

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

LUIS FELIPE PERES BUCATER

**Estudo da sorção de Zn por solos argilosos coletados no
município de Eldorado Paulista (SP)**

São Carlos
2015

LUIS FELIPE PERES BUCATER

**Estudo da sorção de Zn por solos argilosos coletados no município de
Eldorado Paulista (SP)**

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo

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

São Carlos
2015

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

Peres Bucater, Luis Felipe
Pe Estudo da sorção de Zn por solos argilosos
coletados no município de Eldorado Paulista (SP) / Luis
Felipe Peres Bucater; orientador Profa. Dra. Valéria
Guimarães Silvestre Rodrigues. São Carlos, 2015.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2015.

1. Isotermas de Adsorção. 2. Adsorção. 3. Zinco. 4.
Solos Argilosos. 5. Metais . I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Luis Felipe Peres Bucater**

Data da Defesa: 30/10/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))

Aprovada

Ligia de Freitas Sampaio

Aprovado

Isabela Monici Raimondi

Aprovado



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800091 - Trabalho de Graduação

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo incansável apoio, paciência, amor e incentivo a busca pelo conhecimento, principalmente meus pais, Luis Eduardo e Lucilene.

Agradeço a Marina pela paciência, compreensão, carinho e apoio em todos os momentos.

À Prof^a. Dr^a. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues pela atenção, dedicação e apoio, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho. Além da amizade ao longo destes anos.

Aos funcionários da USP, em especial o Sr. Antônio, do Departamento de Geotecnia, pela atenção e ajuda no desenvolvimento dos ensaios, e ao Júlio Trofino, do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pelo auxílio nas análises.

Ao CNPq pela bolsa de estudo.

Aos companheiros de vida; Xusão, Mo, Nathan, Jaum, Jonas, Hugo, Luizinho, Arroz, Fejuca, Tp, Balú, Fifi, Win, Pimenta e Pomps; por estarem presentes em todos os momentos e conquistas.

RESUMO

BUCATER, L. F. P. **Estudo da sorção de Zn por solos argilosos coletados no município de Eldorado Paulista (SP)**. 77p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Dentro da temática referente aos estudos envolvendo a retenção de metais potencialmente tóxicos, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a capacidade de sorção de Zn em solos argilosos coletados no município de Eldorado Paulista (SP), na região do Vale do Ribeira (SP), devido ao histórico de contaminação da região por resíduos de mineração contendo altas concentrações de Zn. Assim, foram empregadas nesta pesquisa três amostras de solos transportados (T1, T2 e T3) anteriormente caracterizadas. Nestas amostras foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (batch-test), empregando concentrações iniciais de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) de 50, 150, 250, 350 e 450 mg/L, massa de solo de 20 gramas, tempo de contato de 24 horas e razão de massa/solução de 1:5, sendo avaliado o pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) dos solos antes e após ensaio. Com base nos resultados obtidos foram geradas isotermas de adsorção segundo os modelos Linear, Langmuir I e II e de Freundlich. Assim, notou-se que para os solos T1, T2 e T3 o pH variou de 3,60 a 4,48, com tendência de redução deste parâmetro após o tempo de equilíbrio (final do ensaio de equilíbrio em lote). O potencial de oxi-redução (entre +367 a +455 mV) e a condutividade elétrica tiveram comportamento proporcional conforme o aumento da concentração de $ZnCl_2$. Os resultados obtidos no ensaio de adsorção indicaram que o solo T1 apresentou melhor ajuste para o modelo de Isoterma Langmuir II (com os parâmetros $S_m = 416,67$, $b = 0,018$ e $R^2 = 0,90$), o solo T2 exibiu melhor ajuste ao modelo de Isoterma de Freundlich (com os parâmetros $K_f = 26,30$, $\varepsilon = 0,52$ e $R^2 = 0,97$) e o solo T3 se ajustou melhor ao modelo de Isoterma Langmuir II, com os parâmetros $S_m = 476,19$, $b = 0,016$ e $R^2 = 0,87$. De maneira geral, conclui-se que o solo T2 apresentou melhor ajuste as condições de adsorção estudadas, independente do modelo utilizado de isoterma, indicando melhor capacidade de adsorção de Zn quando comparado com os solos T1 e T3, sendo a maior adsorção obtida para a solução de concentração inicial de 50 mg/L, ou seja, para a menor concentração ensaiada.

