

Avaliação da viabilidade de utilização de resíduos da construção civil na sorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+}

Feasibility studies to use construction waste in the sorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and As^{5+}

Francismary Sthéffany Dias Oliveira^{1*}, Izabel Christina d'Almeida Duarte de Azevedo²,
Rejane Nascentes³, Lara Maria Cabral¹

RESUMO

Esta pesquisa buscou avaliar a capacidade de retenção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} por dois tipos de solo, um Latossolo argiloso e um arenoso, por resíduos da construção civil (RCC) e por misturas contendo 70% dos referidos solos e 30% de partículas finas de RCC. Para isso, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote em amostras dos cinco sorventes (RCC, solo argiloso, solo arenoso, misturas solo argiloso-RCC e solo arenoso-RCC) às quais foram adicionadas soluções monoespécie de chumbo, cádmio e cromo na forma de nitrato, e arsênio na forma de arsenato de sódio, o que permitiu avaliar como cada elemento interagiu com cada amostra. Foram ensaiados 5 lotes de amostras, em triplicatas, com a mesma razão sorvente solução de 1:20, em que se variaram as concentrações das soluções. Curvas teóricas de sorção de Freundlich e de Langmuir foram utilizadas para ajustar os pares de pontos obtidos experimentalmente, concentração de equilíbrio do soluto na solução (C_e) versus massa de soluto sorvida por massa de solo (S). Os resultados obtidos permitem afirmar que os RCC apresentaram maior capacidade em sorver Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} , enquanto o As^{5+} é mais fortemente sorvido pelo solo argiloso e pela mistura solo argiloso-RCC; os processos sorptivos do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} diferem daquele do As^{5+} , uma vez que os primeiros comportam-se como cátions no solo e o último comporta-se como oxianion. O solo argiloso, por possuir maior teor de matéria orgânica, exibe maior sorção dos metais estudados do que o solo arenoso.

Palavras-chave: sorção; resíduos da construção civil; metais pesados; contaminação; ensaios de equilíbrio em lote.

ABSTRACT

This study evaluated the retention capacity of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and As^{5+} per two types of soil, a clayey Latosol and a sandy soil, by construction waste and mixtures containing 70% of soil and 30% of construction waste's particles. For this, batch equilibrium tests were performed with samples of the five sorbents (construction waste, clayey soil, sandy soil, mixtures of clayey soil-construction waste and sandy soil-construction waste) added to monospecies solutions of lead, cadmium and chromium in the form of nitrate; and arsenic in the form of sodium arsenate, allowing the evaluation of how each element interacted with each sample. Five batches of samples were tested, in triplicate, with the same sorbent solution ratio, 1:20, and the concentrations of the solutions varied. Freundlich and Langmuir's theoretical sorption curves were used to adjust the pairs of data points, the equilibrium concentration of solute in the solution (C_e) versus the solute mass sorbed per soil mass (S). The results allow concluding that the construction waste had greater ability to absorb Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} . As^{5+} , however, is more strongly sorbed by the clayey soil and by the mixture clayey soil-construction waste. The sorptive processes of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cr^{3+} differ from the sorptive processes of As^{5+} , because the first ones behave as cations in the soil, while the latter behaves as oxyanion. Finally, the clayey soil showed greater sorption capacity than the sandy soil for all the metals studied, as clayey soil has a higher organic material content.

Keywords: sorption; construction waste; heavy metals; contamination; batch equilibrium tests.

INTRODUÇÃO

A disposição inapropriada de resíduos é uma das principais causas da degradação do meio ambiente, com potencial de afetar a qualidade de vida da população e a disponibilidade de recursos naturais. Os resíduos da construção civil (RCC) não são exceção, e podem se tornar

parte desse problema caso não lhes seja dado o correto gerenciamento (SINDUSCON-SP, 2012).

A gestão inadequada dos RCC pode representar um desperdício econômico significativo, já que esses materiais, além de constituírem a maior fração em massa dos resíduos gerados nas cidades, são compostos

¹Universidade Federal de Viçosa (UFV) - Viçosa (MG), Brasil.

²Professora titular do Departamento de Engenharia Civil da UFV - Viçosa (MG), Brasil.

³Professora Associada II da UFV - Rio Paranaíba (MG), Brasil.

*Autor correspondente: francismarydias@hotmail.com

Recebido: 07/07/15 - Aceito: 11/04/17 - Reg. ABES: 151714

em grande parte por material passível de reciclagem ou reaproveitamento (SINDUSCON-SP, 2012).

A produção dos RCC se concentra cerca de 70% no pequeno gerador, e são provenientes de reformas, pequenas obras e demolições. Os 30% restantes têm origem na construção formal. Os municípios devem disciplinar a gestão dos resíduos, implantando equipamentos e estruturas para triagem, reciclagem e armazenamento, propiciando a criação de uma nova cadeia produtiva, na qual os resíduos sejam transformados em matéria-prima, gerando empregos e renda (SINDUSCON-SP, 2012).

A composição dos RCC gerados em cada uma das etapas que compõem as atividades da construção civil é diferente em cada país, em razão da diversidade de tecnologias construtivas utilizadas, mas sempre existe um componente que se sobressai. Assim, a caracterização média da composição dos RCC está vinculada a parâmetros específicos da região geradora dos resíduos e às técnicas construtivas locais (KARPINSKI, 2005).

Dos RCC, 90% (massa/massa) são constituídos por frações de natureza mineral, como concreto, rocha, solo, argamassa e cerâmicas (ÂNGULO *et al.*, 2003). De acordo com Lima (1999), os compostos químicos mais abundantes nos RCC são SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , TiO_2 , P_2O_5 e CaCO_3 . Entre esses compostos, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH e KOH , em meio aquoso, proporcionam o aumento do pH do meio e a formação de hidróxidos com os metais. Portanto, pode-se afirmar que, em muitos casos, a remoção dos metais pesados ocorre devido à presença desses compostos nos RCC.

Muitas pesquisas reportadas na literatura têm sido conduzidas no sentido de identificar componentes ou substâncias que sirvam como inibidores da mobilidade ou que possam reter contaminantes em solos. De acordo com Moreira (2008), Carvalho *et al.* (2006) e Sousa, Roeser e Matos (2002), RCC colocados na camada de base de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários podem funcionar como barreira química para metais pesados presentes no lixiviado. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que a maior parte dos solos brasileiros apresenta cargas variáveis, de modo que a quantidade de cargas negativas aumenta com a elevação do pH (RAIJ, 2008).

