambientais de maior urgência. Mesmo assim, numerosos passivos ambientais ainda não podem ser controlados com as técnicas disponíveis ou só podem ser controlados com despesas financeiras insuportáveis (SCHIANETZ, 1999).

### 2.6.2. Definição de Área Contaminada

Uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural (CETESB, 2001b).

Na literatura especializada internacional e nacional são empregados vários termos que podem ser considerados sinônimos do termo "área contaminada", como, por exemplo, “sítio

contaminado", "terrenos contaminados", "solos contaminados" e "solo poluído".

Outro termo normalmente encontrado na literatura especializada, principalmente quando se trata de áreas mineradas e de grandes obras civis, é o termo "área degradada". Segundo SÁNCHEZ (1998), dando enfoque ao compartimento solo, o termo "degradação" é o termo mais amplo e engloba o termo "poluição". Esse autor considera, por exemplo, que o termo "degradação do solo" significa a ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas, tais como sua estrutura ou grau de compacidade, a perda de matéria devido à erosão e a alteração de características químicas devido a processos como a salinização, lixiviação, deposição ácida e a introdução de poluentes. Portanto, uma área contaminada pode ser considerada um caso particular de uma área degradada, onde ocorrem alterações principalmente das propriedades químicas, ou seja, contaminação.

Poder considerar uma área contaminada como um tipo particular de área degradada é um fator importante, pois propicia a utilização da legislação federal existente nos casos de adoção de medidas de remediação de áreas contaminadas. A Lei 6.938/81, regulamentada pelo Decreto 99.274/90, sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, que introduz instrumentos de planejamento ambiental e determina a responsabilização e penalidades para casos de poluição, em seus artigos 2º e 4º apresenta como objetivo dessa lei a "recuperação de áreas degradadas e ao poluidor obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados".

Para a definição de "área contaminada" foram utilizados os termos poluição e contaminação. Neste trabalho, esses termos são considerados como sinônimos por serem utilizados amplamente na literatura especializada e nas legislações ambientais.

### 2.6.3. Investigação e Avaliação de Risco das Áreas Contaminadas

A escolha das técnicas de investigação de uma área contaminada é realizada em função das características específicas de cada área a ser estudada. Entretanto, alguns procedimentos gerais são aplicáveis.

Inicialmente, são levantados dados existentes sobre a geologia, pedologia, hidrogeologia e outros, visando indicar as características do fluxo das águas nas zonas não saturada e

saturada na área a ser investigada, com o objetivo de definir os meios pelos quais os prováveis contaminantes irão se propagar, além de se definir os métodos de perfuração e amostragem que poderão ser utilizados para coleta de amostras de solo e/ou água (superficial ou subterrânea). Em seguida, devem ser identificadas e determinadas as características dos contaminantes presentes, ou provavelmente presentes na área.

Em função dos resultados obtidos nos levantamentos, são planejadas e executadas investigações, utilizando-se de métodos indiretos e diretos para caracterização da contaminação nos diferentes compartimentos, definindo-se, dessa forma, o seu posicionamento e taxa de propagação e as concentrações que atingem os receptores ou bens a proteger.

Os métodos indiretos são utilizados para medir parâmetros, que estão relacionados com as informações de interesse, enquanto os métodos diretos implicam na realização de sondagens, amostragens e testes para coletar as informações de interesse.

Normalmente, com base nos dados obtidos na investigação da área são realizados estudos de avaliação de risco, cujos resultados são aplicados na decisão da necessidade de eliminar ou reduzir os riscos impostos pela presença de uma área contaminada. No processo de avaliação de risco são identificadas as populações potencialmente expostas aos contaminantes presentes na área sob investigação, determinadas as concentrações às quais esses indivíduos encontram-se expostos e quantificado o risco decorrente dessa exposição, considerando a toxicidade dos contaminantes envolvidos. Caso seja constatada a existência de risco, um plano de remediação deve ser desenvolvido.

### 2.6.4. Definição de Recuperação e Remediação de Áreas Contaminadas

No Brasil, diferentes termos são utilizados para descrever os processos pelos quais uma área contaminada recebe intervenções, visando à contenção, ao isolamento, à remoção ou redução das concentrações dos contaminantes. Normalmente, são utilizados os termos “recuperação” de áreas contaminadas, “remediação” de áreas contaminadas ou em alguns casos é utilizado o termo “restauração”. O emprego dos termos “recuperação” e “restauração”, que podem ser considerados como sinônimos, significam readquirir uma condição, enquanto o termo

“remediação”, amplamente utilizado internacionalmente em língua inglesa (“remediation”), significa dar remédio, sanear, tornar uma área saudável, curar.

Dessa forma, propõe-se a aplicação desses termos, quando tratar-se do assunto "áreas contaminadas", segundo os princípios apresentados a seguir. Deve-se entender por recuperação de uma área contaminada o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para isolar, conter, minimizar ou eliminar a contaminação, visando à utilização dessa área para um determinado uso.

Essa definição considera que o princípio da “aptidão para um determinado uso” é mais viável técnica e economicamente em países onde os recursos são escassos do que o princípio da “multifuncionalidade” (restaurar as condições naturais, viabilizando todos os tipos de uso de uma área), que vem sendo abandonado pela maioria dos países. Dessa forma, para recuperar uma área contaminada pode ser feita uma escolha entre dois tipos de medidas: as que se destinam à compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada e medidas de remediação.

As medidas de compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada compreendem a definição de uma utilização (onde a contaminação continuará presente na área), que garante que não existirão vias de transporte de contaminantes ou receptores expostos à contaminação. Por exemplo, pode-se optar pela implantação de um estacionamento, com pavimento impermeável, ao invés da área ser utilizada para fins residenciais, o que pode implicar na não-necessidade de outras formas de intervenção na área. Esse tipo de ação pode ser tomado tendo como base a avaliação de risco e a conseqüente constatação de que a presença dos contaminantes e seu transporte ofereçam, aos bens a proteger, um risco considerado baixo.

As medidas de remediação (“aplicação de remédios”) podem ser divididas basicamente em dois tipos: medidas de contenção ou isolamento da contaminação e medidas para o tratamento dos meios contaminados, visando à eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos.

Deve-se considerar que medidas de contenção e tratamento podem ser adotadas conjuntamente. Dessa forma, pode-se considerar que o termo “recuperação” engloba os

termos “remediação” (contenção e tratamento) e “compatibilização ao uso atual ou futuro da área”.

Basicamente, três abordagens são utilizadas no planejamento da remediação em uma área contaminada (CETESB, 2001a):

- mudança do uso definido da área para minimizar o risco;
- remoção ou destruição dos contaminantes para a eliminação do risco;
- redução da concentração dos contaminantes ou contenção desses para eliminar ou minimizar risco.

A estratégia de remediação proposta para uma determinada área pode combinar essas três abordagens.

Em geral, a aplicabilidade de um método de remediação depende de vários fatores, como, por exemplo, as características do meio contaminado, dos contaminantes, objetivos da remediação, localização da área, tempo e recursos disponíveis.

### 2.6.5. Critérios de limpeza

Os limites de concentrações de contaminantes que podem estar contidos nos solos e águas subterrâneas variam de país para país. A má utilização destes limites de limpeza no passado levou à remediação desnecessária de alguns lugares (CLARK, 1998).

Os estudos para remediação devem ser cuidadosos, com uma boa definição de *background*. Outro fator a ser observado é que durante a migração ocorre uma atenuação por parte do solo (na zona não saturada onde as velocidades de migração são extremamente lentas, se não atenuam, retardam o movimento), e uma dispersão hidrodinâmica por parte dos aquíferos. Tanto a atenuação como a dispersão hidrodinâmica podem diminuir os teores de contaminantes adicionados originais, colocando-os com concentrações dentro dos limites permitidos, não sendo assim necessária a remediação.

### 2.6.6. Principais técnicas de remediação de áreas contaminadas

Todas as técnicas de remediação se utilizam da diferença específica de propriedades entre o contaminante (volatização, solubilização em água ou solvente orgânico, instabilidade química/térmica, biodegradação, adsorção e dessorção, propriedades magnéticas e elétricas, propriedades de superfície, tamanho, forma e densidade das partículas) e o solo contaminado. É nas propriedades dos contaminantes que a técnica de limpeza deve se basear.

A remediação do solo pode ser feita não somente pela remoção do contaminante mas pela imobilização física, química ou térmica. A disposição controlada em depósitos permanentes ou temporários é também considerada uma forma de remediação.

As técnicas de remediação são baseadas na remoção, neutralização ou imobilização do contaminante ou bloqueio do caminho por onde o contaminante passará. Este tratamento pode ser

- in situ: sem remoção de material;
- ex situ: com remoção de material;
    - on site: tratamento no mesmo local da contaminação, com equipamentos móveis;
    - off site: tratamento fora do local da contaminação;

As técnicas de tratamento encontram-se em vários estágios de desenvolvimento, algumas são muito sofisticadas, para o tratamento de resíduos perigosos, e outras, para o tratamento em larga escala. Mas a baixa eficiência de limpeza e o alto custo do tratamento impedem a aplicação em larga escala de algumas destas técnicas.

A lista das técnicas de remediação mais utilizadas, acompanhadas de uma breve descrição é mostrada a seguir (adaptado de EPA, 2004):

BIORREMEDIAÇÃO: técnica que utiliza microorganismos para promover a degradação orgânica de contaminantes em solos, lamas e sólidos, bem como das águas subterrâneas, podendo ser utilizada *in situ* ou *ex situ*. Pode ser utilizada para deixar os metais menos tóxicos ou disponíveis.

TRATAMENTO QUÍMICO: também conhecida como redução/oxidação química, envolve tipicamente reações de oxidação e redução que convertem contaminantes perigosos em outros menos perigosos, menos tóxicos, mais estáveis, menos disponíveis ou inertes. Reações redox envolvem a transferência de elétrons de um composto para outro. Os agentes oxidantes utilizados no tratamento de contaminantes do solo incluem ozônio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, permaganato de potássio, cloro e dióxido de cloro. O método pode ser aplicado *in situ* ou *ex situ* em solos, lamas, sedimentos e outros sólidos, bem como nas águas subterrâneas.

ELETROCINÉTICA: é baseado na mobilização de contaminantes em forma de espécies carregadas através de uma corrente de baixa densidade. Os contaminantes que chegam nos eletrodos podem ser removidos por eletrodeposição, precipitação, coprecipitação, adsorção ou mesmo pelo bombeamento da solução próximo ao eletrodo.

LAVAGEM IN SITU (*SOIL FLUSHING*): a técnica utiliza a aspersão de uma solução de lixiviação (água, surfactantes ou cosolventes) no solo, e a posterior recuperação do efluente no subsolo, encaminhado-o para tratamento e/ou disposição adequada. É utilizada para tratamento do solo ou das águas subterrâneas.

INCINERAÇÃO: utiliza altas temperaturas para volatilizar ou queimar os contaminantes.

AERAÇÃO MECÂNICA DO SOLO: promove a agitação do solo contaminado, provocando a volatização dos contaminantes.

EXTRAÇÃO EM MULTI-FASE: utiliza um sistema de vácuo para remover a água contaminada e os vapores. Depois de extraídos, a água e os vapores são separados e tratados.

NEUTRALIZAÇÃO: reação de neutralização utilizando reações químicas entre ácido e base.

SEPARAÇÃO FÍSICA: o processo utiliza propriedades físicas para separar material contaminado do não contaminado, principalmente por peneiramento.

FITORREMEDIAÇÃO: utilização de plantas para remover, transferir, estabilizar ou destruir

os contaminantes do solo, sedimento ou água subterrânea.