Palavras-Chave: Isotermas de adsorção, adsorção, zinco, solos argilosos, metais

ABSTRACT

BUCATER, L. F. P. **Study of Zn sorption in clay soils collected in the city of Eldorado Paulista (SP)**. 77p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Within the theme referring to studies involving the retention of potentially toxic metals, the present study aimed to evaluate the Zn sorption capacity in clayey soils collected in the city of Eldorado Paulista (SP) in the Vale do Ribeira region (SP), due to the contamination history of the region by mining waste containing high concentrations of Zn. In the study were employed three transported soil samples (T1, T2 and T3) previously characterized. In these samples were performed in batch equilibration tests, using initial concentrations of zinc chloride (ZnCl_2) 50, 150, 250, 350 and 450 mg/L soil mass 20 grams, contact time 24 hours and mass/solution ratio of 1:5, and evaluated the pH, redox potential (Eh) and electrical conductivity (CE) of the soil before and after testing. Based on the results obtained were generated adsorption isotherms according to Linear, Langmuir I and II and Freundlich models. Thus, it was noted that for soils T1, T2 and T3 varied the pH of the 3.60 4.48, tending to reduce this parameter after the equilibration time (end of batch equilibrium test). The oxidation-reduction potential (between +367 to +455 mV) and electrical conductivity were proportional behavior with increasing concentration of ZnCl_2 . The results of the adsorption test indicated that the T1 soil had better fit to the Langmuir isotherm model II (with parameters $S_m = 416.67$, $b = 0.018$ and $R^2 = 0.90$), T2 exhibited better fit to the soil model isotherm Freundlich (with $K_f = 26.30$ parameters $\epsilon = 0.52$ and $R^2 = 0.97$) and soil T3 adjusted better to model Langmuir isotherm II, with $S_m = 476.19$ parameters, $b = 0.016$ and $R^2 = 0.87$. In general, it is concluded that T2 soil had better fit adsorption conditions studied, regardless of the used isotherm model, indicating better Zn adsorption capacity when compared to the T1 and T3 soil, and the greater adsorption obtained for the initial solution concentration of 50 mg/L, for the lowest concentration.

Key Words: adsorption isotherms, adsorption, zinc, clay soil, adsorption, metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização e acesso a Eldorado Paulista. Fonte: Rodriguez (2013).	22
Figura 2 - Mapa pedológico do Vale do Ribeira. Adaptado de Dalmas (2008).	25
Figura 3 - Formas expandida e não expandida de um mineral com duas unidades cristalográficas (UC). Fonte: MELO; ALLEONI (2009).	27
Figura 4 – Efeitos da dispersão mecânica. Fonte: Adaptado de DANIEL (1993).	35
Figura 5 – Tipos de isotermas. Fonte: Melo; Alleoni (2009).	40
Figura 6 - Isoterma linear. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	41
Figura 7 - Isoterma de Langmuir. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	42
Figura 8 - Linearização por Langmuir I. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	42
Figura 9 - Linearização por langmuir II. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	43
Figura 10 - Isoterma de Freundlich. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	45
Figura 11 - Linearização de Freundlich. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).	45
Figura 12 - Ponto de coleta dos solos (T1, T2 e T3). Fonte: Rodriguez (2013).	47
Figura 13 - Análise do pH para as amostras T1, T2 e T3.	52
Figura 14 - Análise do potencial de oxi-redução (Eh) para as amostras T1, T2 e T3. ...	53
Figura 15 - Análise da condutividade elétrica para as amostras T1, T2 e T3.	54
Figura 16 - Concentração de Zn adsorvido no solo T1 e livre em solução.	56
Figura 17 - Concentração de Zn adsorvido no solo T2 e livre em solução.	56
Figura 18 - Concentração de Zn adsorvido no solo T3 e livre em solução.	57
Figura 19 - Isoterma Linear do solo T1.	58
Figura 20 - Isoterma Linear do solo T2.	59
Figura 21 - Isoterma Linear do solo T3.	59
Figura 22 - Isoterma de Langmuir I para o solo T1.	61
Figura 23 – Isoterma de Langmuir I para o solo T2.	61
Figura 24 - Isoterma de Langmuir I para o solo T3.	62
Figura 25 – Isoterma de Langmuir II para o solo T1.	63
Figura 26 - Isoterma de Langmuir II para o solo T2.	64
Figura 27 – Isoterma de Langmuir II para o solo T3.	64
Figura 28 - Isoterma de Freudlich do solo T1.	66

