

## Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil

(Sorption aspects for unconsolidated materials  
of the São Carlos region (SP), Brazil)

Lázaro Valentin Zuquette

*Departamento de Geotecnia. Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil  
E-mail: lazarus1@sc.usp.br*

Everaldo M. Silva Jr

*Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil  
E-mail: everaldo@sc.usp.br*

Antonio Garcia

*Departamento de Geotecnia. Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil  
E-mail: antoniog@sc.usp.br*

### Resumo

O transporte de poluentes líquidos e gasosos, em meios geológicos porosos, depende das características físicas e químicas dos materiais inconsolidados, rochas, águas, assim como das características dos poluentes. Entre essas características, os aspectos da sorção têm importância fundamental e são função da mineralogia e respectivas proporções, pH, Eh e das características dos vazios. Na região de São Carlos, centro leste do Estado de São Paulo, Brasil, ocorrem 2 tipos de materiais inconsolidados, sendo um residual dos arenitos com cimento constituído de finos e, secundariamente, argilitos, siltitos e conglomerados da Formação Itaqueri, de idade cretácea, e outro sedimento arenoso de idade terciária. Esses materiais geológicos constituem as bases de muitos locais onde são lançados produtos químicos, caracterizados como fontes de poluição difusa ou pontual, e, por este motivo, foi desenvolvido um estudo para avaliá-los quanto aos aspectos de sorção para alguns cátions inorgânicos que são frequentes nessas fontes, em concentrações variadas. Para tal, foram caracterizados ainda quanto ao peso específico dos sólidos, granulometria, mineralogia e índices físico-químicos. Para avaliar os aspectos de sorção, foram desenvolvidos ensaios de equilíbrio em lote (Batch Test), utilizando soluções químicas de KCl, ZnCl<sub>2</sub> e CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, considerando três valores de pH para as soluções constituídas pelos materiais inconsolidados e as espécies químicas, assim como a mistura das três soluções.

**Palavras-chave:** Sorção, ensaios em lote, materiais inconsolidados, São Carlos, Brasil.

### Abstract

*The transport of liquid and gaseous pollutants through porous geological media depends on the physical and chemical characteristics of the unconsolidated material, rocks and water, associated with the characteristics of the pollutants. Of these characteristics, the sorption aspect is of fundamental importance and is a function of the mineral proportions, pH, Eh and void aspects encountered in the porous media. In the São Carlos region, located in the eastern-central part of the State of São Paulo, Brazil, there are basically two types of unconsolidated materials: the first is a residual from sandstones cemented with fines and the secondarily composed of claystones, siltstones and conglomerates from the Cretaceous Period that constitute the Itaqueri Formation; the second is a sandy sediment of the Tertiary Period. These geological conditions are found in areas where chemical products are disposed of, characterized as either diffuse or point pollutions sources. Because of this situation, a study was developed to evaluate the sorption aspects of some inorganic cations that are frequently found in these sources, in varied concentrations. Taken into consideration were their physical/chemical properties, such as: specific weight, grain size, mineralogy, cationic exchange capacity, pH, hydraulic conductivity. Batch tests were run using solutions of KCl, ZnCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O at three different pH values, and then with a combined solution (KCl + ZnCl<sub>2</sub> + CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), also at three different pH values.*

**Keywords:** Sorption, batch tests, unconsolidated material, São Carlos, Brazil.

## 1. Introdução

Atualmente, existem fontes de poluição de natureza pontual e difusa distribuídas em todas as regiões, com maior ou menor frequência, com volumes variados e, na maioria das vezes, sendo instaladas sem nenhuma base técnica e uso de recursos tecnológicos. Os produtos biológicos e químicos constantes dessas fontes são transportados até a zona saturada, seja pela água contida nos resíduos ou rejeitos constituinte das fontes, seja devido à infiltração das águas de chuva, ou mesmo devido a processos de irrigação. Por outro lado, a manutenção da qualidade das águas subterrâneas é um dos principais pontos dos estudos ambientais, por se caracterizarem como reservas de exploração direta e por serem responsáveis pela manutenção dos canais de drenagem superficiais. Dessa forma, os materiais geológicos são o meio poroso por onde esses líquidos ou gases percolam até atingir a zona saturada. Assim, os materiais geológicos, em função das suas características genéticas e geotécnicas, podem atuar como barreiras naturais ou facilitar o fluxo desses poluentes. A região de São Carlos é constituída por materiais geológicos (rochosos e inconsolidados) das formações Botucatu, Serra Geral e Itaqueri e por um pacote de sedimentos terciários. A zona saturada está diretamente relacionada aos canais de drenagem com fluxo permanente, portanto a profundidade, da mesma, varia em relação aos vales e altos topográficos. Nesse estudo, buscou-se avaliar as condições de sorção, visto que esse aspecto tem importância fundamental, quando consideramos as características hidráulicas naturais dos materiais geológicos e as previsões temporais quanto à contaminação das águas subsuperficiais. Assim, esse estudo apresenta um grupo de dados relativos à sorção obtidos para os materiais inconsolidados da região de São Carlos.

## 2. Aspectos da sorção de solutos

Os processos de transporte de poluentes, em meio porosos, controlam a

quantidade de poluentes transportados, em qualquer período, em uma particular parte do meio poroso, e a extensão atingida, seja para condições miscíveis e imiscíveis. Esse transporte é controlado por um grupo de processos físicos, químicos e biológicos, que englobam advecção, difusão, dispersão, capilaridade, processos de bioacumulação, precipitação, biodegradação, adsorção e desorção, volatilização, complexação e outros. Os aspectos químicos mais relevantes são responsáveis pela diminuição da concentração das soluções que percolam o sistema e que, portanto, retardam o movimento da frente devido à transferência dos contaminantes da fase líquida para a superfície sólida. Em materiais geológicos, esse aspecto químico são os relativos à interação entre o contaminante e a superfície sólida (sorção/desorção, troca iônica, complexação) e aqueles devido às mudanças na forma do contaminante, que, subsequentemente, reagirá com a fase sólida (oxidação/redução e dissolução/precipitação). Devido à grande variedade de composição mineralógica e dos resíduos e das condições físico-químicas nos sítios de disposição, a identificação exata do mecanismo atenuante é difícil, somando a essa questão, o fato de que, normalmente, esses mecanismos atuam de forma simultânea.

### 2.1 Aspectos básicos da sorção

Segundo Yong et al. (1992), sorção é um termo genérico utilizado para indicar o processo pelo qual os solutos (íons, moléculas e compostos) são repartidos entre a fase líquido-gasosa e a superfície das partículas sólidas. O termo sorção deve ser usado quando há dificuldade de discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação e precipitação, representando, então, o processo geral de transferência de matéria para as partículas sólidas. Adsorção é definida como a acumulação de um ente químico em uma interface entre fases de matéria. Já o termo absorção refere-se ao processo de acumulação de um ente químico em cavidades no interior de um componente da fase absorvente (mineral).