Sabe-se que produtos que contenham como “princípio ativo” óxidos, hidróxidos, carbonatos ou silicatos de cálcio e/ou magnésio podem ser utilizados na correção de acidez (AMARAL & ANGHINONI, 2001). Como os RCC apresentam tal característica, são úteis na neutralização da acidez do solo ou de líquidos. Uma vez reduzida a acidez do solo, ocorre também a redução da mobilidade da maioria dos metais nesse meio. Assim, a utilização de RCC fornece uma alternativa de material sorvente e possibilita o menor consumo de recursos naturais em obras cujo objetivo seja prevenir a contaminação do solo e dos recursos hídricos por metais pesados.

Este trabalho propôs-se a avaliar, do ponto de vista técnico, a possibilidade de uso de RCC reciclado, constituído por partículas finas

de RCC classe A, em barreiras reativas para contenção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} . Para isso, mostrou-se necessário avaliar a capacidade de retenção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} por um Latossolo argiloso, um Latossolo arenoso, pelos RCC e por misturas contendo 30% de RCC e 70% de solo, ora argiloso, ora arenoso, em massa seca. Justifica-se o estudo dos referidos elementos por serem potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e por possuírem mecanismos de sorção distintos. Chumbo, cádmio e cromo, nas formas utilizadas, assim como a maioria dos metais, comportam-se como cátions, enquanto que o arsênio é formador de oxianions, espécies que se comportam como ânions no solo.

METODOLOGIA

A capacidade de retenção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} foi avaliada em relação a dois diferentes tipos de solos: um residual de gnaissado maduro; e um residual de gnaissado jovem — ambos de grande ocorrência na Zona da Mata de Minas Gerais. Avaliou-se também a capacidade de retenção dos metais pelos RCC e por misturas solo-RCC.

O solo residual de gnaissado maduro, aqui denominado solo ARG, é um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), com granulometria argilo-areno-siltosa e predominância de argilominerais 1:1, óxidos de ferro e alumínio. Foi coletado em um talude de corte na rodovia que liga os municípios de Viçosa e Paula Cândido, coordenadas geográficas $20^\circ45'41,74''\text{S}$ e $42^\circ52'22,48''\text{O}$.

O solo residual de gnaissado jovem, aqui denominado solo AR, apresenta granulometria areno-silto-argilosa e coloração acinzentada. Também foi coletado em um talude de corte, localizado na Vila Secundino, Universidade Federal de Viçosa (UFV), coordenadas geográficas $20^\circ46'11,34''\text{S}$ e $42^\circ51'41,83''\text{O}$.

Os RCC reciclados foram coletados na Estação de Transbordo de Resíduos Sólidos, na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (BR-040, Km 531, Jardim Filadélfia), em Belo Horizonte, Minas Gerais, e transportados em tambores até o Laboratório de Mecânica dos Resíduos do Departamento de Engenharia Civil da UFV (DEC-UFV).

Para a caracterização dos solos e dos RCC, foram realizados ensaios geotécnicos, mineralogia da fração argila, análises químicas e físico-químicas. Os RCC foram preparados da mesma maneira que os solos, conforme especificação da norma de cada ensaio.

Com o propósito de avaliar as interações entre os metais e os sorventes em estudo, foram preparadas diferentes soluções monoespécie de chumbo, cádmio e cromo na forma de nitrato, e arsênio na forma de arsenato de sódio. Para cada elemento foram preparadas 9 concentrações de soluções monoespécie: 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1.600, 3.200 e 6.400 mg.L^{-1} .

A caracterização geotécnica, realizada no Laboratório de Mecânica dos Resíduos (DEC-UFV), consistiu em determinar a granulometria, o limite de liquidez, o limite de plasticidade e o peso específico dos sólidos.

Além desses, foram realizados ensaios para a determinação da curva de compactação na energia do Proctor normal e do coeficiente de permeabilidade a carga variável para cada material, solo ARG, solo AR, RCC e misturas solo-RCC. Utilizaram-se corpos de prova moldados, obtidos a partir da compactação de amostras deformadas. Os ensaios seguiram as especificações NBR 7181/1984 (ABNT, 1984d), NBR 6459/1984 (ABNT, 1984a), NBR 7180/1984 (ABNT, 1984c), NBR 6508/1984 (ABNT, 1984b), NBR 7182/1986 (ABNT, 1986), NBR 14545/2000 (ABNT, 2000), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

As análises mineralógicas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), por meio de um Difrátômetro *Panalytical*, modelo *Empyran*. Os difratogramas foram obtidos a partir de amostras orientadas, previamente separadas por centrifugação. Efetuou-se a varredura das lâminas da fração argila em três estágios: secas à temperatura ambiente (normal), saturadas com etileno glicol (glicolada), e aquecidas a 550°C durante 5 horas (aquecida). As condições de varredura foram: intervalo 2 a 35° 2 θ , tubo de Cu, radiação K α .

As análises químicas e os ensaios de ataque sulfúrico foram realizados no Laboratório de Rotina do Departamento de Solos (DPS-UFV), de acordo com a metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2011).

As análises de pH em água (H₂O) e em cloreto de potássio (KCl) possibilitam calcular o Δ pH do solo (Δ pH = pH_{KCl} - pH_{H₂O}). O balanço de cargas elétricas no solo tem correlação direta com o Δ pH. Quando o Δ pH é negativo, ocorre predominância de cargas negativas; nesse caso, o solo retém mais cátions do que ânions. Ao contrário, quando Δ pH é positivo, predominam cargas positivas e o solo retém mais ânions do que cátions. Para valores iguais de pH_{KCl} e pH_{H₂O}, o balanço de cargas é nulo e o solo retém cátions e ânions na mesma proporção.

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a medida do poder de adsorção e troca de cátions do solo e varia em função do pH do solo em decorrência da existência de cargas dependentes de pH. Por isso são realizadas duas medidas: ao pH natural do solo, denominada capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_e) e a pH 7,0, denominada capacidade de troca catiônica potencial (CTC_p). Visto que, em solos ácidos, o número de cargas negativas aumenta com o aumento do pH, a CTC_p é sempre maior ou igual à CTC_e.