Figura 29 - Isoterma de Freundlich do solo T2.....	66
Figura 30 - Isoterma de Freundlich do solo T3.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Províncias e Zonas Geomorfológicas da UGRHI 11. Fonte: CBH-RB, 2011 retirado de CETEC, 2002, segundo o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT/1981) e Macrozoneamento do Vale do Ribeira (SMA/1996).	24
Tabela 2 - ASE de alguns constituintes do solo. Fonte: MELO; ALLEONI (2009).....	28
Tabela 3 - Fator de Separação e Tipo de Isotherma. Fonte: PORPINO (2009).	44
Tabela 4 - Resultados da caracterização dos solos transportados T1, T2 e T3. Fonte: Rodriguez (2013).....	50
Tabela 5 - Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T1, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.....	51
Tabela 6 - Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T2, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.....	51
Tabela 7 – Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T3, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.....	52
Tabela 8 – Concentração inicial das soluções (C_0) e concentrações de equilíbrio (C_e) obtidas para os solos T1, T2 e T3 no ensaio de adsorção com Zn.	55
Tabela 9 – Porcentagem de Zn adsorvido (A%), para os solos T1, T2 e T3.....	55
Tabela 10 – Massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente nas diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).....	58
Tabela 11 - Parâmetros de adsorção das isothermas lineares para os solos T1, T2 e T3.	60
Tabela 12 - C_e/S para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 T3).....	60
Tabela 13 - Parâmetros de adsorção das Isothermas Langmuir I (solos T1, T2 e T3). ...	62
Tabela 14 - $1/S$ e $1/C_e$ para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).....	63
Tabela 15 - Parâmetros de adsorção das Isothermas Langmuir II (solos t1, T2 e T3). ...	65
Tabela 16 - Log de S e C_e para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).	65
Tabela 17 - Parâmetros de adsorção das Isothermas Freundlich (solos T1, T2 e T3).....	67
Tabela 18 - Parâmetros de adsorção das isothermas Lineares, Langmuir I e II e Freundlich (solos T1, T2 e T3).....	68

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\frac{\partial c}{\partial z}$	Gradiente de concentração
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
ASE	Área Superficial Específica
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termo Gravimétrica
b	Constante relacionada com a energia de adsorção
c	Concentração de soluto
Ca ⁺²	Cálcio bivalente
CBH-RB	Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul
Cd	Cádmio
Ce	Concentração de equilíbrio
CE	Condutividade elétrica
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Co	Concentração inicial
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D _e	Coefficiente de difusão de um determinado contaminante
D _{md}	Coefficiente de dispersão mecânica
DRX	Difração de Raios X
Eh	Potencial de oxi-redução
ε	Constante que se relaciona com o tipo de adsorção
f	Fluxo de massa transportado
Fe	Ferro
GCL's	Barreiras Selantes de Geossintéticos Argilosos
K	Condutividade hidráulica
K ⁺	Potássio monovalente
Kd	Coefficiente de distribuição ou adsorção
Kf	Constante de Freundlich que relaciona a capacidade de adsorção
meq	Miliequivalente

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Mg ⁺²	Magnésio bivalente
Mn	Manganês
n	Porosidade efetiva do solo
Na ⁺	Sódio monovalente
NBR	Norma Brasileira
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
R _L	Parâmetro de equilíbrio de Langmuir
S	Massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente
S _m	Número de moles de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente em uma monocamada completa na superfície
SP	São Paulo
UGRHI	Unidade de gerenciamento de recursos hídricos
v	Velocidade de percolação
Zn	Zinco
Zn ⁺²	Zinco bivalente
ZnCl ₂	Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	20
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1 Dinâmica dos elementos tóxicos no solo.....	26
4.2 Zinco: Características e contaminação.....	29
4.3 Barreira Selante.....	30
4.4 Mecanismos de Transporte de Contaminantes.....	32
4.5 Adsorção.....	36
4.6 Ensaios de Equilíbrio em Lote (Batch Test).....	38
4.7 Isotermas de Adsorção.....	39
5. MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote (Batch Test).....	47
5.2 Análise Química Total.....	49
6. RESULTADOS ANTERIORES	49
7. RESULTADOS	51
7.1 Parâmetros Físico-Químicos pH, Eh e CE.....	51
7.2 Determinação da porcentagem de Zn adsorvido razão solo/solução.....	54
7.3 Isotermas de Adsorção.....	57
8. DISCUSSÃO	69
9. CONCLUSÃO	73
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