Considera-se precipitação quando existe a transferência de soluto da fase aquosa para a superfície da fase sólida, resultando em uma nova substância, com uma nova fase sólida cristalina. O processo de precipitação ocorre em 2 fases, de nucleação e de crescimento da partícula, e pode se formar na superfície das partículas ou nos poros interpartículas. O pH do material geológico e da fase líquida, o Eh, e a concentração dos contaminantes são os principais controladores desse processo.

Quando líquidos poluídos percolam os materiais geológicos, parte dos íons e/ou moléculas podem ser adsorvidos pelas partículas que constituem os materiais geológicos, sejam minerais ou materiais orgânicos. Tal processo ocorre, quando surge uma condição específica, denominada de equilíbrio de absorção, a qual poderá modificar-se quando um ou mais dos atributos controladores (pH, pressão e temperatura) sofrerem alteração. A relação entre a concentração adsorvida e a concentração em equilíbrio é denominada de isoterma de adsorção (Figura 1).

A taxa de adsorção está relacionada à carga eletrostática das partículas que constituem os materiais geológicos. Em solos de clima tropical, tais partículas são, geralmente, variáveis (positiva e negativa) sendo resultantes da assembléia mineralógica e do pH.

Para um determinado valor de pH, o balanço das cargas superficiais variáveis pode ser nulo, sendo denominado de  $pH_0$  do componente carga variável (ponto de carga Zero), e ponto de efeito salino zero (PESZ), para cargas variáveis e permanentes, e, quando o componente carga permanente for zero, o  $pH_0$  será igual ao PESZ.

A sorção, normalmente, é representada por isotermas que são obtidas a partir de ensaios laboratoriais: (1) Reação de um material geológico e uma solução aquosa, com composição conhecida, para uma temperatura e pressão e para um período de tempo (Batch test); (2) Análise química do solo e da solução com a determinação de suas composições.

Os ensaios devem ser desenvolvidos em tempos que sejam suficientes para que ocorra o máximo de sorção, mas que não sejam tão extensos a ponto de ocorrer reações químicas não consideradas na sorção (adsorção e precipitação). Assume-se que ocorre uma condição de equilíbrio entre as fases líquida e sólida e que a reação de sorção se dá de forma rápida o suficiente para ser considerada instantânea, quando comparada com a velocidade da água subsuperficial.

## 2.2 Modelos de adsorção

As isotermas de adsorção não podem ser analisadas como se não apresentassem nenhum mecanismo específico de adsorção, mas como um modelo que pode ser usado como ferramenta de previsão. Entre as 4 categorias, a L e a C (Figura 1) são encontradas para materiais geológicos, sendo que a L é conhecida, em termos matemáticos, como equações de Langmuir ou Freundlich, e a C, como linear.

A taxa de adsorção está relacionada à carga eletrostática das partículas que constituem os materiais geológicos. Em geral, as cargas eletrostáticas em solos de clima tropical são variáveis (positiva e negativa), sendo resultantes da assembléia mineralógica e do pH.

### A - Linear

Os dados de adsorção são estabelecidos para se aproximarem adequadamente das variações de concentração, limitados através de modelos lineares da seguinte forma:

$$S = K_d C$$

onde:

$S$  é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido em equilíbrio com uma solução de concentração  $C$  e  $K_d$  é o coeficiente de distribuição. Essa fórmula pode ser associada a qualquer um dos inúmeros modelos conceituais não lineares.

Citam-se, a seguir, os modelos clássicos de Freundlich, Langmuir.

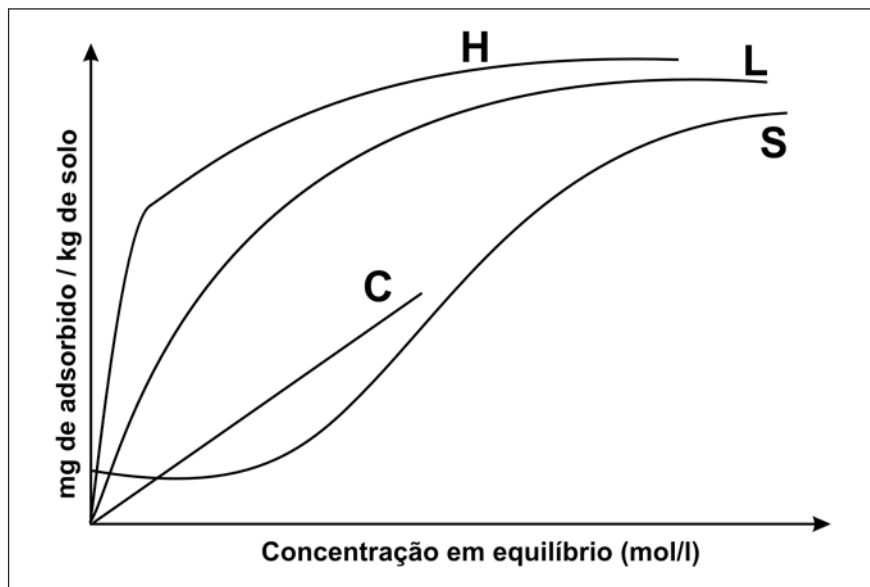


Figura 1 - Tipos clássicos de isotermas de adsorção.

### B - Freundlich

Quando uma relação de adsorção puder ser representada como uma linha reta no papel log-log, então ela é, matematicamente, descrita pela isoterma de Freundlich:

$$\log S = j \cdot \log C + \log K_f$$

$$S = K_f C^j$$

onde:

$S$  é a massa do soluto sorvida por unidade de massa seca de solo.

$C$  é a concentração do soluto.

$K_f$  é o coeficiente de distribuição;

$j$  é o coeficiente que especifica o tipo de sorção.

Se  $j > 1$  a sorção é favorável.

Se  $j = 1$  a sorção é linear.

Se  $j < 1$  então a sorção é desfavorável.

A declividade da curva no papel log-log é representada por  $j$ . Na relação de  $S$  versus  $C$ , quando for linear,  $j$  tem um valor unitário. Sobre essas condições, a derivada de  $S$  em função de  $C$  é:

$$\frac{dS}{dC} = K_d$$

### C - Langmuir

Essa isoterma pode ser determinada pela relação de  $C/S$ . Se esse gráfico resultar numa linha reta, então é uma isoterma de adsorção de Langmuir, sendo, esse gráfico determinado por:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b}$$

onde:

$C$  é a concentração de equilíbrio do íon em contato com o solo.

$S$  é a quantidade de íon adsorvido por unidade de peso em solo.

$a$  é uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação (cm/mg).

$b$  é a adsorção máxima de soluto pelo solo (mg/Kg).