EXTRAÇÃO DE VAPOR: utilizado para remediar a zona não saturada do solo, através da aplicação de vácuo, para remoção de voláteis e semi-voláteis do solo.

LAVAGEM DE SOLO: a técnica de lavagem de solo pode ser utilizada de duas formas: pode promover a separação dos grãos de granulometria mais fina (onde os contaminantes tendem a estar adsorvidos, devido à maior superfície específica) dos de granulometria mais grossa ou promover a separação dos contaminantes do solo, através da utilização de agentes de lixiviação tais como surfactantes, quelantes ou ajuste de pH da solução de lixiviação.

SOLIDIFICAÇÃO / ESTABILIZAÇÃO: reduz a mobilidade das substâncias perigosas através de processos físicos e químicos.

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES: utiliza solvente orgânico para separar os contaminantes do solo. O solvente orgânico é misturado com o solo contaminado numa unidade de extração. A solução de extração passa por um separador, onde a solução de extração e os contaminantes são separados do solo.

DESSORÇÃO TÉRMICA: o material contaminado é aquecido onde são volatizados os contaminantes orgânicos e a água.

VITRIFICAÇÃO: utiliza corrente elétrica para fundir o solo contaminado em alta temperatura. Depois de resfriado, o produto vitrificado é quimicamente estável e resistente a lixiviação. A alta temperatura destrói ou remove matéria orgânica. Radionuclídeos e metais pesados ficam retidos no produto vitrificado. Pode ser conduzida *in situ* ou *ex situ*.

INJEÇÃO DE AR: envolve a injeção de ar ou oxigênio no aquífero contaminado. Remove componentes voláteis e semivoláteis.

BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS: também conhecido como parede de tratamento passivo. É posicionada transversalmente ao fluxo do contaminante fazendo com que este, ao passar pela barreira contendo agentes de tratamento, seja degradado ou retido.

PUMP-AND-TREAT: a técnica promove o bombeamento da água contaminada do subsolo, seu tratamento e posterior reinjeção no aquífero ou envio para disposição adequada.

## 2.7. LAVAGEM DE SOLO

### 2.7.1. Justificativa do método utilizado

A contaminação do solo por metais pesados e a consequente contaminação do aquífero é um problema comum em muitos sítios contaminados, onde resíduos de produção foram impropriamente estocados ou derramados.

A descontaminação do solo pode ser uma alternativa economicamente competitiva, principalmente onde a reutilização da área é importante.

Apesar de pouco utilizada, a técnica de lavagem de solos vem ganhando importância nos últimos anos, sendo tema de diversos trabalhos de pesquisa. Isto se deve, principalmente, por possibilitar a reutilização das áreas contaminadas, eliminando ou reduzindo a fonte de contaminação, no lugar de apenas estabilizar ou solidificar com a técnica de solidificação/estabilização, onde o contaminante continua presente. Outras técnicas, como a incineração, podem ocasionar a contaminação do ar.

Um breve panorama da utilização das técnicas de remediação dos solos é apresentado na tabela 2.1.

| TECNOLOGIA | PROJETO | PROJETO COMPLETO\ INSTALAÇÃO | OPERAÇÃO | COMPLETO | TOTAL |
|---|---|---|---|---|---|
| **In Situ** | | | | | |
| Extração de Vapor | 21 | 10 | 109 | 73 | 213 |
| Biorremediação | 10 | 1 | 28 | 9 | 48 |
| Solidificação/Estabilização | 7 | 5 | 3 | 33 | 48 |
| Lavagem *in situ* (Flushing) | 3 | 0 | 10 | 3 | 16 |
| Tratamento Químico | 7 | 2 | 2 | 1 | 12 |
| Tratamento Térmico *in situ* | 2 | 1 | 2 | 3 | 8 |
| Extração multi-fase | 3 | 1 | 4 | 0 | 8 |
| Neutralização | 1 | 1 | 2 | 0 | 4 |
| Fitorremediação | 2 | 1 | 1 | 0 | 4 |
| Vitrificação | 1 | 0 | 0 | 1 | 2 |
| Separação Elétrica | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| Total | 57 | 22 | 162 | 123 | 364 |
| Porcentagem de Tecnologia In Situ | 16% | 6% | 45% | 34% | - |
| Porcentagem de todas as tecnologias de controle | 7% | 3% | 19% | 14% | 42% |
| **Ex Situ** | | | | | |
| Solidificação/Estabilização | 27 | 8 | 17 | 105 | 157 |
| Incineração (*off site*) | 9 | 0 | 7 | 88 | 104 |
| Dessorção Térmica | 13 | 0 | 4 | 52 | 69 |
| Biorremediação | 9 | 1 | 17 | 27 | 54 |
| Incineração (*on-site*) | 1 | 1 | 1 | 40 | 43 |
| Separação Física | 13 | 1 | 3 | 3 | 20 |
| Tratamento Químico | 3 | 0 | 0 | 7 | 10 |
| Extração de Vapores | 0 | 1 | 4 | 4 | 9 |
| Neutralização | 1 | 0 | 1 | 6 | 8 |
| Lavagem de Solo | 4 | 1 | 1 | 2 | 8 |
| Aeração Mecânica | 0 | 1 | 0 | 4 | 5 |
| Extração por solventes | 2 | 0 | 2 | 1 | 5 |
| Queima/Detonação | 1 | 0 | 1 | 1 | 3 |
| Fitorremediação | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| Vitrificação | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| Total | 85 | 14 | 59 | 341 | 499 |
| Porcentagem de Tecnologia Ex Situ | 17% | 3% | 12% | 68% | - |
| Porcentagem de todas as tecnologias de controle | 10% | 2% | 7% | 39% | 58% |

Tabela 2.1 - Status das ações de remediação por tecnologia do programa Superfund 1982-2002 (adaptado de EPA, 2004).

A utilização da técnica de lavagem de solo geralmente envolve a retirada, lavagem e redeposição do solo. A descontaminação pode ainda ser feita in situ, onde é feita a aspersão da solução de lavagem no solo. Medidas devem ser tomadas para evitar que a solução contaminada atinja o aquífero.

O conceito de redução da contaminação através da separação das partículas pelo tamanho é baseado na suposição de que a maioria dos contaminantes orgânicos e inorgânicos tendem a se ligar, quimica e fisicamente, às partículas de argila e silte do solo.

Os diferentes tipos de contaminantes do solo (mistura de metais, orgânicos não voláteis) e contaminantes heterogêneos na mistura do solo, tornam difícil formular apenas uma solução de lavagem para remover todos os diferentes tipos de contaminantes. Para estes casos, a lavagem sequencial, utilizando diferentes soluções de lavagem, podem ser utilizados.

Muitas classes de reagentes químicos têm sido investigadas quanto à sua eficiência em remover metais pesados dos solos. Um exemplo está relacionado na tabela abaixo:

| SOLO | MÉTODO | AGENTE | METAL | CONCENTRAÇÃO (mg/kg) | REMOÇÃO (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Contaminado artificialmente | Coluna | $Na_2S_2O_5$ | Pb<br>Zn | 204<br>79 | 61<br>94 |
| Contaminado artificialmente | Coluna | HCl<br>EDTA<br>$CaCl_2$ | Pb | 500-600 | 85<br>100<br>78 |
| Contaminado | Batelada | EDTA, NTA e ácido cítrico mais reagentes redutores | Pb<br>Cu<br>Zn | 21.560<br>1.241<br>3.729 | 99<br>99<br>97 |
| Contaminado artificialmente | Batelada | HCl<br>EDTA<br>$CH_3COOH$<br>$CaCl_2$ | Pb | 10-1.000 | 65-100<br>60-100<br><br>0-85 |
| Artificialmente contaminado | Coluna | NaOCl<br>ADTPA, EDTA | Zn | 4.450 | 38-81 |
| Contaminado | Batelada | SCMC, ADA, PDA | Cd<br>Cu<br>Pb<br>Ni<br>Zn | 2<br>5<br>100<br>6<br>290 | 80-100 |
| Sedimento | Batelada | $Na_2EDTA$ | Cu<br>Zn | 970<br>2.500 | 55<br>32 |
| Contaminado | Batelada | EDTA | Pb | 350 | 95 |
| Contaminado | Batelada | HCl<br>EDTA | Pb | 1.000 | 90 |
| Contaminado | Batelada | EDTA | Pb | 1.509-51.100 | 85-97 |

Tabela 2.2 - Investigação de lavagem do solo para metais pesados (adaptado de ABUMAIZAR e SCHMIDT, 1999).

# CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

## 3.1. INTRODUÇÃO

Para o planejamento experimental da pesquisa, pretende-se determinar a disponibilidade dos metais pesados resultante do processo de solubilização em um ensaio de coluna, para diferentes valores de pH da solução de percolação. Esta técnica de remediação de solos é conhecida por lavagem de solo. Paralelamente, o estudo do comportamento da permeabilidade da solução de lixiviação no solo, durante o experimento, pode fornecer dados importantes para a avaliação do comportamento do solo no caso de utilização da técnica de remediação de lavagem de solo *in situ* (soil flushing).

Ensaios de batelada foram realizados, utilizando-se uma solução de lixiviação idêntica à utilizada nos ensaios de coluna para comparação dos resultados dos dois métodos.

Além disso, os ensaios de coluna e de batelada foram realizados com água deionizada, servindo de linha de base para a avaliação da eficiência da solução de lixiviação.

## 3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de solo utilizadas no experimento foram coletadas pelo CETEM em novembro de 2005 na pilha de rejeitos abandonada no pátio da Cia Industrial Ingá. Foram coletados aproximadamente 20 kg de material a uma profundidade de 20 cm, em três pontos diferentes, próximo à base da pilha.

As amostras coletadas foram secas ao ar, destorroadas e homogeneizadas utilizando-se um cilindro de barras. Após o destorroamento o solo foi quarteado para assegurar a uniformidade e representatividade das amostras e, em seguida, colocadas em sacos plásticos, em temperatura ambiente, para posterior utilização nos experimentos.

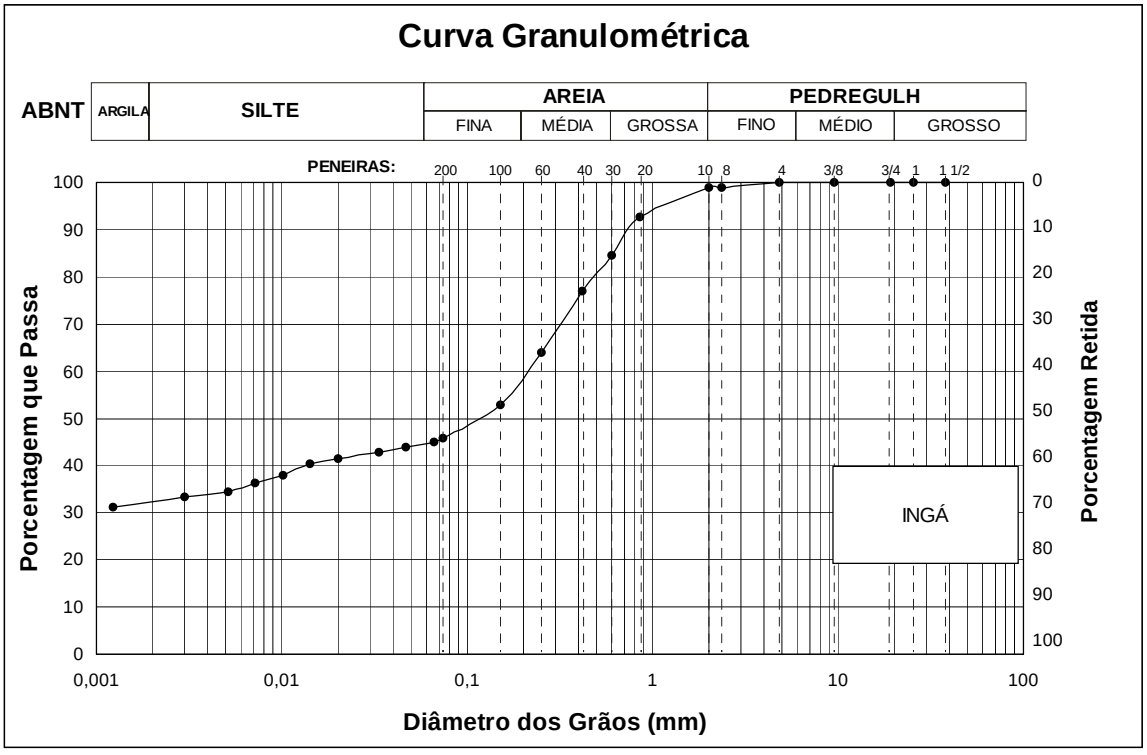
Foi realizada uma caracterização dos parâmetros físicos, químicos e mineralógicos do material.