A matéria orgânica (MO) influi fortemente na capacidade sortiva do solo. Embora, geralmente, represente menos de 5% dos componentes sólidos, é responsável por 30 a 65% da CTC dos solos argilosos e por mais de 50% da CTC de solos arenosos e solos orgânicos, sendo de grande importância na retenção de metais no solo (MCLELLAN & ROCK, 1988; MEURER, 2006).

O ataque sulfúrico consiste na solubilização de amostras de solo com H₂SO₄ 1:1, visando a determinar relações moleculares.

Esse mecanismo permite a avaliação dos estágios de intemperização dos solos, uma vez que o extrato sulfúrico produzido pressupõe a dissolução somente de minerais secundários. Com isso, os percentuais de Fe, Al, Si e Ti são próximos aos da fração coloidal do solo (EMBRAPA, 2011). O ataque sulfúrico atua tanto nos óxidos quanto nos minerais silicatados que contêm Fe em sua estrutura cristalina (ESPÍRITO SANTO, 1988). Portanto, quanto maior o teor de Fe, maior deve ser a capacidade de sorção de ânions, na faixa normal de pH do solo — visto que, nessas condições, os óxidos apresentam carga positiva e os silicatos, carga negativa.

Ensaio de equilíbrio em lote foram realizados para estimar a intensidade de sorção de chumbo, cádmio, cromo e arsênio por um Latossolo argiloso (ARG), um Latossolo arenoso (AR), partículas finas de RCC e por misturas com 30% de RCC e 70% de latossolo, ora argiloso, ora arenoso, em situação de equilíbrio de reação. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental (DEC-UFV), com base na norma D4646 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2008). Cada elemento foi testado frente a cada sorvente, totalizando 20 ensaios, feitos em triplicata. Ensaio em branco para cada solução, sem a adição de sorvente, permitiram verificar se alguma parcela dos metais ensaiados ficou retida no tubo utilizado para acondicionamento das amostras durante o ensaio.

A leitura das concentrações dos metais em solução foi realizada por meio de espectrofotômetro de absorção atômica *Agilent Technologies* 200 Series AA, modelo AA 240 FS (DPS-UFV). E os valores de pH de todas as amostras foram lidos em pHmetro *Tecnonon* MPA 210.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades geotécnicas dos solos ARG e AR, dos RCC e das misturas 70%ARG:30%RCC e 70%AR:30%RCC foram determinadas com base em ensaios de caracterização geotécnica: granulometria, índices de Atterberg, atividade da fração argila, compactação e permeabilidade. Também realizou-se a classificação de cada material de acordo com o Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS) (Tabela 1).

O solo ARG, por apresentar um índice de atividade menor que 0,75, denota pouca disponibilidade de carga e sua fração argila é classificada como inativa. O solo AR, com índice de atividade superior a 1,25, pressupõe maior quantidade de carga disponível, sendo sua fração argila classificada como ativa. Tal informação é corroborada pelos valores encontrados para a CTC dos solos, apresentados na Tabela 2. Para os RCC, não foi possível o cálculo da atividade, visto que esta se relaciona com o índice de plasticidade. Verificou-se que a adição de RCC aos solos elevou seu índice de atividade, sugerindo que os RCC possuem alta disponibilidade de carga e, portanto, alta CTC. Contudo, deve-se ter em mente que, para os RCC, o valor da CTC foi superestimado

Tabela 1 - Resultados dos ensaios de caracterização geotécnica dos solos, resíduos da construção civil, e misturas de solo e resíduos da construção civil.

	ARG	AR	RCC	70%ARG 30%RCC	70%AR 30%RCC
Pedregulho (%)	-	-	17,00	-	-
Areia (%)	31,00	77,00	73,00	39,00	74,00
Silte (%)	8,00	19,00	6,00	15,00	24,00
Argila (%)	61,00	4,00	4,00	46,00	2,00
LL (%)	74,00	24,00	NP	60,00	28,00
LP (%)	36,00	18,00	NP	29,00	19,00
IP (%)	38,00	6,00	NP	31,00	9,00
Atividade	0,62	1,50	-	0,67	4,50
γ_s (kN.m ⁻³)	27,34	26,48	28,56	27,45	26,52
$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN.m ⁻³)	13,90	17,12	16,24	15,38	16,87
$W_{\acute{o}timo}$ (%)	30,40	15,10	19,80	24,52	16,30
k_{20} (m.s ⁻¹)	1,029E-08	2,313E-07	1,439E-06	2,763E-09	6,445E-08
Classificação Granulométrica SUCS	Argila de Alta compressibilidade CH	Areia siltosa SM	Areia bem graduada SW	Argila de Alta compressibilidade CH	Areia argilosa SC

ARG: solo argiloso; AR: solo arenoso; RCC: resíduos da construção civil; LL: limite de liquidez; LP: limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade; γ_s : peso específico dos sólidos; $\gamma_{dm\acute{a}x}$: peso específico máximo do solo seco; $W_{\acute{o}timo}$: teor de umidade ótimo; k_{20} : coeficiente de permeabilidade a 20°C; NP: não plástico; SUCS: Sistema Unificado de Classificação dos Solos; CH: argila de alta compressibilidade; SM: areia siltosa; SW: areia bem graduada; SC: areia argilosa.

devido à metodologia utilizada, visto que os RCC possuem quantidades consideráveis de carbonatos, resultando em teores de cálcio que não estão disponíveis no complexo de troca catiônica.

A redução da permeabilidade dos solos em uma ordem de grandeza, aproximadamente, quando misturados aos RCC pode ser um indicativo de atividade pozolânica. As pozolanas, constituídas por sílica e alumina, em presença de água, se combinam com o hidróxido de cálcio e os diferentes componentes do cimento presentes nos RCC, formando compostos estáveis em água, com propriedades aglomerantes (LEITE & MOLIN, 2002).

A composição mineralógica dos solos e dos RCC está apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 - Composição mineralógica da fração argila dos materiais em estudo.