## 3. Materiais e métodos

O estudo foi desenvolvido a partir dos mapas geológicos e de materiais inconsolidados elaborados por Palma e Zuquette (2004), que possibilitaram a seleção de locais para obtenção das amostras deformadas e indeformadas dos materiais inconsolidados retrabalhados e residuais arenosos. A Figura 2 mostra as diferentes etapas envolvidas

no estudo, assim como atividades primordiais associadas a cada etapa. As amostras foram obtidas em poços, de maneira a não conter anomalias que vissem afetar os ensaios de sorção, como a presença de matéria orgânica e raízes. As amostras indeformadas foram submetidas a ensaios para obtenção do peso específico aparente seco natural, condutividade hidráulica e a porosidade, enquanto as deformadas foram submetidas a um conjunto de ensaios relativos à determinação de peso específico dos sólidos, granulometria conjunta, capacidade de troca catiônica, superfície específica e mineralogia. Após a caracterização dos dois materiais inconsolidados, foram desenvolvidos os ensaios de equilíbrio em lote para diferentes concentrações, conforme Tabela 1. Para a obtenção das isotermas, existem dois métodos: (1) variam-se somente as concentrações, através de diluições, permanecendo fixos a massa do material geológico e o volume da solução (isoterma CSI) e (2) mantêm-se constante a concentração e o volume da solução, variando-se, somente, a quantidade de material geológico (isoterma ECI). O ensaio de equilíbrio em lote consiste, basicamente, na suspensão e agitação do material geológico (particulado) em soluções químicas com concentrações variadas, em temperatura específica, até que o equilíbrio físico-químico se estabeleça, ou seja, o ponto onde não há mais sorção de soluto pelas superfícies dos componentes sólidos, que constituem o material geológico (USEPA, 1992). A determinação da relação solo: solução foi considerada com base na experiência anterior de 1:5 e o tempo de equilíbrio adotado foi de 24 horas. As amostras, para esse ensaio, foram de cerca de 20 g, em função das características texturais e mineralógicas, e não sofreram nenhum tipo de tratamento químico ou físico. Em função da proporção 1:5, foram usados cerca de 100ml de soluções com os componentes químicos para cada uma das diferentes concentrações. Para cada material inconsolidado, foram realizados 2 conjuntos de ensaios de sorção, com repetições, considerando, como método de obtenção de isotermas, o CSI. O primeiro conjunto

com solução de  $KCl$ ,  $CuCl_2 \cdot H_2O$  e  $ZnCl_2$ , ensaiadas foi considerado a partir de três diferentes valores de pH e o segundo, a partir da mistura das soluções anteriores. Os valores de pH foram selecionados considerando a faixa de pH que é mais favorável à adsorção em relação à mineralogia dos materiais geológicos, assim como em função de se buscar evitar os processos de precipitação e ainda, de propiciar a manutenção dos componentes na fase iônica de acordo com estudos de McKenzie (1980), Schindler

e Stumm (1987), Zachara et al. (1991), Wang et al. (1997) e Bradbury e Baeyens (1999). Esses componentes químicos foram selecionados a partir de levantamentos dos tipos de fontes de poluentes existentes na região. Para todas as misturas (sólido + líquido), foram preparadas 3 amostras, sendo uma para controle intermediário e outra para comparação dos resultados, no final do ensaio. As concentrações escolhidas para os ensaios buscam representar as diferentes magnitudes das fontes existentes na região.

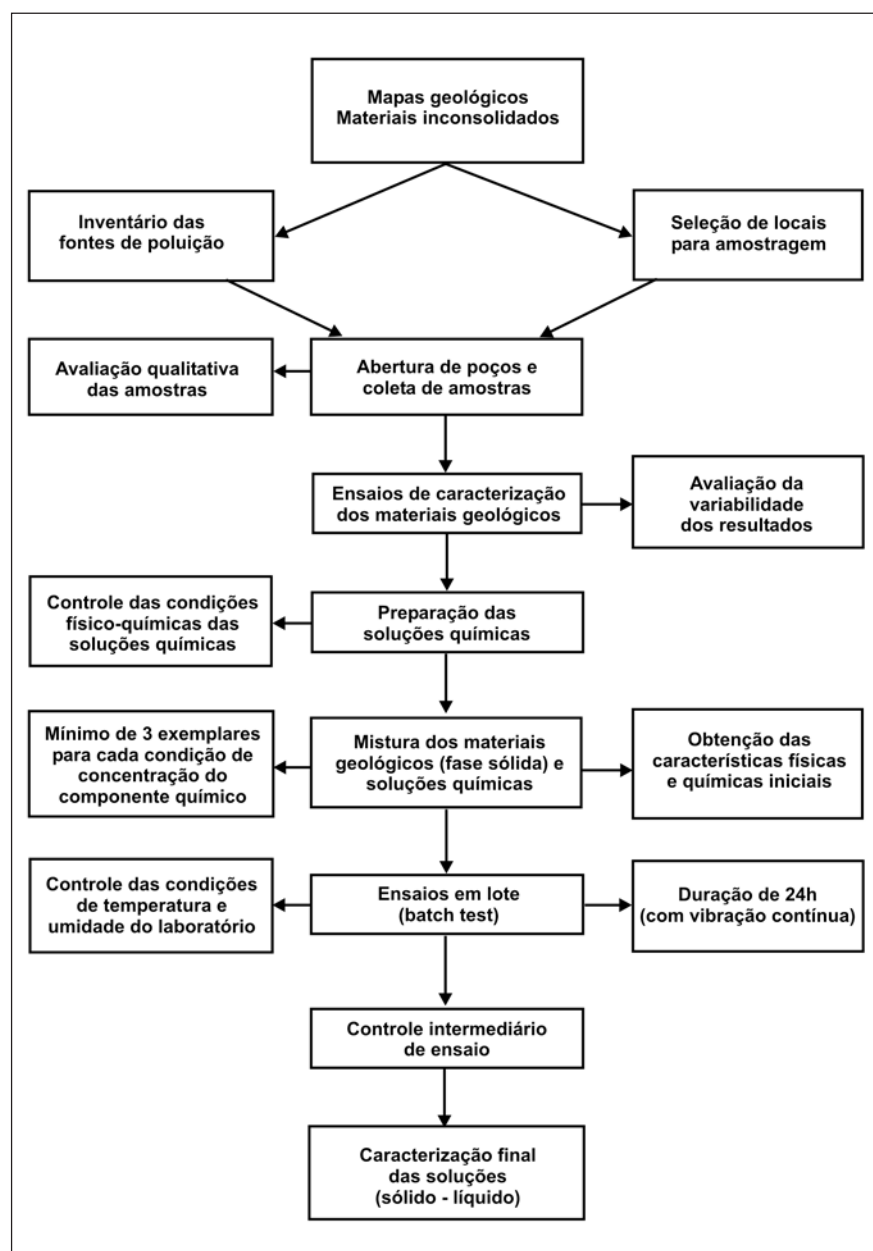


Figura 2 - Fluxograma das diferentes etapas do desenvolvimento do estudo.

## 4. Resultados

Na Tabela 1, encontram-se os resultados obtidos da caracterização básica dos dois materiais inconsolidados, enquanto, na Tabela 2, estão as concentrações das soluções químicas utilizadas nos ensaios em lote (Batch test).