## 3.3. CARACTERIZAÇÃO GEOTÉCNICA

Os ensaios de caracterização geotécnica foram realizados no Laboratório de Geotecnia da COPPE-UFRJ.

### 3.3.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica do rejeito foi realizada de forma tradicional, seguindo o método descrito na norma de análise granulométrica - NBR 7181/84, cujos resultados são apresentados na Figura 3.1.




| Composição Granulométrica ( % ) ( Escala ABNT ) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Argila | Silte | Areia | | | Pedregulho |
| | | Fina | Média | Grossa | |
| 32 | 13 | 14 | 26 | 14 | 1 |

Figura 3.1 - Resultado da análise granulométrica.

### 3.3.2. Limites de Atterberg

O Limite de Liquidez (LL) do rejeito foi determinado conforme o método NBR 6459/84. A determinação do Limite de Plasticidade (LP) e do Índice de Plasticidade (IP) seguiu a norma NBR 7180/84. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Tabela 3.1.

| LL | LP | IP |
|---|---|---|
| % | % | % |
| 40,3 | 15,4 | 24,9 |

Tabela 3.1 - Resultado dos Limites de Atterberg.

### 3.3.3. Densidade real dos grãos

Foram realizados dois ensaios para determinação real dos grãos. O primeiro, para a amostra de rejeito original, a densidade real dos grãos foi de 27,21 kN/m$^3$.

O segundo ensaio foi realizado no rejeito peneirado na peneira nº 40 (diâmetro das partículas menor que 0,42mm), cujo resultado foi de 27,18 kN/m$^3$. Este foi o solo efetivamente utilizado nos ensaios.

## 3.4. ANÁLISE MINERALÓGICA

A difratometria de raios X foi realizada no CETEM. O difratograma de raios X (DRX) da amostra, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co Ka (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02º 2Θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 80º 2Θ. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados

do software Bruker DiffracPlus. O resultado é apresentado na Figura 3.2.

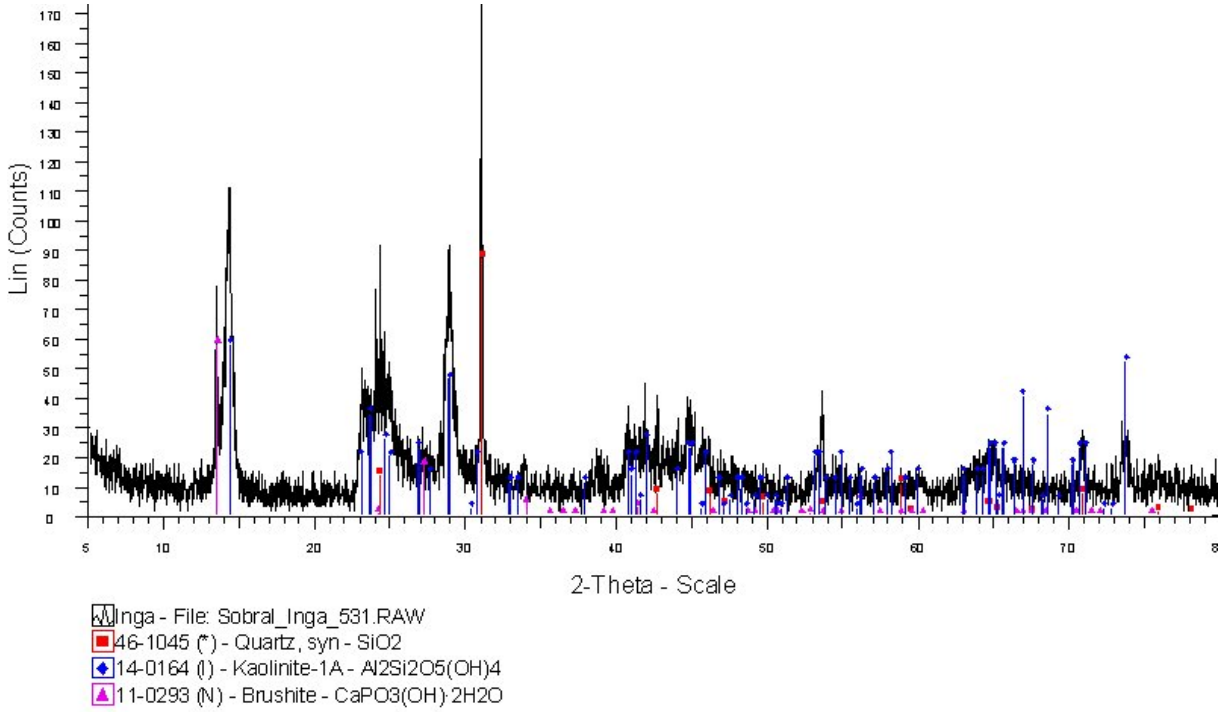



Figura 3.2 - Resultados da difração de raios X.

A análise apontou a presença de caulinita e brushita da fração argila e quartzo correspondente à fração areia do solo.

## 3.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Fluorescência de raios X é uma técnica analítica não destrutiva utilizada para determinar a composição elementar de uma amostra. A técnica mede a fluorescência de raios X vinda dos elétrons no interior do átomo. O espectro gerado mostra quais elementos estão presentes na amostra e a quantidade destes elementos.

A fluorescência de raios X tem sido utilizada por permitir análise em tempo real através de equipamentos portáteis. Esta técnica permite detectar os níveis de contaminação diretamente no campo, sem a necessidade de coletar as amostras e promover sua abertura (procedimentos definidos pela USEPA SW846) em laboratório.

Para o solo do ensaio, foram feitas análises para a parcela de solo que passa na peneira nº 40

e com a parcela retida. A análise química foi obtida por uma varredura semi-quantitativa em uma fluorescência de raios X modelo S-4 Explorer da Bruker-axs do Brasil equipada com tubo de Ródio. A amostra foi moída abaixo de 0,044mm e pastilhada sob 20 toneladas de pressão.

Os resultados são mostrados na Tabela 3.2.

| | **Zn** mg/kg |
|---|---|
| Passante na peneira nº 40 | 13.000,00 |
| Retido na peneira nº 40 | 8.000,00 |

Tabela 3.2 - Resultados da fluorescência de raios X.

Como pode ser observado a maior concentração do zinco encontra-se na fase mais fina do solo, indicando uma maior influência da superfície específica e da mineralogia na adsorção dos contaminantes.

## 3.6. ENSAIO DE COLUNA

Os ensaios de coluna foram realizados em células ou permeâmetros e destinam-se à medida dos parâmetros de transporte de espécies químicas em meios porosos. Este ensaio se assemelha ao ensaio de condutividade hidráulica, entretanto existem diferenças significativas tais como: percolação através da amostra saturada de diversos volumes de vazios de solução e determinação da concentração de contaminantes no efluente do ensaio. Os ensaios de coluna foram realizados para simular uma lavagem de solo *in situ* ou de um processo industrial de lavagem em coluna.

### 3.6.1. Descrição do Equipamento

O equipamento dos ensaios, montado no laboratório de Geotecnia da COPPE-UFRJ, foi adaptado de MENDONÇA (2000) e consiste de um anel de acrílico de diâmetro interno de 5,0 cm e altura de 2,5 cm. O sistema de compactação estática era composto de dois

colarinhos (inferior e superior) e dois pistões (inferior e superior).

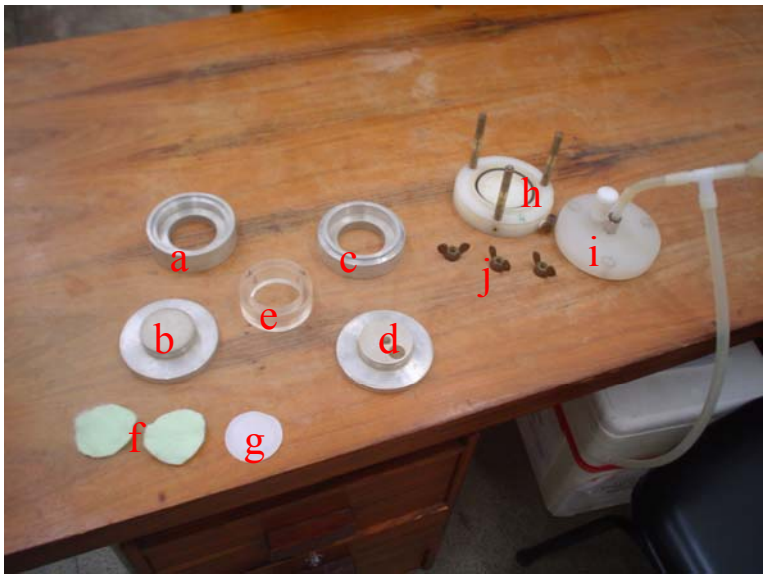



Figura 3.3 - Descrição do equipamento: (a) colarinho superior de alumínio; (b) pistão superior de alumínio; (c) colarinho inferior de alumínio; (d) pistão inferior de alumínio; (e) anel de acrílico de diâmetro interno de 5 cm e altura de 2,5 cm; (f) membrana geotêxtil; (g) membrana de PVC; (h) base ranhurada do equipamento; (i) tampa do equipamento com tubulação de saída do percolado; (j) acessórios para montagem.

O permeâmetro utilizado no ensaio possui tampa e fundo de nylon, semelhante ao permeâmetro adaptado por DE PAULA (1999), somente com suas dimensões reduzidas. A tampa possui um orifício de escape de ar com rosca de vedação e outro com válvula para a saída do efluente. A base possui um orifício central de alimentação e um reservatório ranhurado com altura de 1 a 2 mm para permitir a distribuição uniforme da solução pela base do corpo de prova, e alimentação da solução pela lateral.

O sistema de alimentação da solução, para a realização do ensaio de coluna com carga constante, consiste num recipiente com um ladrão. Um tanque pulmão, equipado com uma bomba, alimenta continuamente o recipiente, mantendo-se um nível constante.

Na saída da tubulação de alimentação da solução para o permeâmetro, foi utilizado um dreno de ar para facilitar a eliminação das bolhas que ficam retidas na mangueira, durante a montagem do experimento. Este procedimento mostrou-se de grande utilidade, garantindo a eliminação das bolhas de ar no início do ensaio, evitando que as mesmas penetrassem na amostra de solo ou ficassem retidas na tubulação, prejudicando o andamento do ensaio.

Figura 3.4 - Detalhe do dreno de ar da tubulação de alimentação.

Utilizou-se fluxo ascendente de modo que todos os vazios do solo fossem preenchidos com a água. O fluxo ascendente facilita a saída de ar dos vazios do solo.