ARG	AR	RCC
Caulinita	Caulinita	Calcita
Gibsitita	Ilita - esmectita	Caulinita
Goethita	Ilita	Feldspato
Hematita	Gibsitita	Gibsitita
	Goethita	Ilita
	Hematita	Quartzo

ARG: solo argiloso; AR: solo arenoso; RCC: resíduos da construção civil.

De acordo com a composição mineralógica apresentada no Quadro 1, o RCC é o único que apresenta minerais primários, quartzo, feldspato e calcita em sua fração argila. Isso porque, nos RCC, a fração argila tem origem no processo mecânico de britagem, quando da reciclagem dos resíduos, enquanto que nos solos essa fração é formada por argilominerais que sofreram alterações químicas devido à ação do intemperismo.

Os resultados das análises químicas e do ataque sulfúrico são exibidos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Os RCC apresentam capacidade de troca catiônica efetiva e potencial elevada quando comparados aos solos ARG e AR. Contudo, visto que os RCC possuem quantidades consideráveis de carbonatos, pressupõe-se que o valor da CTC foi superestimado devido à metodologia de análise utilizada, comprometendo a quantificação da CTC e do Ca²⁺, pois parte do cálcio quantificado não se encontra disponível no complexo de troca.

O ataque sulfúrico, que explicita o teor de Fe total presente na fração argila das amostras ensaiadas, é maior no solo ARG, conforme se esperava.

Modelos teóricos de sorção de Freundlich e de Langmuir foram utilizados para ajustar os pares de pontos obtidos experimentalmente, por meio dos ensaios de equilíbrio em lote, concentração de equilíbrio do soluto na solução (Ce) versus massa de soluto sorvida por massa de

solo (S). Com a finalidade de analisar os resultados obtidos, as figuras foram divididas em dois grupos: as Figuras 1 a 4 apresentam as isotermas de sorção de cada elemento na presença dos diferentes sorventes, enquanto as Figuras 5 a 9 mostram as isotermas de diferentes elementos na presença de cada sorvente. As isotermas de Freundlich e de Langmuir estão representadas, respectivamente, por linhas contínuas e tracejadas.

Tabela 2 - Análises químicas dos solos e dos resíduos da construção civil.

	ARG	AR	RCC
pH H_2O	5,28	5,78	8,80
pH KCl	5,37	4,57	9,08
Ca^{2+} ($cmol_c \cdot dm^{-3}$)	0,29	0,80	10,67
Mg^{2+} ($cmol_c \cdot dm^{-3}$)	0,05	0,16	0,19
Al^{3+} ($cmol_c \cdot dm^{-3}$)	0,00	1,30	0,00
CTC_1 ($cmol_c \cdot dm^{-3}$)	0,38	2,38	11,35
CTC_7 ($cmol_c \cdot dm^{-3}$)	1,68	2,78	11,35
MO (%)	0,38	0,13	0,38
Cu ($mg \cdot dm^{-3}$)	0,71	0,36	0,40
Mn ($mg \cdot dm^{-3}$)	7,70	17,50	22,80
Fe ($mg \cdot dm^{-3}$)	60,40	21,90	0,30
Zn ($mg \cdot dm^{-3}$)	3,02	7,20	1,52
Cr ($mg \cdot dm^{-3}$)	0,00	0,00	0,29
Ni ($mg \cdot dm^{-3}$)	0,19	0,24	0,98
Cd ($mg \cdot dm^{-3}$)	0,23	0,23	0,70
Pb ($mg \cdot dm^{-3}$)	0,67	0,04	0,08

ARG: solo argiloso; AR: solo arenoso; RCC: resíduos da construção civil; CTC_1 : capacidade de troca catiônica efetiva; CTC_7 : capacidade de troca catiônica a pH 7,0; MO: matéria orgânica.

Tabela 3 - Ataque sulfúrico dos solos e dos resíduos da construção civil.

	ARG	AR	RCC
Al_2O_3 (%)	24,58	11,26	3,88
SiO_2 (%)	27,81	22,72	8,52
Fe_2O_3 (%)	13,28	2,74	2,32
MnO (%)	0,00	0,00	0,00
TiO_2 (%)	0,91	0,17	0,16
P_2O_5 (%)	0,00	0,00	0,00

ARG: solo arenoso; AR: solo argiloso; RCC: resíduos da construção civil.

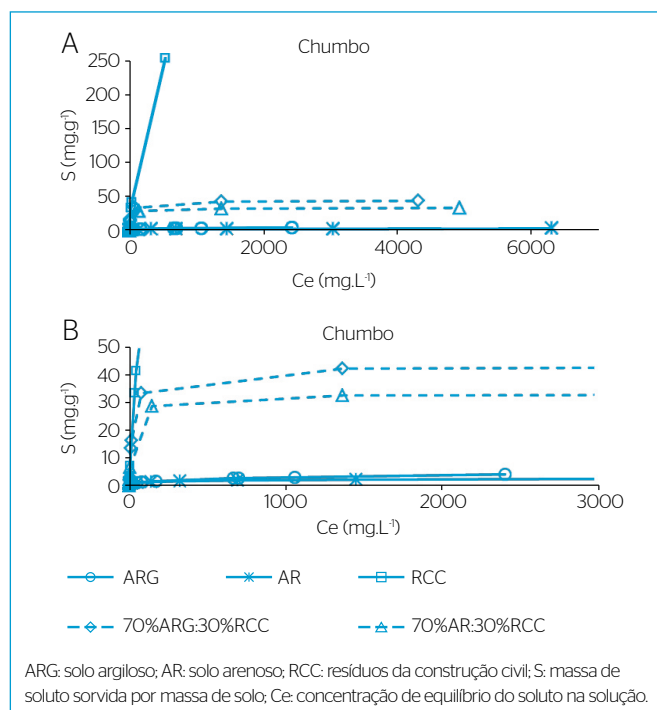


Figura 1 - Sorção de chumbo pelos diferentes sorventes. (A) Escala conforme dados obtidos em laboratório; (B) escala ampliada.