Os resultados de pH, para o final dos ensaios, podem ser observados nas Figuras 3 e 4. Nota-se que, para todas as condições, ocorreram diminuições em relação ao pH inicial, sendo que, para o material retrabalhado os pHs atingiram valores abaixo do  $pH_0$  (4,7) e próximos para o  $pH_0$  do residual que é de 3,7. Por outro lado, os valores de pH finais estão abaixo dos valores de  $pH_{50}$ , para o Cu e Zn, para meios ricos em minerais de óxidos e hidróxidos de Al e Fe, que são componentes importantes dos dois materiais geológicos estudados.

Nas Figuras 5 a 8, encontram-se os resultados obtidos e as isotermas para as condições linear, Freundlich e Langmuir, enquanto que, na Tabela 3, observam-se os parâmetros de sorção, para as diferentes concentrações e misturas. Frente às condições específicas de pH e concentrações, o zinco (Zn) apresenta comportamento bem específico, com resultados insatisfatórios, quando das condições de Langmuir, e mais adequados, para a linear e de Freundlich. Para o potássio (K), os resultados, para a condição linear não são adequados. Os materiais retrabalhados, por possuem maior teor de óxidos e hidróxidos,

Tabela 1 - Características físico-químicas básicas.

| Propriedades  | Materiais inconsolidados retrabalhados arenosos         | Materiais inconsolidados residuais da Formação Itaqueri |
|---|---|---|
| Areia (%)   | 58  | 55  |
| Silte (%)   | 8   | 17  |
| Argila (%)  | 34  | 28  |
| Peso específico aparente seco máximo (KN/m <sup>3</sup> ) | 16,8  | 16,4  |
| Peso específico aparente seco campo (KN/m <sup>3</sup> )  | 12,25 a 13,13   | 13,61 a 14,41   |
| Umidade ótima (%)   | 18,7  | 20,4  |
| Peso específico dos sólidos (KN/m <sup>3</sup> )          | 27,16   | 27,12   |
| Limite de liquidez (%)                                    | 39,2  | 46,5  |
| Índice de plasticidade (%)                                | 12,3  | 17,8  |
| pH H <sub>2</sub> O                                       | 5,16  | 5,19  |
| pH KCl  | 4,87  | 3,98  |
| $\Delta pH$   | 0,27  | 1,21  |
| $pH_0$  | 4,7   | 3,7   |
| Capacidade de troca catiônica (cmol (+)/Kg)               | 3,4   | 5,9   |
| Condutividade hidráulica natural (m/s)                    | $10^{-6} - 10^{-7}$                                     | $10^{-6} - 10^{-7}$                                     |
| Mineralogia   | Caulinita, quartzo, gibsita, goetita, óxidos/hidróxidos | Quartzo, caulinita, illita, gibsita                     |

Tabela 2 - Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de sorção.

| Solução/Concentração (ppm)          |                                     | 1     | 2      | 3      | 4     | 5      | 6      | 7      |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| KCl                                 |                                     | 55    | 155    | 310    | 490   | 616    |        |        |
| CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O |                                     | 69,05 | 119,05 | 285,71 | 400   | 540,95 |        |        |
| ZnCl <sub>2</sub>                   |                                     | 49    | 148    | 295    | 492   | 645    |        |        |
| Mistura                             | KCl                                 | 22    | 30     | 45     | 66    | 90     | 130    | 175    |
|                                     | CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O | 20    | 30,38  | 52,02  | 71,72 | 105,05 | 146,46 | 196,97 |
|                                     | ZnCl <sub>2</sub>                   | 15,31 | 28,06  | 37,76  | 55,1  | 73,47  | 110,2  | 151,02 |
|                                     | Total                               | 57    | 88     | 134    | 193   | 268    | 386    | 523    |

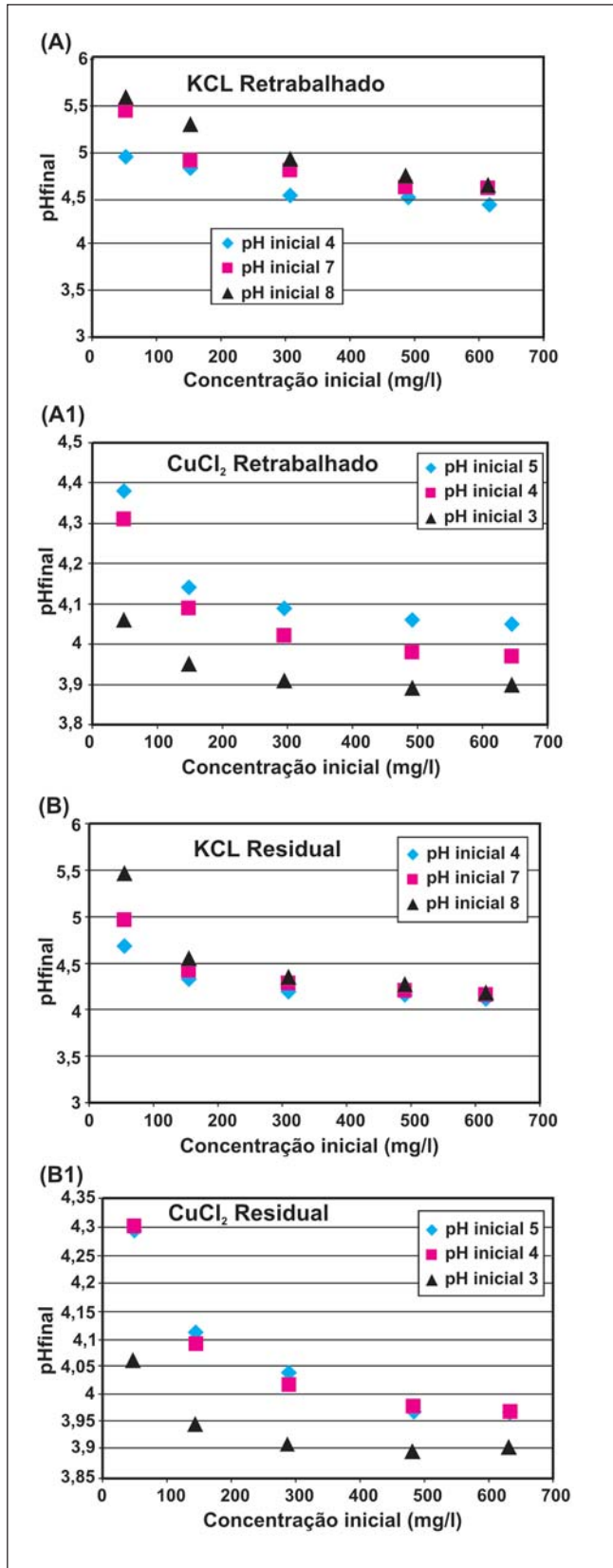


Figura 3 - Valores finais de pH após ensaio em lote para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).