### 3.6.2. Moldagem do corpo de prova

Neste trabalho, buscou-se determinar uma amostra com o maior volume de vazios possível, visando obter corpos de prova com alta permeabilidade e, consequentemente, ensaios de curta duração. O volume de vazios é a parcela do volume total que não é ocupado pelas partículas sólidas, embora esteja ocupado com água ou ar, denominado neste trabalho por NVv (número de volume de vazios). Devia-se determinar a menor quantidade de material que, após a compactação, pudesse se manter firme no anel de acrílico, permitindo a passagem do corpo de prova do sistema de compactação para a montagem no permeâmetro e eliminar a ocorrência de caminhos preferenciais entre o anel e o solo. Desta forma, após diversos ensaios, a quantidade de 60g de solo foi utilizada para a montagem dos corpos de prova dos ensaios.

1

2

3

4

Figura 3.5 – Seqüência de montagem do CP: (1) Montagem do anel no colarinho e pistão de metal; (2) pesagem do solo no sistema de compactação estática; (3) Compactação do corpo de prova; (4) Montagem do corpo de prova no permeâmetro.

Para a moldagem do corpo de prova, o anel de acrílico é montado nos colarinhos e pistão inferior. Coloca-se 60 g de solo no anel, fechando-o com o pistão superior e colocando-se a membrana de PVC. A membrana tem a função de evitar que o solo fique agarrado ao pistão superior, após a compactação.

O conjunto é levado à prensa de 10 t, onde se aplica uma carga até que o pistão superior encoste no colarinho de compactação. Após um período sob estas condições, desmonta-se o sistema de compactação, procedendo-se a montagem do corpo de prova no permeâmetro do ensaio de coluna. Uma amostra de solo era também coletada para determinação da umidade e cálculo do volume de vazios da amostra. O cálculo do volume de vazios é apresentado no anexo.

### 3.6.3. Procedimento de ensaio

Após a moldagem do corpo de prova, este era levado para montagem no permeâmetro, colocando-se um geotêxtil entre o corpo de prova e a base e entre este e a tampa. Anéis de borracha (o-ring) foram utilizados para vedação do permeâmetro que era travado com porcas tipo borboleta.

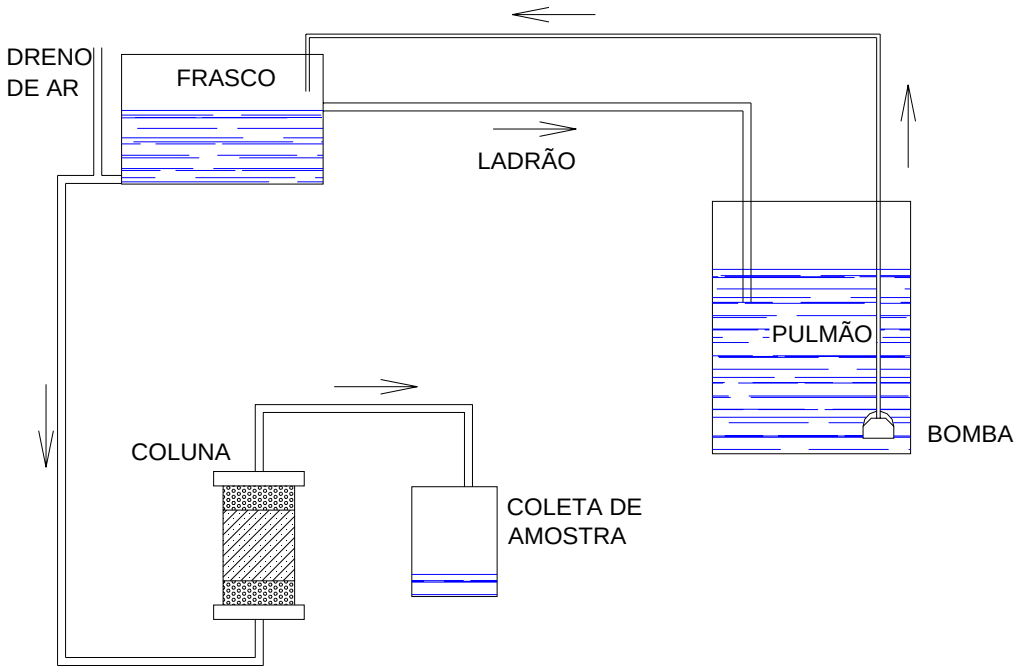



Figura 3.6 - Desenho esquemático de montagem do ensaio.

O permeâmetro era, então, conectado ao sistema de alimentação da solução de lixiviação, que mantinha a carga constante, conforme descrito anteriormente.

Os ensaios foram realizados sob gradiente hidráulico igual a 32.

Figura 3.7 - Visão geral do ensaio.

Para a execução do ensaio, foram utilizadas 3 soluções de lixiviação diferentes: água destilada, solução de ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) com concentração $10^{-2}$ mol.$L^{-1}$ e solução de ácido sulfúrico ($H_2SO_4$) com concentração $10^{-4}$ mol.$L^{-1}$, que forneciam respectivamente soluções com pH em torno de 6, 2 e 4. A preparação das soluções de lixiviação estão descritas no anexo.

Após a montagem do permeâmetro e conexão das tubulações, era dado início ao ensaio e coletada a primeira alíquota que passava pelo corpo de prova, de 50 mL.

O volume da alíquota coletada foi determinado pelo laboratório do CETEM, responsável pelas análises. Sendo o corpo de prova de 27,71 $cm^3$, cada alíquota corresponde a 1,8 Vv (volume de vazios). Para este trabalho, será feito referência ao volume de vazios onde se inicia a coleta.

Dando prosseguimento ao ensaio, eram coletadas alíquotas, também de 50 mL, a 5, 10, 20 e 30 NVv.

## 3.7. ENSAIO DE BATELADA

O ensaio de batelada utilizado neste trabalho se propõe a oferecer uma alternativa para o processo de lavagem em coluna, aproveitando-se para comparar os resultados obtidos em ambos os ensaios.

Consiste na mistura de um volume determinado de solução (as mesmas utilizadas nos ensaios de coluna) com uma massa de rejeito, por um tempo determinado. As suspensões são agitadas e, ao término do período de agitação, é separado o rejeito e analisada a solução de cada mistura.

### 3.7.1. Descrição do Equipamento

Para a realização do ensaio foram utilizados:

a) 30 tubos de ensaio com tampa, de material plástico;
b) Mesa agitadora;
c) Centrífuga para separação da fase sólida da fase líquida;
d) Equipamento para medir pH

Figura 3.8 - Mesa agitadora com as amostras.

### 3.7.2. Procedimento de ensaio

Para a montagem do ensaio foi preciso determinar a razão solo-solução e o tempo máximo de contato.

A razão solo-solução é dada pela massa equivalente seca de material em gramas por volume (ml) de solução. Foi adotada no experimento uma razão de solo-solução de 1:3, visando minimizar o volume de solução a ser recuperado num processo de remediação do solo que utilizasse a lavagem em batelada.

Da mesma forma, a escolha do tempo máximo do ensaio foi estabelecido em 4 h. As alíquotas foram coletadas nos intervalos: 30 min, 1, 2, 3 e 4 horas de agitação.

As soluções utilizadas foram as mesmas do ensaio de coluna (água destilada, $H_2SO_4$ $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ e $H_2SO_4$ $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$) com pH em torno de 6, 2 e 4.

Os tubos foram preenchidos com 10g de solo, previamente seco em estufa e, a seguir, adicionado 30 mL da solução em cada tubo. Os ensaios foram feitos em duplicata e os resultados apresentam a média dos dois. Desta forma foram preparados 30 tubos de ensaio, 10 para cada solução sendo duas para cada tempo de agitação.

# CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. ENSAIOS DE COLUNA

Foram necessárias aproximadamente duas horas para a execução de cada ensaio, que totalizavam volume de solução percolada equivalente a 30 volumes de vazios (NVv).

Para cada ensaio, ao se montar o corpo de prova para a compactação, uma amostra era separada para o cálculo da umidade (Tabela 4.1.). A umidade é utilizada para calcular o volume de vazios do solo no corpo de prova.

| **AMOSTRA** | **UMIDADE %** |
|---|---|
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 6 | 3,12 |
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 4 | 3,27 |
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 2 | 3,10 |

Tabela 4.1 - Resultados da umidade nas amostras utilizadas nos ensaios.

Não foram observadas grandes variações na umidade do solo, pois a sala do Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ, onde as amostras eram guardadas e onde os ensaios eram realizados, permanecia permanentemente com o ar condicionado ligado.

A Tabela 4.2. apresenta resultados do volume de vazios relativo aos corpos de prova utilizados nos ensaios com solução de lixiviação pH 6, pH 4 e pH 2.

| **AMOSTRA** | **Volume de Vazios NVv $cm^3$** |
|---|---|
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 6 | 27,71 |
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 4 | 27,74 |
| Rejeito utilizado no ensaio com pH 2 | 27,70 |

Tabela 4.2 - Resultados do volume de vazios nas amostras utilizadas nos ensaios.

As alíquotas foram coletadas aos 1, 5, 10, 20 e 30 NVv e eram levadas para análise para determinação da concentração de zinco.

### 4.1.1. Ensaio com água destilada como solução percolante - pH 6

O primeiro ensaio foi realizado com água destilada e os resultados encontram-se na Tabela 4.3.

| | |
|---|---|
| pH solução de lixiviação | 5,94 |
| pH solução final | 5,90 |

| | NVv | Zn ($mg.L^{-1}$) |
|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 1 | 354,00 |
| **Alíquota 2** | 5 | 171,90 |
| **Alíquota 3** | 10 | 7,90 |
| **Alíquota 4** | 20 | 2,60 |
| **Alíquota 5** | 30 | 1,50 |

Tabela 4.3 - Resultados da lixiviação com água destilada.

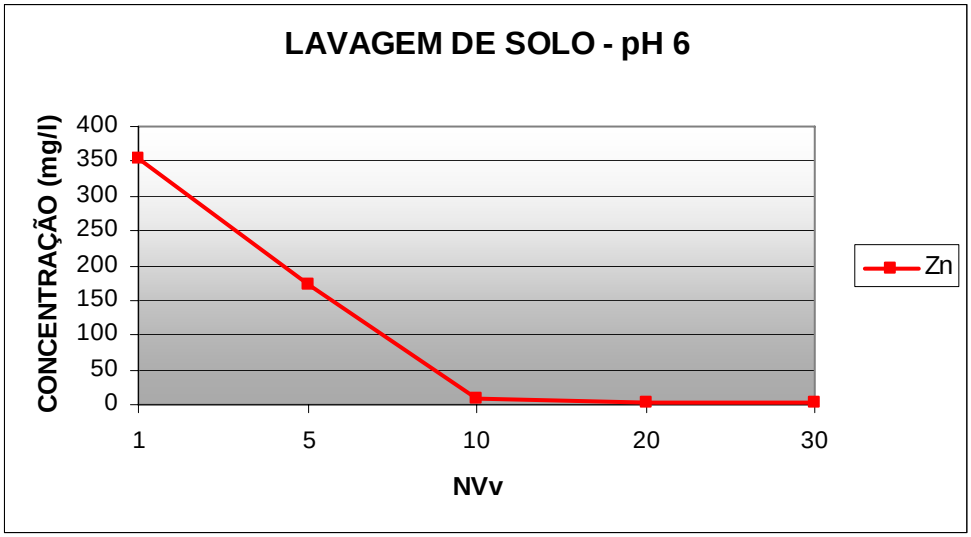



Figura 4.1 - Lixiviação do Zn com água destilada

A figura 4.1 aponta para a retirada significativa de zinco até os 10 NVv. O volume de vazios determinado para este ensaio é de 27,71 $cm^3$. Portanto, em 277,10 $cm^3$, obteve-se uma média de 180 $mg.L^{-1}$ de zinco. Dessa forma foram retirados 49,87 mg de zinco, de uma amostra total de rejeito de 60g, ou seja, 0,00082g de zinco por grama de rejeito. O resultado obtido para os 30 NVv é apresentado na Tabela 4.4.

| | NVv | Zn ($mg.L^{-1}$) | Zn mg |
|---|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 1 | 354,00 | 9,81 |
| **Alíquota 2** | 5 | 171,90 | 29,15 |
| **Alíquota 3** | 10 | 7,90 | 12,46 |
| **Alíquota 4** | 20 | 2,60 | 1,45 |
| **Alíquota 5** | 30 | 1,50 | 0,57 |

| | |
|---|---|
| **Extração de zinco da amostra** | **53,433 mg** |

Tabela 4.4 – Balanço de massa para o ensaio de lixiviação com solução pH 6.