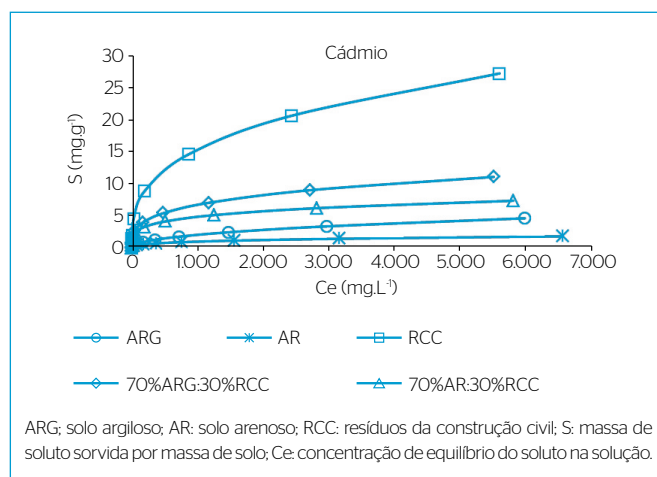


Figura 2 - Sorção de cádmio pelos diferentes sorventes.

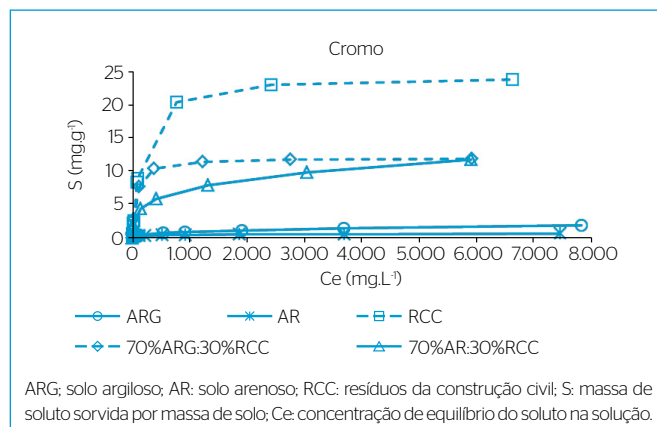


Figura 3 - Sorção de cromo pelos diferentes sorventes.

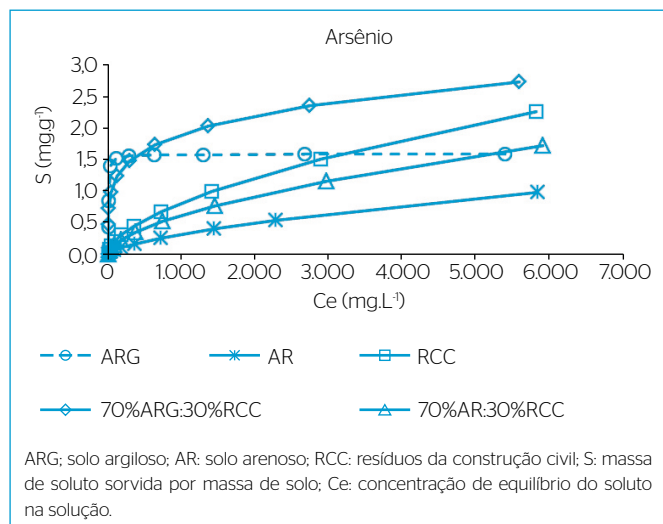


Figura 4 - Sorção de arsênio pelos diferentes sorventes.

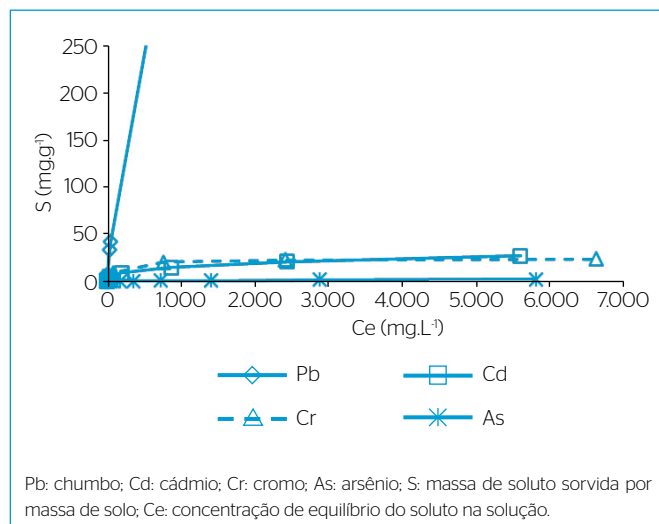


Figura 7 - Sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺ - resíduos da construção civil.

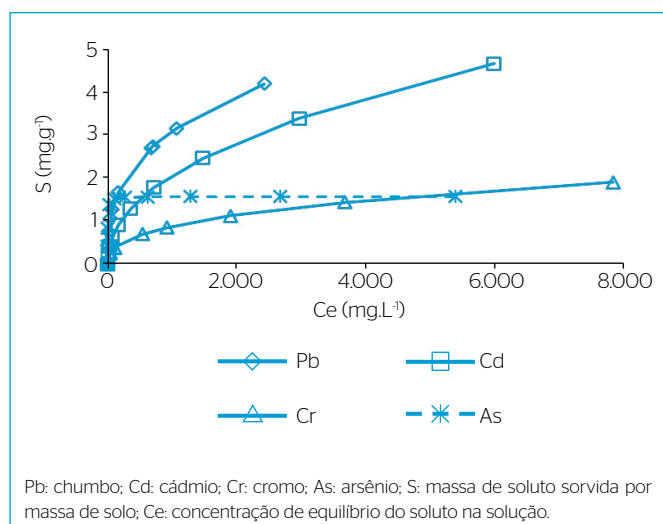


Figura 5 - Sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺ - solo argiloso.

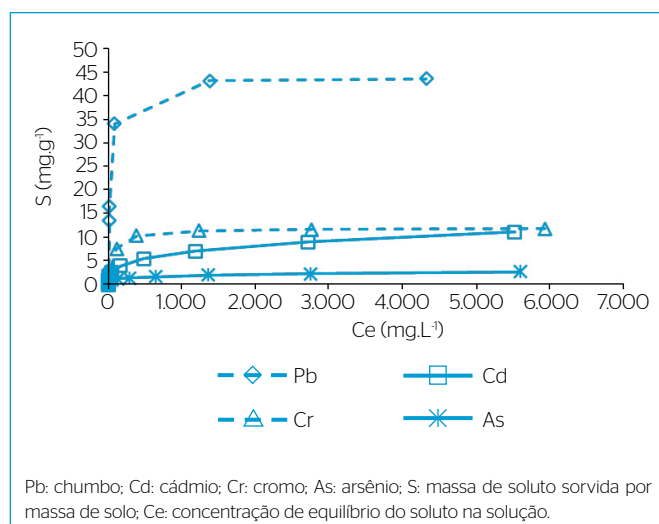


Figura 8 - Sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺ - 70%ARG:30%RCC.