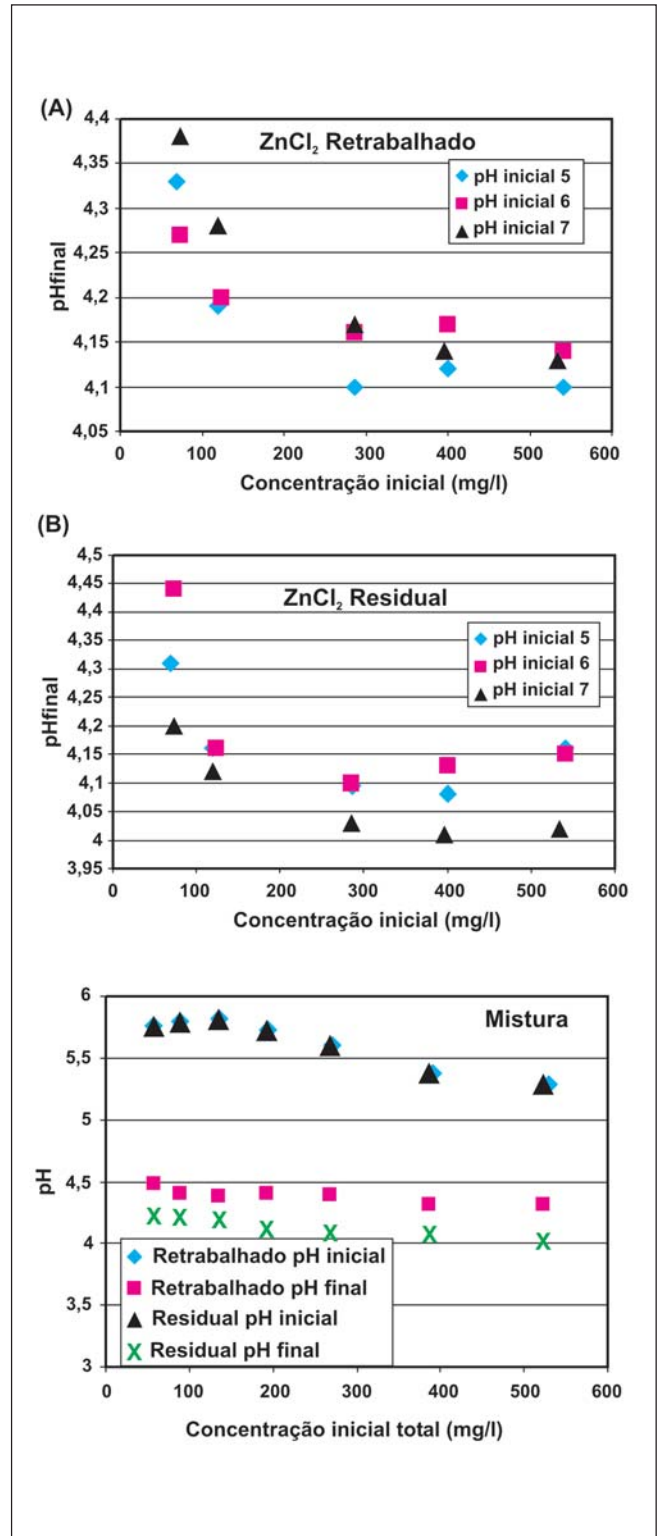
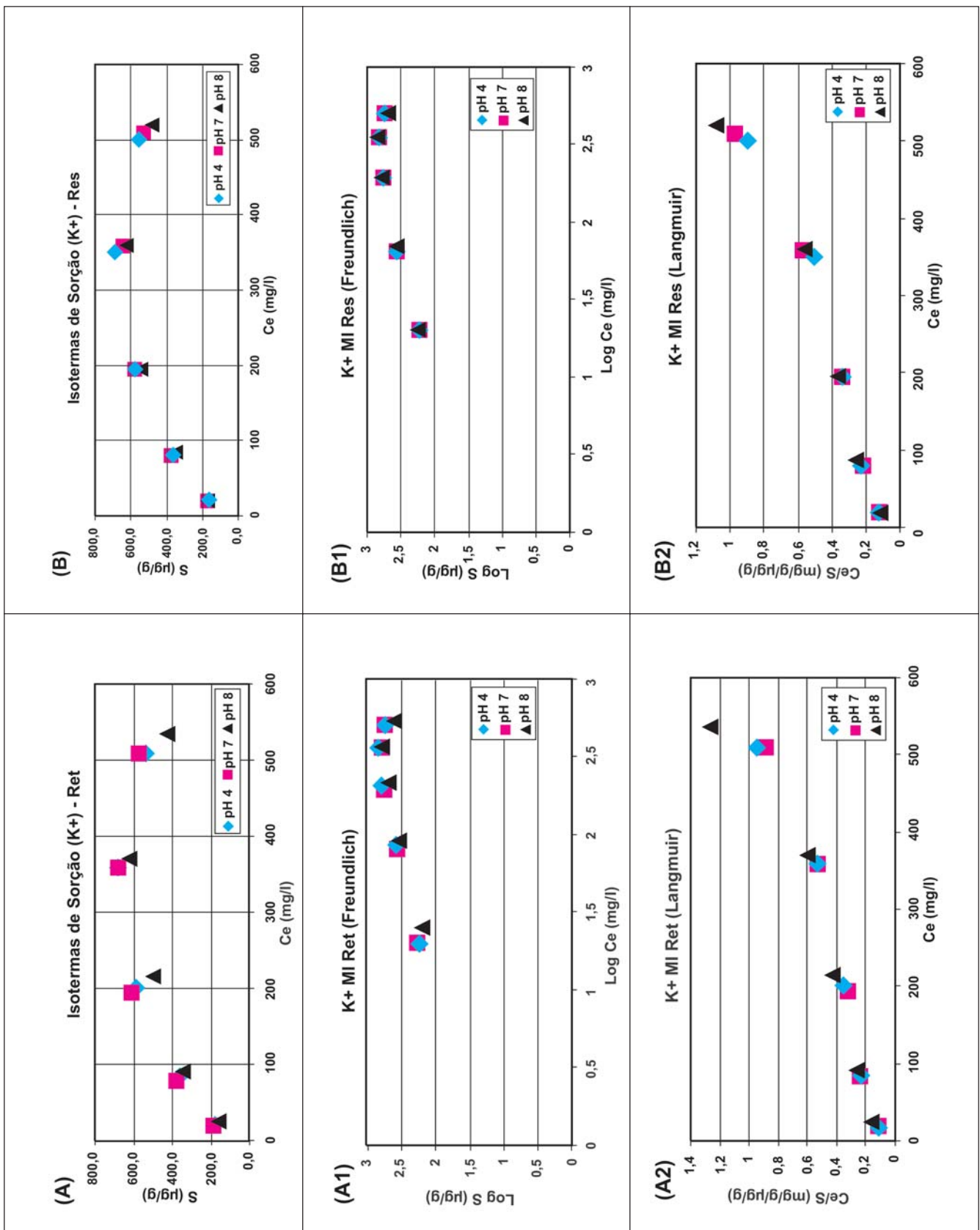
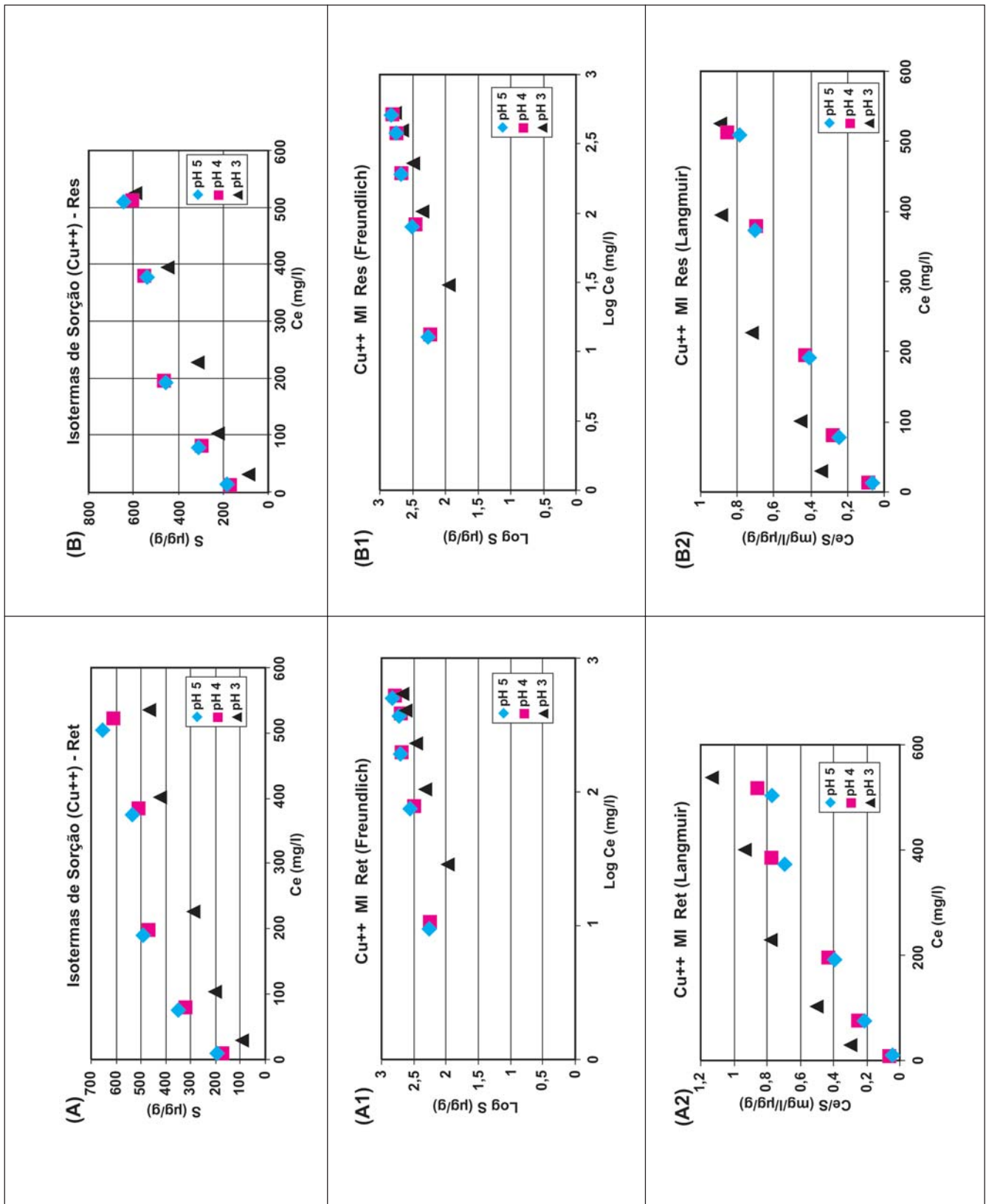