### 4.1.2. Ensaio com solução percolante $H_2SO_4$ $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ - pH 4

O ensaio de coluna utilizando solução diluída de ácido sulfúrico foi realizado nas mesmas condições do ensaio com água destilada e apresenta os resultados na Tabela 4.5.

| | |
|---|---|
| pH solução inicial | 3,75 |
| pH solução final | 5,66 |

| | NVv | Zn ($mg.L^{-1}$) |
|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 1 | 207,00 |
| **Alíquota 2** | 5 | 13,60 |
| **Alíquota 3** | 10 | 4,30 |
| **Alíquota 4** | 20 | 31,00 |
| **Alíquota 5** | 30 | 22,40 |

Tabela 4.5 - Resultado da Lixiviação com solução pH 4.

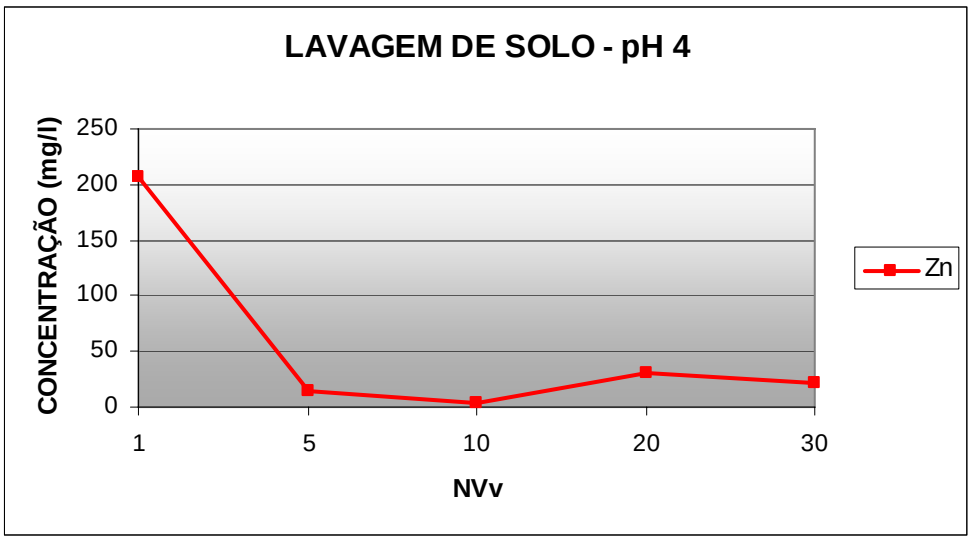



Figura 4.2 - Lixiviação do Zn com solução pH 4.

Os resultados obtidos para o ensaio utilizando-se a solução com pH em torno de 4 são apresentados na Figura 4.2. Observa-se uma redução linear acentuada na concentração do zinco na solução final até os 5 NVv.

### 4.1.3. Ensaio com solução percolante $H_2SO_4$ $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ - pH 2

Os ensaios com solução de lixiviação utilizando-se ácido sulfúrico diluído para pH em torno de 2 apresentaram significativos resultados de mobilidade dos contaminantes, conforme mostrado na Tabela 4.6.

| | |
|---|---|
| pH solução de lixiviação | 1,99 |
| pH solução final | 4,88 |

| | NVv | Zn ($mg.L^{-1}$) |
|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 1 | 419,00 |
| **Alíquota 2** | 5 | 453,00 |
| **Alíquota 3** | 10 | 439,00 |
| **Alíquota 4** | 20 | 267,00 |
| **Alíquota 5** | 30 | 45,20 |

Tabela 4.6 - Resultado da Lixiviação com solução pH 2

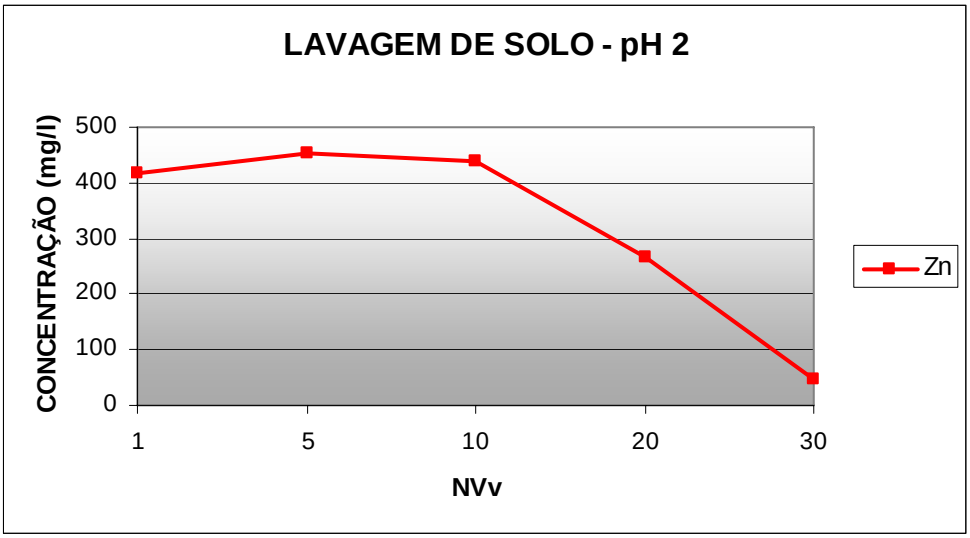



Figura 4.3 - Lixiviação do Zn com solução pH 2

O zinco praticamente manteve a concentração, com uma ligeira elevação em torno dos 10 NVv, reduzindo, em seguida até o fim do ensaio, também aos 30 NVv. A quantidade de zinco retirada da amostra permanece significativa até o fim do ensaio, em comparação com

os resultados obtidos com a percolação de água destilada.

| | NVv | Zn ($mg.L^{-1}$) | Zn mg |
|---|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 1 | 419,00 | 11,61 |
| **Alíquota 2** | 5 | 453,00 | 48,31 |
| **Alíquota 3** | 10 | 439,00 | 61,77 |
| **Alíquota 4** | 20 | 267,00 | 97,78 |
| **Alíquota 5** | 30 | 45,20 | 43,24 |
| **Extração de zinco da amostra** | | | **262,71 mg** |

Tabela 4.7 – Balanço de massa para o ensaio de lixiviação com solução pH 2

A Tabela 4.7 aponta para a retirada significativa de zinco em pH 2. O volume de vazios determinado para este ensaio é de 27,70 $cm^3$. Fazendo-se o balanço de massa para o ensaio, tem-se a retirada de 262,71mg de zinco, de uma amostra total de rejeito de 60g, ou seja, 0,004378g de zinco por grama de rejeito durante todo o ensaio.

### 4.1.4. Avaliação da mobilidade do Zn nas diversas soluções de lixiviação

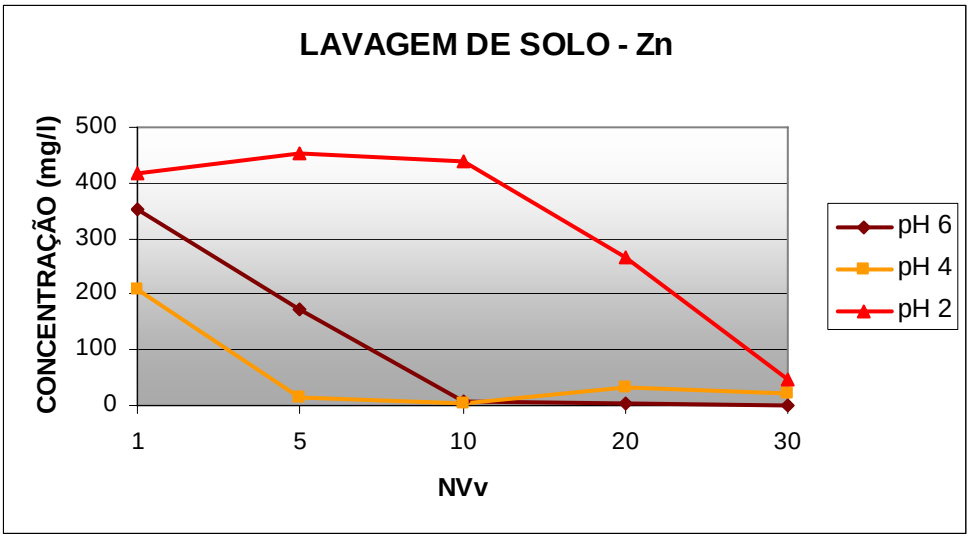



Figura 4.4 - Mobilidade do Zn com as soluções estudadas.

A solução de lixiviação com pH 2 obteve melhores resultados que os ensaios com pH 4 e 6, conforme evidenciado na Figura 4.4. Isto se deve à maior solubilidade do metal em pH ácido.

## 4.2. ENSAIOS DE BATELADA

O ensaio de batelada foi realizado para cada solução de lixiviação, em duplicata, e os resultados são mostrados na Tabela 4.8.

| | TEMPO min | pH 6 Zn ($mg.L^{-1}$) | pH 4 Zn ($mg.L^{-1}$) | pH 2 Zn ($mg.L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| **Alíquota 1** | 30 | 81,30 | 80,50 | 502,00 |
| **Alíquota 2** | 60 | 79,50 | 88,90 | 485,00 |
| **Alíquota 3** | 120 | 77,00 | 85,40 | 495,00 |
| **Alíquota 4** | 180 | 81,20 | 98,90 | 491,00 |
| **Alíquota 5** | 240 | 86,70 | 97,10 | 512,00 |

Tabela 4.8 - Resultado do ensaio de batelada

Para cada solução, foram realizadas medições de pH para cada tempo considerado e os resultados estão apresentados na Tabela 4.9.

| | TEMPO min | pH 6 | pH 4 | pH 2 |
|---|---|---|---|---|
| **Sol. Inicial** | 0 | 5,90 | 3,79 | 2,01 |
| **Alíquota 1** | 30 | 5,82 | 5,78 | 4,66 |
| **Alíquota 2** | 60 | 5,87 | 5,88 | 4,77 |
| **Alíquota 3** | 120 | 5,93 | 5,91 | 4,83 |
| **Alíquota 4** | 180 | 5,95 | 5,92 | 5,15 |
| **Alíquota 5** | 240 | 5,96 | 5,94 | 5,03 |

Tabela 4.9 - Resultado da medição do pH nos ensaios de batelada

A comparação dos resultados está mostrada na Figura 4.5

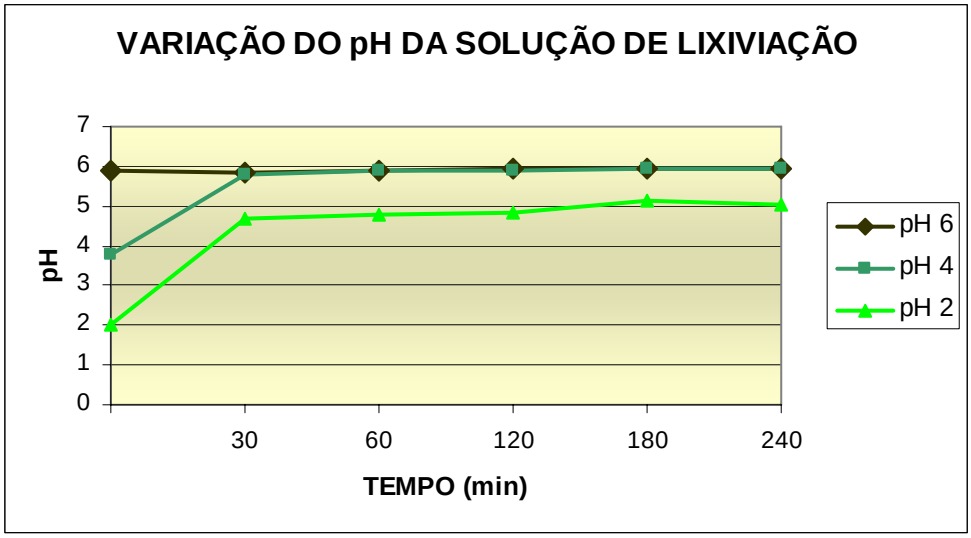



Figura 4.5 - Variação do pH com as soluções de lixiviação.