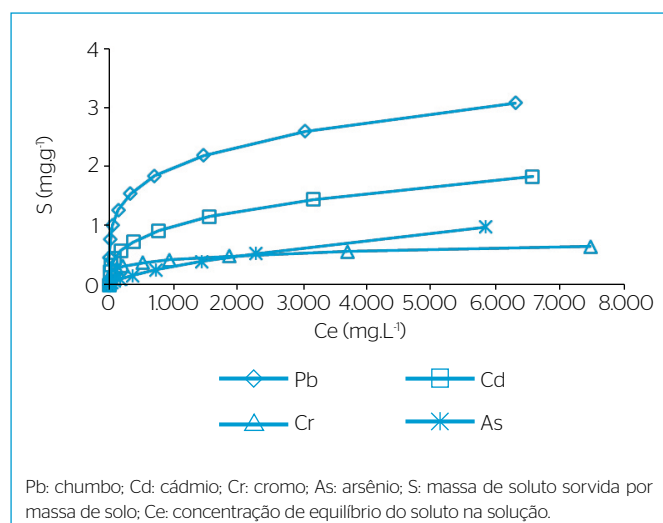


Figura 6 - Sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺ - solo arenoso.

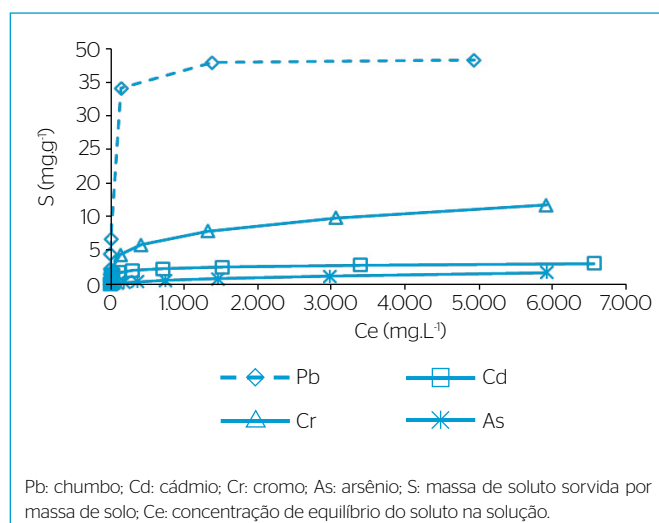


Figura 9 - Sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺ - 70%AR:30%RCC.

Sorção do mesmo elemento químico pelos diferentes sorventes

A sequência de sorção observada para o chumbo frente aos sorventes foi: $RCC > 70\%ARG:30\%RCC > 70\%AR:30\%RCC > ARG > AR$. Constatou-se uma diferença significativa da capacidade de retenção desse elemento pelos RCC em relação aos demais sorventes (Figura 1).

A sequência de sorção verificada para o cádmio foi: $RCC > 70\%ARG:30\%RCC > 70\%AR:30\%RCC > ARG > AR$ (Figura 2).

Para concentrações inferiores a 6.000 mg.L^{-1} , a sequência de sorção do cromo foi $RCC > 70\%ARG:30\%RCC > 70\%AR:30\%RCC > ARG > AR$. Para a concentração de 6.000 mg.L^{-1} , a sorção das duas misturas de solos e RCC foi aproximadamente a mesma (Figura 3).

Para os ensaios realizado com Cr^{3+} , tendo-se como sorventes os solos ARG e AR e os RCC, obteve-se uma concentração de equilíbrio superior a 6.400 mg.L^{-1} , fato decorrente de erro de leitura sistemático, devido às diluições necessárias à leitura das concentrações das soluções no espectrofotômetro de absorção atômica.

Para o arsênio também se observou alteração da sequência de sorção com o aumento da concentração de equilíbrio. Para concentrações até 400 mg.L^{-1} , a sequência foi $ARG > 70\%ARG:30\%RCC > RCC > 70\%AR:30\%RCC > AR$. Para concentrações entre 400 e 3.200 mg.L^{-1} , a sequência foi $70\%ARG:30\%RCC > ARG > RCC > 70\%AR:30\%RCC > AR$. Para concentrações entre 3.200 e 5.200 mg.L^{-1} , foi $70\%ARG:30\%RCC > RCC > ARG > 70\%AR:30\%RCC > AR$. E, por fim, para concentrações acima de 5.200 mg.L^{-1} , houve nova mudança na sequência, passando a ser $70\%ARG:30\%RCC > RCC > 70\%AR:30\%RCC > ARG > AR$ (Figura 4).

Na Tabela 4 estão apresentados os valores médios dos coeficientes de distribuição (K_d), em litros por grama, obtidos a partir das isotermas de sorção de cada elemento na presença dos diferentes sorventes.

Por ser o As^{5+} um oxianion fortemente adsorvido em óxidos metálicos, e que associado ao Fe forma precipitados relativamente insolúveis, os resultados obtidos com o ataque sulfúrico (Tabela 3) justificam sua maior sorção pelo solo ARG e pela mistura contendo $70\%ARG:30\%RCC$, visto que o solo ARG é, entre os sorventes em questão, o que apresenta maior teor de óxidos metálicos, principalmente de óxido de ferro.

Para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} , a sequência de sorção majoritariamente observada foi $RCC > 70\%ARG:30\%RCC > 70\%AR:30\%RCC > ARG > AR$. A

Tabela 4 - Valores médios dos coeficientes de distribuição em litros por grama.