Figura 4 - Valores finais de pH após o ensaio em lote para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).



MI Ret, Ret - Retrabalhado; MI Res, Res. - Residual.

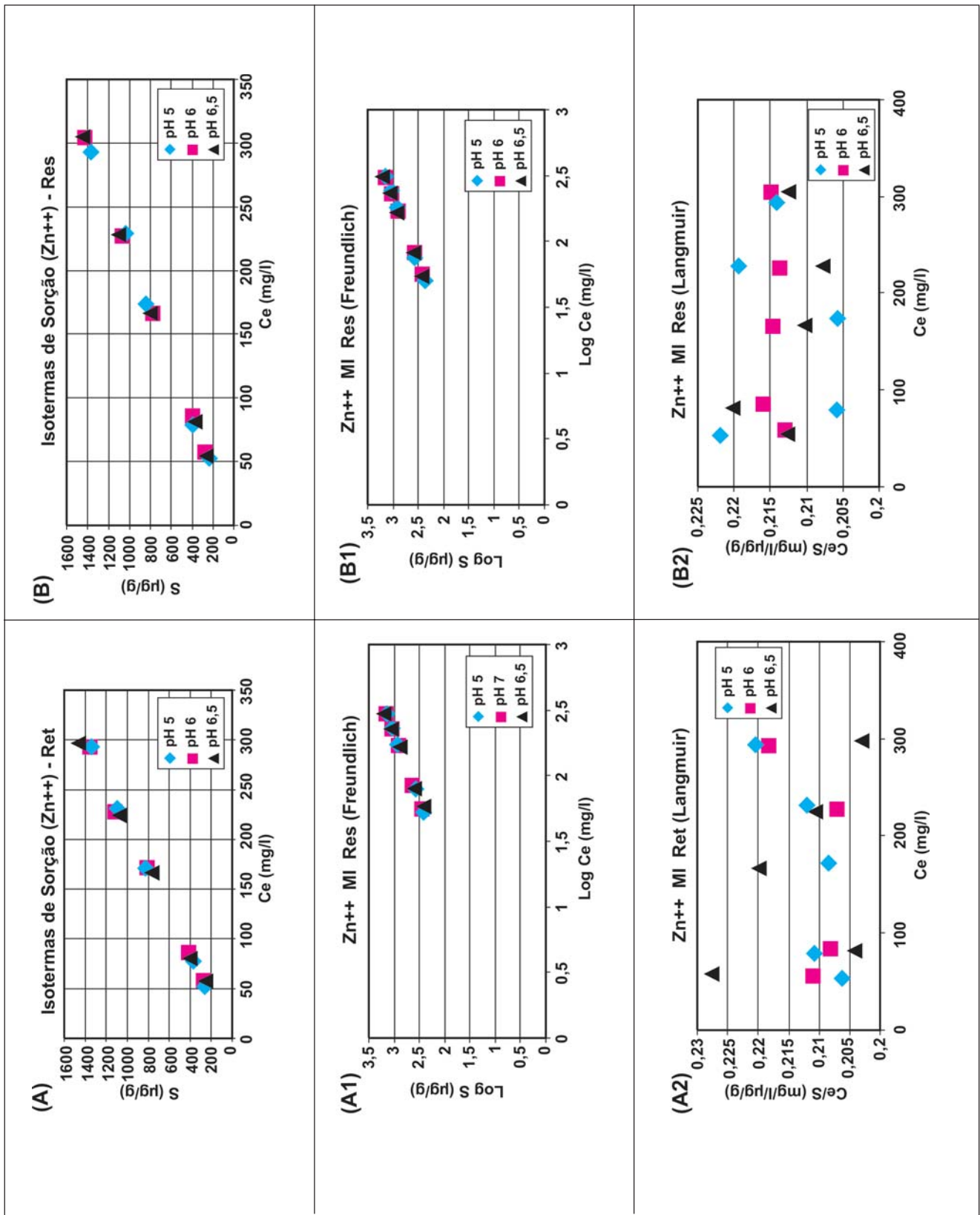
Figura 5 - Isothermas para o íon K+ para o material inconsolidado re trabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).