### 4.2.1. Ensaio com água destilada - pH 6

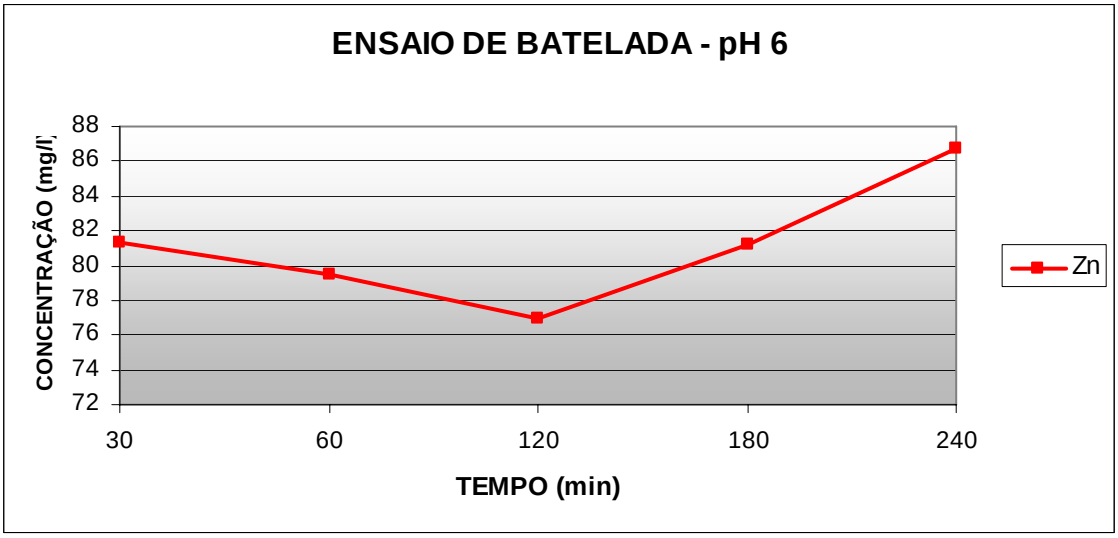



Figura 4.6 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 6.

As variações da concentração de zinco ao longo do tempo para a solução de lixiviação com pH 6 são mostradas na Figura 4.6. Pode-se observar que o aumento do tempo de agitação promoveu um acréscimo na concentração de zinco de apenas 6,64% na solução.

### 4.2.2. Ensaio com solução de $H_2SO_4$ $10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ - pH 4

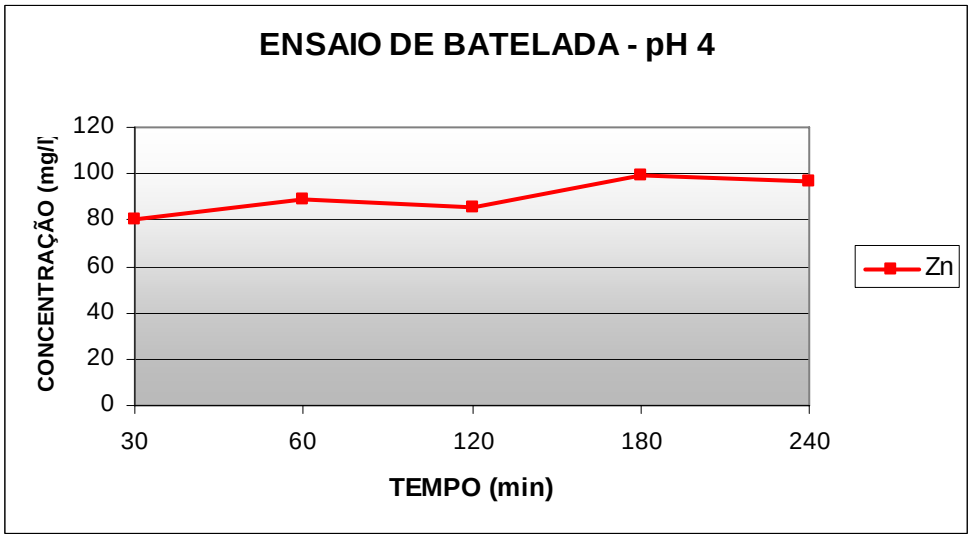



Figura 4.7 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 4.

As variações da concentração do zinco ao longo do tempo para a solução de lixiviação com pH 4 são mostradas na Figura 4.7. Neste ensaio, o aumento no tempo de agitação promoveu um acréscimo de 20,62% na concentração de zinco da solução final. Porém, as concentrações finais obtidas não evidenciaram ganhos na retirada do zinco em comparação com os resultados obtidos nos ensaios que utilizaram solução com pH 6, sendo o ganho de concentração obtido da ordem de 11%.

### 4.2.3. Ensaio com solução de $H_2SO_4$ $10^{-2}$ mol.$L^{-1}$ - pH 2

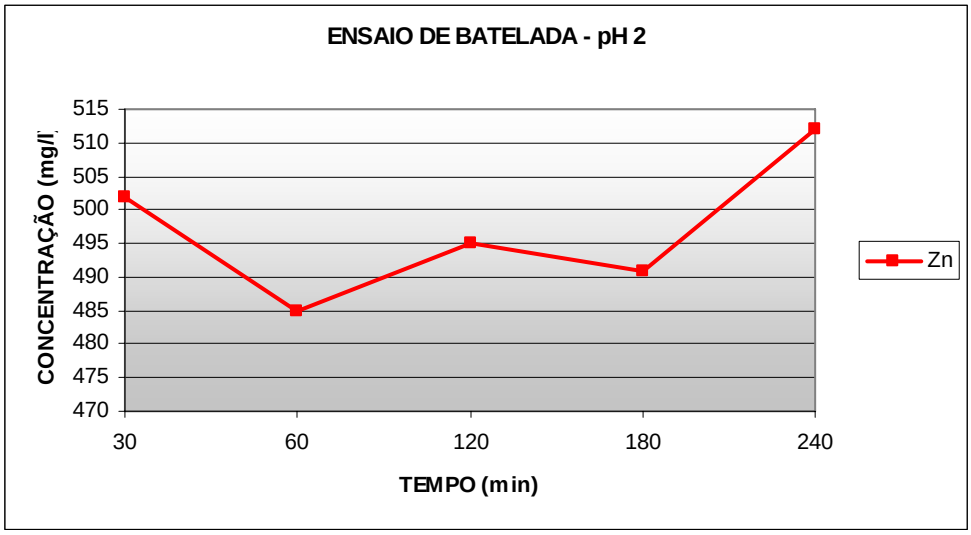



Figura 4.8 - Variação da concentração do Zn ao longo do tempo em pH 2.

As variações da concentração do zinco ao longo do tempo para a solução de lixiviação com pH 4 são apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar que o aumento do tempo de agitação promoveu um acréscimo na concentração de zinco de apenas 1,99% na solução final, porém a curva de concentração de zinco, que apresenta grandes variações ao longo do ensaio, parece apontar para o crescimento da concentração de zinco na solução final, para um tempo de agitação maior que o utilizado no ensaio.

O resultado mais expressivo dos três ensaios de batelada é a concentração obtida para o ensaio utilizando solução de lixiviação com pH 2 e tempo de agitação de 30 min. Fazendo-se o balanço de massa para este ensaio, obtem-se 15,06 mg de zinco (502 mg.$L^{-1}$ para 30 mL de solução), em 10g de solo, o que corresponde a uma extração de 0,001506 g de zinco por grama de rejeito.

### 4.2.4. Avaliação da mobilidade do Zn nas diversas soluções de lixiviação

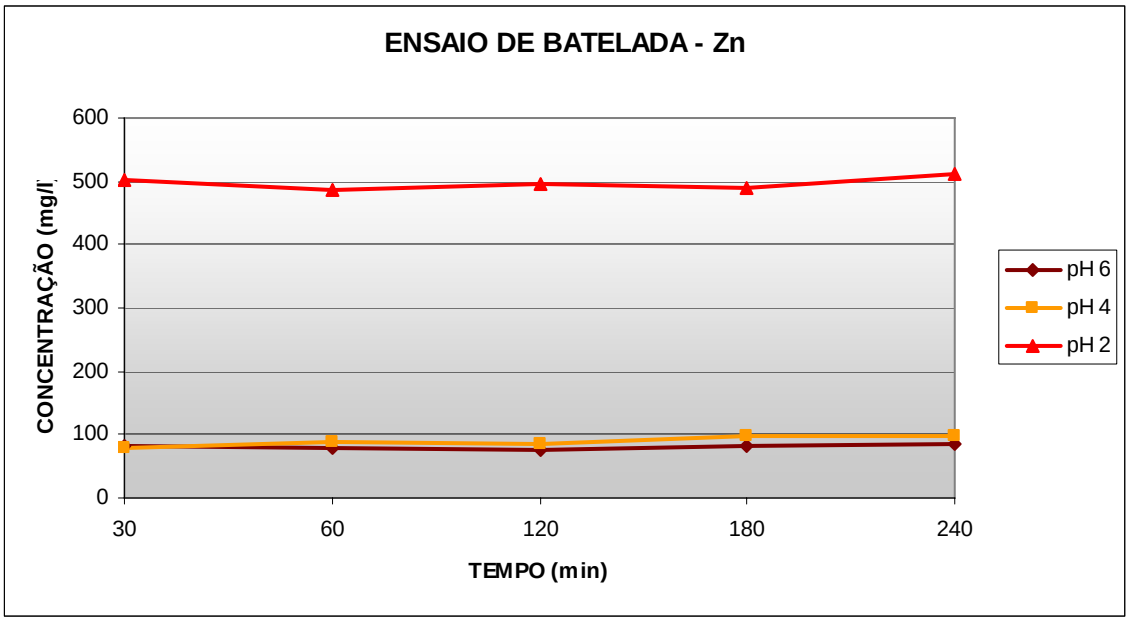



Figura 4.9 - Mobilidade do Zn com as soluções estudadas.

Assim como observado no ensaio de coluna, o ensaio de batelada reforça a indicação de uma maior mobilidade dos contaminantes com a redução do pH para 2. Não houve variação significativa nos ensaios em pH 6 e 4.

## 4.3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A extração de metais pesados do solo contaminado é um processo controlado pela dissolução da ligação metal-mineral, seguido da dispersão dos contaminantes na solução de lixiviação seja como emulsão, complexo ou suspensão.