	ARG	AR	RCC	70%ARG 30%RCC	70%AR 30%RCC
Pb^{2+}	4,7E-02	3,8E-02	3,46	1,14	0,96
Cd^{2+}	4,2E-03	2,65E-03	7,6E-01	2,0E-01	1,0E-01
Cr^{3+}	2,89E-03	1,96E-03	1,51E-01	1,03E-01	8,96E-02
As^{5+}	5,27E-02	6,19E-04	1,73E-03	5,33E-02	1,34E-03

ARG; solo argiloso; AR; solo arenoso; RCC: resíduos da construção civil.

adição de RCC aos solos aumentou consideravelmente sua capacidade sortiva, principalmente em relação ao Pb^{2+} . No geral, a maior sorção de chumbo, cádmio e cromo pelos resíduos da construção civil e pelas misturas está relacionada à elevação do pH proporcionada pelos RCC, contribuindo para a redução da mobilidade dos metais. No caso do Cd^{2+} ocorre, ainda, a formação de precipitados insolúveis com carbonatos.

Entre os solos analisados, o ARG apresentou maior capacidade de sorção que o AR, independentemente do cátion considerado. Isso porque o solo ARG possui maior teor de matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio; assim, o solo ARG sorve mais os metais. Segundo Matos (1995), a matéria orgânica, mesmo em pequenas quantidades, é de grande importância na retenção de metais e, além de agir diretamente na retenção dos metais, contribui para um aumento da CTC do solo, caso ânions orgânicos venham a se ligar aos minerais e óxidos da fração argila. Tais ligações propiciam a criação de maior densidade de cargas negativas no solo, proporcionando, com isso, maior adsorção de cátions.

A precipitação dos cátions é um importante mecanismo de redução da mobilidade dos metais pesados, pois esses, sob condições de pH elevado, podem precipitar na forma de hidróxidos ou sais diversos. Entre os ânions mais comuns que formam compostos com os metais pesados está o carbonato (MATOS, 1995). Visto serem os RCC ricos em calcita, esse material e a sua adição aos solos colocam à disposição grande quantidade desses ânions e, assim, a possibilidade de retenção dos metais, por precipitação, torna-se significativa. Diante disso, é possível afirmar que o Pb^{2+} precipitou na presença de RCC. É provável que também tenha ocorrido precipitação de Cd^{2+} e Cr^{3+} , pois a adição de RCC aos solos funciona como uma calagem, criando sítios de troca que proporcionam maior adsorção do metal ao complexo de troca e, com a elevação do pH, a precipitação do metal.

Sorção dos diferentes elementos químicos por um mesmo sorvente

Nas Figuras 5 a 9 estão agrupadas as isotermas de sorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} frente a cada sorvente. Na Tabela 5, encontram-se as ordens

Tabela 5 - Séries liotrópicas para cada sorvente.

Sorvente	Série liotrópica
ARG	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > As^{5+} > Cr^{3+}$ para $C_e \leq 5.000 \text{ mg.L}^{-1}$
	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > As^{5+}$ para $C_e > 5.000 \text{ mg.L}^{-1}$
AR	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > As^{5+}$ para $C_e \leq 2.000 \text{ mg.L}^{-1}$
	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > As^{5+} > Cr^{3+}$ para $C_e > 2.000 \text{ mg.L}^{-1}$
RCC	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > As^{5+}$ para $C_e \leq 3.600 \text{ mg.L}^{-1}$
	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > As^{5+}$ para $C_e > 3.600 \text{ mg.L}^{-1}$
70%ARG:30%RCC	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > As^{5+}$
70%AR:30%RCC	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > As^{5+}$

ARG; solo argiloso; AR; solo arenoso; RCC: resíduos da construção civil; C_e : concentração de equilíbrio do soluto na solução.

preferenciais de sorção ou séries liotrópicas dos referidos metais para um mesmo sorvente.

A capacidade de retenção dos metais engloba atributos físico-químicos e está relacionada com o seu potencial iônico (razão do número de oxidação pelo raio iônico). A valência e o tamanho do raio iônico hidratado dos íons são de extrema importância na sorção destes. Para íons de mesma valência, a preferência de adsorção relaciona-se com o tamanho do raio iônico hidratado. Quanto menor for o íon, maior será o seu raio iônico hidratado. Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com raio iônico hidratado pequeno aproxima-se mais da superfície do sorvente e, assim, a atração coulômbica é maior (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

Os raios iônicos do Pb^{2+} e Cd^{2+} são, respectivamente, 1,19 e 0,95 angstroms (MUNDIM & SUAREZ, 2008) e, portanto, o raio iônico hidratado do Pb^{2+} é menor que o do Cd^{2+} , o que proporciona a maior sorção do Pb^{2+} em relação ao Cd^{2+} . Da mesma forma, os raios iônicos do Cr^{3+} e do As^{5+} são, respectivamente, 0,61 e 0,46 angstroms (MUNDIM & SUAREZ, 2008), e o raio iônico hidratado do Cr^{3+} é menor que o do As^{5+} . Assim, a série liotrópica esperada para os metais em estudo seria $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > As^{5+}$, o que de fato foi verificado com o solo ARG, para concentrações de equilíbrio acima de 5.000 $mg.L^{-1}$ (Figura 5), para o solo AR, para concentrações até 2.000 $mg.L^{-1}$ (Figura 6), e para os RCC, para concentrações acima de 3.600 $mg.L^{-1}$ (Figura 7).

A série liotrópica pode sofrer modificações devido à mineralogia do sorvente, à concentração do metal em solução e outros, sendo isso o que ocorre nos demais casos.

Em se tratando do solo ARG, a maior sorção de As^{5+} em relação à de Cr^{3+} , para concentrações até 5.000 $mg.L^{-1}$, ocorre tendo-se em vista a forte adsorção do As^{5+} a óxidos metálicos e a formação de precipitados relativamente insolúveis quando associado ao Fe. A mesma explicação cabe para a série liotrópica relacionada ao solo AR, para concentrações de equilíbrio maiores do que 2.000 $mg.L^{-1}$. Destaca-se que, de modo geral, íons com maior valência têm maior força de deslocamento (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001). Com isso, em grandes concentrações, o As^{5+} pode ser mais sorvido que o Cr^{3+} , como ocorreu nos dois casos.

A preferência de sorção apresentada pelos RCC, para valores de concentração de equilíbrio menores ou iguais a 3.600 $mg.L^{-1}$, é idêntica às exibidas pelas misturas 70%ARG:30%RCC e 70%AR:30%RCC (Figuras 7, 8 e 9). Essa sequência é influenciada pela maior valência do Cr^{3+} em relação ao Cd^{2+} , e por ser o cromo fortemente adsorvido a óxidos metálicos e a argila, gibsitita, goethita e hematita. Já o cádmio, é apenas moderadamente adsorvido a esses materiais.