MIRet, Ret - Retrabalhado; MI Res, Res. - Residual.

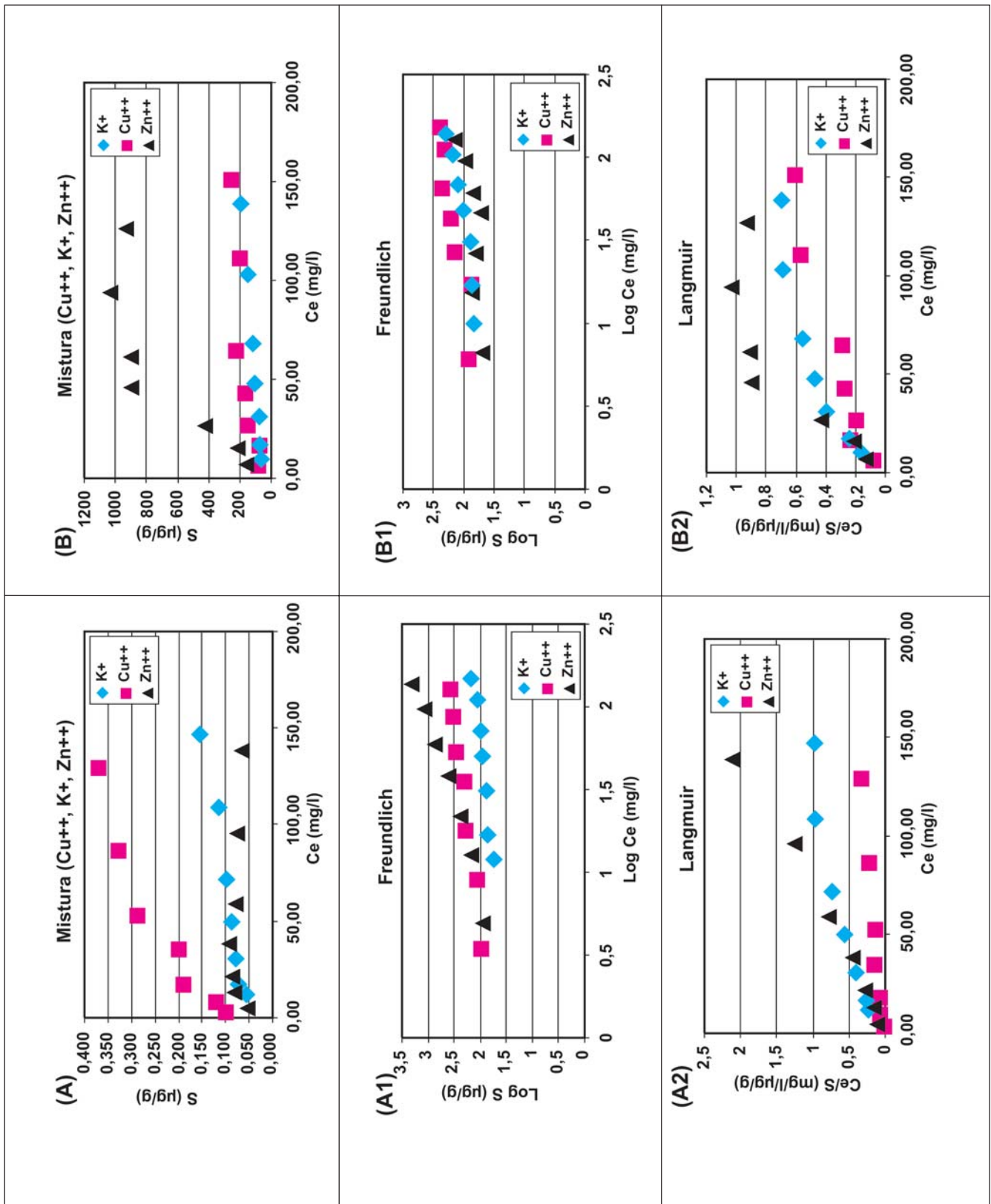
**Figura 6** - Isothermas para o íon Cu<sup>++</sup> para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).





MIRet, Ret - Retrabalhado; MI Res, Res. - Residual.

**Figura 7** - Isothermas para o íon Zn<sup>++</sup> para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).



MI Ret, Ret - Retrabalhado; MI Res, Res. - Residual.

**Figura 8** - Isotermas para os íons  $Cu^{++}$ ,  $K^+$  e  $Zn^{++}$  (mistura) para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri.

Tabela 3 - Parâmetros de sorção para condição linear, Freundlich e Langmuir.