A especiação dos metais pesados nos solos é complexa, havendo poucas informações na literatura sobre o comportamento da extração de metais em solos contaminados. A exposição do sistema solo-metal a diferentes soluções de lixiviação pode maximizar a concentração do zinco na solução, aumentando a eficiência do processo de remoção do material no rejeito.

O estudo realizado buscou fornecer alguns elementos a serem considerados na descontaminação de solos e rejeitos, visando a recuperação de metais pesados contaminantes.

O principal objetivo da utilização da técnica de lavagem de solo, seja como redução do volume de material contaminado por separação de partículas ou retirada de contaminantes adsorvidos no solo, é o retorno do solo limpo ao sítio contaminado, liberando as áreas anteriormente contaminadas para utilização pela sociedade.

Os resultados, tanto no ensaio de coluna quanto no de batelada, indicam que não há vantagem em reduzir o pH de 6 para 4, uma vez que não houve ganho significativo de retirada de contaminantes com esta redução. Ainda não está completamente entendido este comportamento, mas sabe-se que a complexação com outras substâncias pode ser responsável pela menor mobilidade dos contaminantes. A razão solo-solução no ensaio de batelada também pode influenciar no resultado final.

Os ensaios apontaram para mobilidade dos metais, especialmente em meio ácido, com pH em torno de 2.

### 4.3.1. Ensaios de coluna

Os resultados obtidos para o ensaio de coluna utilizando-se a solução com pH em torno de 4, não foram mais significativos em comparação aos resultados obtidos utilizando-se água destilada, conforme evidenciado na Figura 4.4.

Além de apresentar redução acentuada até o 5 NVv, a lavagem com solução de lixiviação em torno de 4 apresentou menores concentrações de Zn que os ensaios utilizando solução com pH 6 e 2. Dessa forma, a redução do pH de 6 para 4, com consumo de ácido sulfúrico, não trouxe ganho na quantidade de zinco retirado do rejeito.

### 4.3.2. Ensaios de Batelada

Foi observado no ensaio de batelada que o tempo de agitação não trouxe ganho na retirada dos contaminantes, sendo a concentração dos contaminantes aos 30 minutos praticamente a mesma observada aos 240 minutos para os ensaios com solução de lixiviação com pH 6 e 4. Para o ensaio com pH 2, após 240 min de agitação a curva apresentou crescimento, que pode apontar para aumento de concentração em tempos maiores de agitação.

### 4.3.3. Comparação dos resultados Coluna x Batelada

Os ensaios de coluna consumiram em média 830 ml de solução de lixiviação. Como cada corpo de prova tinha 60g, os ensaios de coluna foram realizados numa razão solo-solução de 1:13. Os ensaios de batelada foram realizados numa razão solo-solução de 1:3. Dessa forma, os ensaios de coluna consumiram quatro vezes mais solução de lixiviação que os ensaios de batelada.

Os ensaios de coluna utilizando solução de lixiviação com pH 2 obtiveram uma extração de 0,004378g de zinco por grama de rejeito. Os ensaios de batelada utilizando a mesma solução de lixiviação, com agitação durante 30 min, obtiveram uma extração de 0,001506 g de zinco

por grama de rejeito.

A eficiência da lixiviação em coluna foi 190,70% maior que a lixiviação por batelada, apesar do maior consumo de solução de lixiviação.

A solução de lixiviação, após a passagem pelo corpo de prova no ensaio em coluna, encontra-se pronta para ser enviada para o processo de recuperação do metal, enquanto o ensaio de batelada necessita de um processo adicional (centrifugação, filtro-prensa etc) separando o rejeito da solução de lixiviação, para que esta possa ser enviada para recuperação do metal.

# CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISA

## 5.1. CONCLUSÕES

Buscou-se nesse estudo determinar o potencial de extração de zinco de um rejeito, através de ensaios de lixiviação em coluna e em batelada, como parte de um processo de remediação. Os resultados obtidos evidenciaram retirada substancial de zinco, especialmente quando reduz-se o pH da solução de lixiviação para 2 utilizando-se ácido sulfúrico.

Não foi obtido ganho significativo de extração de zinco quando utilizada solução de lixiviação com pH 4 em comparação aos resultados obtidos nos ensaios com pH 6 e 2.

Os ensaios de batelada consumiram menores volumes de solução de lixiviação, mas necessitam de processo adicional para separação dos sedimentos, antes de se enviar a solução efluente para o tratamento.

Os ensaios de coluna consomem maiores volumes de solução de lixiviação, mas a solução efluente pode ser enviada diretamente para recuperação dos metais.

O estudo abre caminho para o aprofundamento do conhecimento no domínio de técnicas de remediação baseados na lavagem de solo *in situ* (soil flushing) ou *ex situ* (soil washing) em coluna ou em batelada.

As características da lavagem de solo demonstraram que a técnica deve ser seriamente considerada como opção de tratamento e estudos adicionais devem ser utilizados para determinar as maneiras de sua aplicação, sua viabilidade técnica e econômica.

Especialmente em países onde o controle de áreas contaminadas é precário, técnicas que reabilitem a área contaminada para utilização pela sociedade devem ser consideradas, uma vez que o risco de uma ocupação desordenada é grande, devido ao abandono a que estas áreas estão sujeitas, pelos proprietários e pelo poder público.

## 5.2. SUGESTÕES PARA PESQUISA

Como dito anteriormente, a técnica da lavagem de solo como solução de remediação para sítios contaminados, especialmente onde os contaminantes podem ser recuperados e reintroduzidos na cadeia produtiva, deve ser considerada.

Desta forma, visando fornecer subsídios para pesquisas futuras, estão listadas abaixo algumas sugestões para a complementação deste estudo ou para a utilização em estudos semelhantes:

- Repetição dos ensaios, com repetibilidade de três vezes para cada ensaio, garantindo a representatividade dos resultados. A disponibilidade dos equipamentos e o tempo necessário para que se possam obter os resultados das repetições de cada ensaio devem ser considerados, uma vez que as alíquotas devem ser analisadas o mais brevemente possível.

- Fazer os ensaios de batelada utilizando diferentes razões solo-solução e diferentes tempos de agitação.

- Fazer os ensaios de coluna utilizando diferentes gradientes hidráulicos e diferentes compactações .

- Fazer os ensaios utilizando diferentes agentes de lixiviação tais como: agentes quelantes, surfactantes etc.

- Fazer uma análise de viabilidade econômica do processo: eficiência x custos x benefícios.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984. *Determinação do limite de liquidez.* NBR 6459, Fevereiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984. *Determinação do limite de Plasticidade.* NBR 7180, Fevereiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984. *Análise granulométrica.* NBR 7181, Fevereiro.

ABUMAIZAR, R.J.; SMITH, E.H. , 1999, "Heavy metal contaminants removal by soil washing", *Journal of Hazardous Materials*, n. B70, p.71-86.

ALLOWAY, B. J., 1993, *Heavy metals in soils.* New York: Black Academic, 339 p.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behavior of metals. In: B.J. ALLOWAY (Ed.) *Heavy metals in soils*. London: Blackie Academic & Professional, 1990. p.11-37.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C., 2002, "Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, p.17-27.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A., 1992a, "Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH", *Soil Science*, v.153, n.3, p.195-204.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M.A. , 1992b, "Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption", *Soil Science*, v.153, n.4, p.331-337.

BOSCOV, M. E. G., 1997, *Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos.* Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

BRADY, C. N., 1989, *Natureza e Propriedade dos Solos.* 7ª ed, Rio de Janeiro, Freitas Bastos.

BRÜMMER, G.; TILLER, K.G.; HERMS, V.; CLAYTON, P.M. , 1983, "Adsorption/desorption and/or preciptation-dissolution process of zinc in soils", *Geoderma*, v.31, p.337-357.

BOWEN, H. J. M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press.

CAMARGO, O. A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S., 1989, "Adsorção de níquel em Latossolos paulistas", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.13, p.125-129.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, 2001. cap.5, p. 89-124

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001a, *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*, 2 ed., São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001b, Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. 247p

CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C., 2002, "Adsorption of cooper in the different sorbent/water ratios of soil systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, v.138, p.199-209.

CHAPMAN, D.L., 1913, “A contribuition to the teory of eletrocapillarity”, *Philosophical Magazine*, v. 25, n.6, pp. 475-481.

CLARK, C.J.; McBRIDE, M.B., 1984, "Chemisorption of Cu (II) and Co(II) on allophane and inogolite", *Clays and Clay Minerals*, v.32, p.300-310.

CLARK, R. G., 1998, *Theme lecture - realism in remediation*. In: *Environmental Geotechnics* ISBM, pp. 1257-1272. Ed. Seco e Pinto, 1998, Balkema, Rotterdam.

CLARKE, A. L., GRAHAM, E. R., 1968. "Zinc diffusion and distribution coefficients in soil as affected by soil texture, zinc concentration and pH", *Soil Science*, v. 6, n. 105, pp 409-418.

CUNHA, R.C. de A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T., 1994, "Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.18, p.15-20.

DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B.J., 1990, *Heavy metals in soils*. New York: Jonh Wiley, p. 177-193.

DE PAULA, E. H., 1999, *Estudo Experimental do Transporte e Retenção de Zn e Cu em um Solo Arenoso de Jacarepaguá*, Rio de Janeiro. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIAS, N.M.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A., 2001, "Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.297-304.

ECHEVERRÍA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J., 1998, "Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments", *Environmental Pollution*, v.101, n.275-284.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997, *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro. 212p.

FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C., 2003, "Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils", *Applied Geochemistry*, v.18, p.795-804.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; NEVES, J.C.L., 2000, "Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils", *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, v.31, n.17/18, p.2939-2958.

FORBES, E.A.; POSNER, Q.M.; QUIRK, J.P., 1976, "The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite", *Journal of Soil Science*, v.27, p.154-166.

FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L., 2001, "Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces", *Advances in Agronomy*, v.74, p.41-62.

FU, G.; ALLEN, H.E.; COWAN, C.E., 1991, "Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide", *Soil Science*, v.152, p.72-81.

GARCIA-MIRAGAYA, J.; PAGE, A. L., 1978, "Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition", *Water Air & Soil Pollution, Dordrecht*, v. 9, n. 3, p. 289-299.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; da SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R., 2001, "Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils", *Soil Science Society of America Journal*, v.65, p.1115-1121.

GOUY, G., 1910, “Sur la contitution de la charge eletrique a la surface d´um electrolyte”, *Anniue Phsique. Paris*, Serie 4, v. 9, pp. 457- 468.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., 1989, *Chemistry of the Elements*. Leeds: University Of Leeds. Department Of Inorganic And Structural Chemistry. 1542p.

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

HARTER, R.D.; NAIDU, R., 2001, "An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils", *Soil Science Society of America Journal*, v.65, n.3, p.597-612.

HEINRICHS, H.; SCHULTZ-DOBRICK, B.; WEDEPOHL, K. H.,, 1980, "Terrestrial geochemistry of CD, BI, TL, PB, ZN and RB", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford,

v. 44, n. 10, p. 1519-1532.

JAMES, R.O.; HEALY, T.W., 1972, "Adsorption of hydrolysable metals at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption", *Journal of Colloid Interface Science*, v.40, p.65-80.

JI G.L.; LI, H.Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 1997, p.65-79.

KABATA-PENDIA, A.; PENDIAS, H., 1984, Soil constituents. In: *Trace elements in soils and plants*. Florida: CRC Press, p.33-50.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., 2000, *Trace elements in soils and plants*. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, p. 331.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B. J., 1990, *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, p. 261-279.