Devido ao elevado pH dos RCC, provavelmente houve precipitação do chumbo. Entretanto, para comprovação faz-se necessário o estudo do coeficiente de solubilidade desse elemento, não abordado neste trabalho.

Para os ensaios realizados com Cr^{3+} tendo-se como sorvente o solo ARG, o solo AR e os RCC, obteve-se concentração de equilíbrio

superior a 6.400 $mg.L^{-1}$, fato decorrente de erro de leitura sistemático, devido às diluições necessárias à leitura das concentrações das soluções no espectrofotômetro de absorção atômica.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Constatou-se ser viável, do ponto de vista técnico, a utilização de RCC reciclados em barreiras para retenção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} , pois esses metais são sorvidos com maior eficiência em valores altos de pH, e devido às suas características químicas e mineralógicas, os RCC contribuem para a elevação do pH do meio. Para o As^{5+} , entretanto, a maior eficiência de sorção se dá em valores baixos de pH, assim, esse metal possui baixa mobilidade em solos ácidos com alto conteúdo de argila ou óxidos, sendo melhor sorvido pelo solo ARG e exibindo pouco ou nenhum aumento de sorção diante dos RCC.

A sequência de sorção majoritariamente exibida para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} foi RCC > 70%ARG:30%RCC > 70%AR:30%RCC > ARG > AR. Para esses metais, o RCC apresentou capacidade sortiva bem superior à dos solos estudados.

O solo ARG apresentou maior capacidade em sorver os metais analisados do que o solo AR, pois apesar de apresentar argilominerais de baixa atividade, ser mais ácido e possuir menor CTC, apresenta maior teor de matéria orgânica que, mesmo em pequenas quantidades, é de grande importância na retenção de metais no solo.

Foi possível observar a importância da mineralogia dos solos nos processos sortivos, principalmente em relação ao As^{5+} , que apresenta mecanismo de sorção distinto dos demais elementos em estudo.

Pode-se afirmar que a adição de RCC aos solos ARG e AR aumentou suas capacidades sortivas em relação aos metais estudados, demonstrando potencial para ser utilizado como instrumento no controle da contaminação ambiental.

Sugere-se a continuação dos estudos abordados neste trabalho utilizando, por exemplo, ensaios em coluna de lixiviação, com amostras compactadas de solo-RCC, de forma a identificar parâmetros de transporte de massa, como o coeficiente de dispersão e o fator de retardamento. Esses parâmetros expressam a capacidade de um soluto se mover no solo e, com isso, é possível quantificar a contaminação de um solo e simular a evolução de uma pluma de contaminação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos subsídios financeiros para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, A.S.; ANGHINONI, I. (2001) Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n. 4, p. 695-702.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). (2008) *Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*. D4646-03. Pennsylvania, United States: ASTM.
- ÂNGULO, S.C.; KAHN, H.; JOHN, V.; ULSEN, C. (2003) Metodologia de caracterização de resíduos de construção e demolição. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL - MATERIAIS RECICLADOS E SUAS APLICAÇÕES, 6., 2003, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Ibracon.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984a) *NBR 6459 - Solo: determinação do limite de liquidez*. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (1984b) *NBR 6508 - Grãos de solo que passam na peneira de 4,8 mm: determinação da massa específica*. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (1984c) *NBR 7180 - Solo: determinação do limite de plasticidade*. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (1984d) *NBR 7181 - Solo: análise granulométrica*. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (1986) *NBR 7182 - Solo: ensaio de compactação*. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. (2000) *NBR 14545 - Solo: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável*. Rio de Janeiro: ABNT.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. (2001) Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de (Orgs.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS. p. 89-124.
- CARVALHO, A.L.; MATOS, A.T.; HAMAKAWA, P.J.; AZEVEDO, R.F. (2006) Produção de percolato por resíduos sólidos urbanos de diferentes idades na presença de resíduos de construção civil e sob recirculação. *Engenharia na Agricultura*, v. 14, n. 2, p. 131-138.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). (2011) *Manual de métodos de análise de solos*. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 230p.
- ESPIRITO SANTO, F.R.C. (1988) *Distribuição de óxidos de ferro em uma catena de solos derivados de granito na região fisiográfica da Depressão Central no estado do Rio Grande do Sul*. 141p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- KARPINSKI, L.A. (2005) *Proposta de gestão dos resíduos da construção civil para o município de Passo Fundo - RS*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo.
- LEITE, M.B.; MOLIN, D.D. (2002) Avaliação da atividade pozolânica do material cerâmico presente no agregado reciclado de resíduo de C&D. *Sitientibus*, Feira de Santana, n. 26, p. 111-130.
- LIMA, J.A.R. (1999) *Proposição de diretrizes para produção e normalização de resíduos de construção reciclados e de suas aplicações em argamassas de concreto*. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MATOS, A.T. (1995) *Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa - MG*. 183p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- MCLELLAN, J.K.; ROCK, C.A. (1988) Preteating landfill leachate with peat to remove metals. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 37, p. 203-215.
- MEURER, E.J. (2006) *Fundamentos de Química do Solo*. 3. ed. Porto Alegre: Evangraf.
- MOREIRA, D.A. (2008) *Remoção de metais pesados do percolato de aterro sanitário usando resíduos sólidos urbanos e de construção civil*. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- MUNDIM, K.C.; SUAREZ, P.A. (2008) *Curso de Química Geral*. Brasília: Editora UnB.
- RAIJ, B.V. (2008) Gesso na agricultura. *Informações Agrônômicas*, n. 122.
- SINDICATO DA CONSTRUÇÃO CIVIL DO ESTADO DE SÃO PAULO (SINDUSCON-SP). (2012) Resíduos da construção civil e o estado de São Paulo. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/sigor/2014/12/12/residuos-da-construcao-civil-e-o-estado-de-sao-paulo/>>. Acesso em: 10 out. 2014.
- SOUSA, H.A.; ROESER, H.M.P.; MATOS, A.T. (2002) Métodos e técnicas aplicados na avaliação ambiental do aterro BR-040 da Prefeitura Municipal de Belo Horizonte - MG. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 55, n. 4, p. 291-300. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672002000400011>