|                        | Solução           | Íons                                | pH inicial       | Linear           |                | Freundlich |           |                | Langmuir |          |                |        |
|------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|----------------|------------|-----------|----------------|----------|----------|----------------|--------|
|                        |                   |                                     |                  | Kd               | R <sup>2</sup> | j          | Kf (µg/g) | R <sup>2</sup> | b        | a        | R <sup>2</sup> |        |
| Material Inconsolidado | Retrabalhado      | KCl                                 | K+               | 8                | 1,383          | -0,74      | 0,3022    | 54             | 0,80     | 500      | 0,0427         | 0,91   |
|                        |                   |                                     |                  | 7                | 1,38           | -0,74      | 0,388     | 64             | 0,898    | 66,666   | 0,2479         | 0,97   |
|                        |                   |                                     |                  | 4                | 1,383          | -0,74      | 0,388     | 64             | 0,89     | 625      | 0,0257         | 0,95   |
|                        |                   | CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O | Cu <sup>++</sup> | 3                | 1,004          | 0,75       | 0,5477    | 15             | 0,996    | 625      | 0,0049         | 0,96   |
|                        |                   |                                     |                  | 4                | 1,356          | -0,097     | 0,3098    | 85             | 0,99     | 625      | 0,0174         | 0,98   |
|                        |                   |                                     |                  | 5                | 1,489          | 0,01       | 0,3098    | 85             | 0,99     | 666,66   | 0,017          | 0,97   |
|                        |                   | ZnCl <sub>2</sub>                   | Zn <sup>++</sup> | 5                | 4,687          | 0,997      | 0,9738    | 6              | 0,997    | 25000    | 0,0001         | 0,70   |
|                        |                   |                                     |                  | 6                | 4,687          | 0,997      | 0,9738    | 6              | 0,997    | 25000    | 0,0001         | 0,70   |
|                        |                   |                                     |                  | 6,5              | 4,687          | 0,997      | 0,9738    | 6              | 0,997    | 25000    | 0,0001         | 0,70   |
|                        | Solução Combinada | K+                                  | 5,5              | 0,001            | 0,16           | 0,3513     | 14,7      | 0,94           | 169,49   | 0,0279   | 0,93           |        |
|                        |                   |                                     | Cu <sup>++</sup> | 5,5              | 0,003          | 0,20       | 0,3924    | 15             | 0,97     | 416,66   | 0,0427         | 0,97   |
|                        |                   |                                     |                  | Zn <sup>++</sup> | 5,5            | 0          | -21       | 0,9623         | 14,8     | 0,98     | 68,493         | 0,2131 |
|                        | Residual          | KCl                                 | K+               | 8                | 1,383          | -0,74      | 0,3677    | 64             | 0,856    | 666,66   | 0,0214         | 0,95   |
|                        |                   |                                     |                  | 7                | 1,383          | -0,74      | 0,3677    | 63             | 0,856    | 588,23   | 0,0301         | 0,96   |
|                        |                   |                                     |                  | 4                | 1,383          | -0,74      | 0,3677    | 64             | 0,856    | 666,66   | 0,0214         | 0,96   |
|                        |                   | CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O | Cu <sup>++</sup> | 3                | 1,177          | 0,88       | 0,6351    | 11             | 0,99     | 833,33   | 0,0033         | 0,91   |
|                        |                   |                                     |                  | 4                | 1,398          | 0,20       | 0,356     | 66             | 0,99     | 666,66   | 0,0132         | 0,98   |
|                        |                   |                                     |                  | 5                | 1,449          | 0,24       | 0,356     | 66             | 0,99     | 666,66   | 0,0132         | 0,98   |
| ZnCl <sub>2</sub>      |                   | Zn <sup>++</sup>                    | 5                | 4,734            | 0,999          | 1,0156     | 5         | 0,999          | 106      | 4,00E-06 | 0,008          |        |
|                        |                   |                                     | 6                | 4,734            | 0,999          | 1,0156     | 5         | 0,999          | 106      | 4,00E-06 | 0,008          |        |
|                        |                   |                                     | 6,5              | 4,734            | 0,999          | 1,0156     | 5         | 0,999          | 106      | 4,00E-06 | 0,008          |        |
| Solução Combinada      |                   | K+                                  | 5,7              | 1,583            | 0,53           | 0,411      | 22,3      | 0,916          | 243,9    | 0,0193   | 0,866          |        |
|                        |                   |                                     | Cu <sup>++</sup> | 5,7              | 2,046          | 0,13       | 0,39      | 35,3           | 0,82     | 285,71   | 0,0327         | 0,93   |
|                        |                   |                                     |                  | Zn <sup>++</sup> | 5,7            | 10,34      | 0,70      | 0,2527         | 28,5     | 0,55     | 138,88         | 0,0274 |

apresentam maior sorção do cobre do que os residuais da Formação Itaqueri. A partir das informações contidas nessas figuras, observa-se que os íons, quando em soluções específicas, têm um comportamento diferente daquele que apresentam quando combinados em uma mesma solução, principalmente para o caso do zinco (Zn).

O ensaio em lote (Batch test) considera uma condição potencial, quando todas as partículas do material geológico têm condição de estar em contato com o poluente, apresentando, assim, valores máximos, o que permite aos usuários das informações uma aplicação mais segura.

## 5. Conclusão

Para todas as condições estudadas, no geral, as condições de Freundlich forneceram resultados mais satisfatórios que a de Langmuir e a linear. A mineralogia tem forte influência na sorção e, no caso de materiais típicos de climas tropicais, a quantidade dos óxidos e hidróxi-

dos é fundamental. Para a faixa de pH considerada, o zinco não apresentou diferença de comportamento tão significativa quanto a corrida com o cobre, principalmente devido a diminuição do pH para níveis próximos ao pH<sub>0</sub> e menores que o do pH<sub>50</sub>. As condições de Langmuir são mais favoráveis para os íons potássio e cobre. Observa-se, também, que os íons em soluções específicas apresentam comportamento diferente de quando misturados, principalmente para o caso do zinco, devido a competitividade.

Para os valores de pH utilizados para a preparação das soluções e misturas, foram consideradas a mineralogia (tipo e proporções) e as concentrações dos componentes químicos, pois escolhas de valores não compatíveis com a mineralogia podem levar a uma interpretação muito diferente daquilo que realmente ocorre.

Durante esse estudo, verificou-se que alguns aspectos fundamentais devem ser considerados para a realização do ensaio em lote, tais como:

1. As condições físico-químicas dos materiais inconsolidados e as suas variações, no decorrer do ensaio.
2. As variações do comportamento das soluções aquosas em função das concentrações, pH, Eh e proporções das misturas.

3. Os métodos para determinação dos componentes químicos e os critérios de diluição, visto que erros ínfimos podem gerar erros em cadeia com magnitudes grandes.
4. Avaliações prévia das condições físico-químicas das soluções aquosas e dos materiais geológicos, no sentido de prever problemas de reações, no decorrer do ensaio.
5. As variações de temperatura devem ser controladas, pois pequenas mudanças afetam, significativamente, os resultados, por afetar a cinética das reações e por provocar taxas variadas de evaporação da porção líquida.
6. Para materiais geológicos laterizados, é fundamental a preparação de um conjunto de amostras, em paralelo, com quantidade suficiente para um ensaio de granulometria, no sentido de avaliar a estabilidade dos agregados, durante o ensaio em lote.
7. Para um maior controle do ensaio em lote, é aconselhável que sejam preparadas para cada condição (sólidos + componente químico), no mínimo, 4 amostras, sendo 2 para avaliações intermediárias e 2 para as medidas finais.

## 6. Referências bibliográficas

- BRADBURY, M.H., BAEYENS, B. Modelling the sorption of Zn and Ni on Camontimorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, p.325-336, 1999.
- MCKENZIE, R. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of Mn and Fe. *Austr. J. Soil Res.*, 18, p.61-73, 1980.
- PALMA, J.B., ZUQUETTE, L.V. *Avaliação das condições de recarga do aquífero Botucatu na região de São Carlos e Ribeirão Preto (SP)*. Brasil: Relatório Fapesp, 2004. 500 p.
- SCHINDLER, P.W., STUMM, W. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In: STUMM, W. *Aquatic surface chemistry*. (9ed.). New York: Wiley and Sons, 1987. p. 83-110.
- USEPA. Batch -Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. 1992, EPA/530/SW-87/006-F. 101p.
- WANG, F.Y., CHEN, J.S., FORSLING, W. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Env. Sci. Technol.* 31, p. 448-453, 1997.
- YONG, R.N., MOHAMED, A.M.O., WARKENTIM, B.P. Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam: Elsevier. 1992. 327 p.
- ZACHARA, J.M., COWAN, C.E., RESCH, C.T. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 55, p. 1549-1562, 1991.

Artigo recebido em 19/07/2007 e aprovado em 06/03/2008.

**REM - Revista Escola de Minas**  
**72 anos**  
**divulgando CIÊNCIA.**

\*\*\*\*\*

**www.rem.com.br**

\*\*\*\*\*