KINNINBURG, D.G.; JACKSON, M.L..; SYERS, J.K., 1976, "Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hidrous oxide gels of iron and aluminum", *Soil Science Society of America Journal*, v.40, p.746-749.

KUO, S.; BAKER, A.S., 1980, "Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils", *Soil Science Society of America Journal*, v.44, p.969-974.

LAMBE, T. W., WHITMAN, R. V., 1969, *Soil Mechanics.* New York, John Wiley & Sons.

MARIZ, D. F., 1996, *Transporte de Contaminantes em Solos Não Saturados*. Primeiro Seminário de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MARSHALL, E. C., 1964, *The physical chemistry and mineralogy of soils.* vol. 1 Soil Materials, New York, John Wiley&Sons.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A., 2001, "Mobility of

heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils", *Environmental Pollution*, v.111, p.429-435.

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

MATTIAZZO-PREZZOTO, M. E., 1994, *Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH*, 197 p. Tese de Livre Docência - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP.

McBRIDE, M.B., 1989, "Reactions controlling heavy metal solubility in soils", *Advances in Soil Science*, v.10, p.1-47.

McBRIDE, M.B.; BLASIAK, J.J., 1979, "Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil", *Soil Science Society of America Journal*, v.43, p.866-870.

McKENZIE, R.M., 1980, "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron", *Australian Journal of Soil Research*, v.18, p.61-73.

McLAREN, R.G.; CRAWFORD, D.V., 1973, "Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils", *Journal of Soil Science*, v.24, p.443-452.

MEURER, E.J. *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173p.

MITCHELL, J. E., MADSEN, F. T., 1987, "Chemical effects on clay hydraulic condutivity". *Geothecnical Practice for Waste Disposal - Geothecnical Special Publication*, n 13, pp. 87-116.

MITCHELL, J. K., 1991. "Conduction Phenhomena: from teory to geotechnical practice". *Geotechnique*, v. 41, n. 3, pp. 299-340.

MITCHELL, J. K., 1993, *Fundamentals of Soil Behavior*. 2 ed. New York, John Wiley &Sons.

MSAKY, J.J.; CALVET, R., 1990, "Adsorption behavior of copper and zinc in soils - Influence of pH on adsorption characteristics", *Soil Science*, v.150, n.2, p.513-521.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G., 1994, "Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils", *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 45, n. 4, p. 419-429.

PARFITT, R. L., 1978, "Anion adsorption by soils and soil materials". A*dvances in Agronomy*, v. 30, pp. 1-42.

PARKER, J. C., VAN GENUCHTEN, M. TH., 1984, "Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments". *Virginia agricultural Experiment Station*, Bulletin 84-3, p.81.

PHILLIPS, I.R., 1999, "Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil", *Journal of Soil Contamination*, v., n.3, p.343-364.

PINTO, C.S., 2002, *Curso Básico de Mecânica dos solos em 16 aulas*. 2 ed. São Paulo, SP, Brasil, Oficina de textos.

POMBO, L.C.A., 1995, "Sorção de cádmio em solos do estado do Rio Grande do Sul", *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, p.19-24.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

SCHIANETZ, B., 1999, *Passivos ambientais: levantamento histórico, avaliação da periculosidade, ações de recuperação*. Curitiba, PR, SENAI.

SÁNCHEZ, L.E., 1998, *A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental. São Paulo*. 178p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SCHULTHESS, C.P.; HUANG, C.P., 1990, "Adsorption of heavy metal by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals", *Soil Science Society of America Journal*, v.54, p.679-688.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C., 2002, "Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides", *Communications of Soil Science and Plant Analysis*, v.33, n.19/20, p.3581-3592.

SINGH, B.; GILKES, R.J., 1992, "Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of South-Western Australia", *Journal of Soil Science*, v.43, p.77-98.

SPOSITO, G., 1989, *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 277p.

STUMM, W.; MORGAN., 1981, *Aquatic chemistry*. New York: John Willey, 47p.

SULLIVAN, P.J., 1977, "The principles of had and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soils", *Soil Science*, v.124, p.117-121.

TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M., 1992, "Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 147-154.

USEPA, 1992a. *Behavior of Metals in Soils*.

USEPA - Environmental Protection Agency, 1992a, *Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals.* Technical Resource Document, EPA/530/SW-87/006-F, Washington, April.

USEPA - Environmental Protection Agency, 1992b, *Standard methods for the examination of water and waste water*, America Public Health Association, New York.

USEPA, Environmental Protection Agency, 1992b, *Understanding Variation in Partition*

*Coefficient, Kd, Values – Volume I: The Kd Model, Methods of Measurements and Application of Chemical Reaction Codes*, EPA/402-R-99-004A. Office of Air and Radiation, Washington. 212p.

USEPA, Environmental Protection Agency, 1992c, *Technical Resource Document: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*, EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100p.

USEPA, Environmental Protection Agency, 2004, *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition)*, EPA-542-R-03-009., Washington. 50p.

VIEIRA, l.S., 1988, *Manual da Ciência do Solo: Com Ênfase em Solos Tropicais*.2 ed. São Paulo, SP, Brasil, Ed. Agronômica Ceres.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P., 1992, *Principles of contaminant transport in soils*. Elsevier. 342p.

YU, T.R., 1997, *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 505p.

ZHU, B.; ALVA, K., 1993, "Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength", *Soil Science*, v.155, n.1, p.61-66.

# ANEXOS

# DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

ENSAIO DE COLUNA - pH 6

| DETERMINAÇÃO DE UMIDADE | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| UMIDADE | | | | | | |
| cápsula $n^0$ | I-6 | I-34 | I-32 | | | |
| solo umido + capsula | 89,876 | 91,12 | 88,655 | | | |
| solo seco + capsula | 87,595 | 88,872 | 86,26 | | | |
| capsula | 13,52 | 13,643 | 13,4 | | | |
| água | 2,281 | 2,248 | 2,395 | | | |
| solo seco | 74,075 | 75,229 | 72,86 | | | |
| umidade (h%) | 3,08 | 2,99 | 3,29 | | | |
| umidade média | 3,12 | | | | | |

| **COPPE/UFRJ** | **PROGRAMA DE ENGENHARIA CIVIL** | |
|---|---|---|
| **ALUNO:** Rogério Marão | **LAB. DE GEOTECNIA - CARACTERIZAÇÃO** | |
| **CLIENTE:** | **AMOSTRA: INGÁ - ENSAIO pH 6** | |
| **COORDENADOR:** | **OPERADOR:** | **RESP. SETOR:** |
| **RECEBIDO EM __/__/__** | **DATA:** | **VISTO:** |

# DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

ENSAIO DE COLUNA - pH 4

| DETERMINAÇÃO DE UMIDADE | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| UMIDADE | | | | | | |
| cápsula $n^0$ | 26A | 534 | 6 | | | |
| solo umido + capsula | 41,276 | 33,998 | 48,327 | | | |
| solo seco + capsula | 40,4 | 33,36 | 47,33 | | | |
| capsula | 13,176 | 13,589 | 17,647 | | | |
| água | 0,876 | 0,638 | 0,997 | | | |
| solo seco | 27,224 | 19,771 | 29,683 | | | |
| umidade (h%) | 3,22 | 3,23 | 3,36 | | | |
| umidade média | 3,27 | | | | | |

| **COPPE/UFRJ** | **PROGRAMA DE ENGENHARIA CIVIL** | |
|---|---|---|
| **ALUNO:** Rogério Marão | **LAB. DE GEOTECNIA - CARACTERIZAÇÃO** | |
| **CLIENTE:** | **AMOSTRA: INGÁ - ENSAIO pH 4** | |
| **COORDENADOR:** | **OPERADOR:** | **RESP. SETOR:** |
| **RECEBIDO EM __/__/__** | **DATA:** | **VISTO:** |

# DETERMINAÇÃO DE UMIDADE

ENSAIO DE COLUNA - pH 2

| UMIDADE | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| cápsula $n^0$ | 26A | 534 | 6 | | | |
| solo umido + capsula | 41,233 | 33,973 | 48,259 | | | |
| solo seco + capsula | 40,4 | 33,36 | 47,33 | | | |
| capsula | 13,176 | 13,589 | 17,647 | | | |
| água | 0,833 | 0,613 | 0,929 | | | |
| solo seco | 27,224 | 19,771 | 29,683 | | | |
| umidade (h%) | 3,06 | 3,10 | 3,13 | | | |
| umidade média | 3,10 | | | | | |

| **COPPE/UFRJ** | **PROGRAMA DE ENGENHARIA CIVIL** | |
|---|---|---|
| **ALUNO:** Rogério Marão | **LAB. DE GEOTECNIA - CARACTERIZAÇÃO** | |
| **CLIENTE:** | **AMOSTRA: INGÁ - ENSAIO pH 4** | |
| **COORDENADOR:** | **OPERADOR:** | **RESP. SETOR:** |
| **RECEBIDO EM __/__/__** | **DATA:** | **VISTO:** |

# PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LIXIVIAÇÃO

1 mol de $H_2SO_4$ = 98g  (1 molar)

$$d = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{d} = \frac{98}{1{,}98}$$

Preparação da Solução 5M (1 litro)

$\frac{5x98}{1{,}98}$ = 248 ml de $H_2SO_4$ concentrado para 1 litro.

## PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO $10^{-2}$ MOLAR (0,01M)

1 litro x $10^{-2}$ = v x 5 M

$$v = \frac{10^{-2}}{5} = 2 \text{ x } 10^{-3} \text{ litros} = 0{,}002$$

Portanto, para preparar 1 litro de solução $10^{-2}$M deve-se adicionar 2 ml de solução 5M e completar o volume para 1 litro.

## PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO $10^{-4}$ MOLAR (0,01M)

Para preparar a solução $10^{-4}$M basta diluir a solução $10^{-2}$ na proporção 1:100.

# CÁLCULO DO VOLUME DE VAZIOS

- Determinar a densidade relativa dos grãos($\rho_s$) e o peso específico dos sólidos ($\gamma_s$);
- Medir o volume do anel;
- Determinar a umidade do solo (*w*);
- Determinar o peso específico natural do solo ($\gamma_n$);
- Determinar o peso específico aparente seco ($\gamma_d$)

$$\gamma d = \frac{\gamma n}{1 + w}$$

- Determinar o índice de vazios (*e*);

$$e = \frac{\gamma s}{\gamma d} - 1$$

- Determinar a porosidade (*n*);

$$n = \frac{e}{1 + e}$$

- O volume de vazios (Vv) é igual ao volume total vezes a porosidade (Vv = Vt x *n*).

# CÁLCULO DO VOLUME DE VAZIOS

Determinação do volume de vazios para o ensaio de coluna com pH 6 (água destilada)

- $\gamma_s = 27{,}18$ kN/m$^3$
- Volume do anel = 49,087 cm$^3$
- Umidade do solo $w$ = 3,12 %
- $\gamma_n = 12{,}20$ kN/m$^3$
- Determinar o peso específico aparente seco ($\gamma_d$)

$$\gamma d = \frac{\gamma n}{1+w} = \frac{12{,}20}{1+0{,}0312} = 11{,}830$$

- Determinar o índice de vazios ($e$);

$$e = \frac{\gamma s}{\gamma d} - 1 = \frac{27{,}180}{11{,}830} - 1 = 1{,}297$$

- Determinar a porosidade ($n$);

$$n = \frac{e}{1+e} = 0{,}5646 = 56{,}46\%$$

- O volume de vazios (Vv) é igual ao volume total vezes a porosidade (Vv = Vt x $n$).

Vv = 49,087 x 0,5646

Vv = 27,71 cm$^3$

Para umidade de 3,27%, o volume de vazios é de 27,74 cm$^3$.

Para umidade igual a 3,10% o volume de vazios é de 27,70 cm$^3$.