Segundo Santos (1989), as argilas são constituídas por partículas cristalinas muito pequenas de um número restrito de minerais denominados de argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Os materiais argilosos podem ser constituídos por um único argilomineral ou por uma mistura de argilominerais. Estes materiais argilosos, além dos argilominerais, são compostos por outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica e minerais residuais.

Os diversos tipos de argilominerais apresentam capacidades distintas de troca catiônica (CTC). A capacidade de troca catiônica é um importante fator que está diretamente relacionado à capacidade de adsorção. Segundo Velde (1992), esta característica resulta do tamanho diminuto das partículas de argila e de sua estrutura cristalina. No caso dos argilominerais, conforme Yong, Mohamed e Warkentin (1992), a caulinita exibe a menor CTC (de 5 a 15 meq/100g) e a vermiculita exibe a maior CTC (de 100 a 150 meq/100g).

A capacidade de adsorção das argilas (principalmente, devido a CTC) é considerada como sendo uma propriedade de elevada importância na retenção dos contaminantes. O processo de adsorção representa o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente, sendo o material acumulado numa interface denominado de adsorvido, enquanto que a superfície sólida na qual o adsorvido se acumula denomina-se adsorvente. O material adsorvido representa o íon ou molécula em solução que possui um potencial para ser adsorvido pelo solo. No processo de adsorção o tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas determina a força de retenção dos íons na interface solo-solução. De modo geral, os íons adsorvidos por meio de ligações iônicas ou covalentes são fortemente retidos, sendo este fenômeno denominado de adsorção específica. Enquanto que a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática onde a retenção ocorre devido às forças físicas, sendo este fenômeno denominado de adsorção não-específica (MEURER, 2000; BOSCOV, 2008).

Em decorrência desta capacidade de adsorção, os solos argilosos naturais e/ou compactados são empregados, com frequência, na construção de barreiras selantes (barreiras impermeáveis) utilizadas na porção basal dos depósitos de resíduos (urbanos,

de mineração, industriais, hospitalares, entre outros). Para tanto, são realizadas caracterizações detalhadas, tendo por objetivo principal avaliar se as propriedades geológicas e geotécnicas destes materiais são adequadas para tal finalidade. Além disso, são realizados ensaios visando avaliar a capacidade de adsorção destes solos.

Os ensaios de adsorção geralmente empregados são os de coluna e os ensaios de equilíbrio em lote (batch test). Nestes ensaios são adicionados contaminantes em diferentes concentrações (concentrações iniciais – C_0), esses contaminantes ficam em contato direto com o solo, sendo que no final dos ensaios são realizadas medições nas soluções para a obtenção da concentração final (concentração de equilíbrio – C_e). A partir da concentração inicial e final, é possível avaliar a capacidade de adsorção do solo para um dado contaminante.

Neste contexto, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do zinco (Zn) por solos argilosos transportados coletados no município de Eldorado Paulista (SP), região do Vale do Ribeira.

Assim, esta pesquisa tem como justificativa, a necessidade de um maior detalhamento dos processos de adsorção nestes solos transportados, por metais provenientes dos resíduos de mineração (principalmente, Pb, Zn, Cd). A região do Vale do Ribeira, principalmente a porção do Alto Vale, apresenta problemas de contaminação por metais potencialmente tóxicos provenientes da disposição direta de resíduos de mineração no solo.

Outros trabalhos foram realizados com esses solos transportados (RODRIGUEZ, 2013; SILVA, 2013), visando à caracterização e a capacidade de adsorção por chumbo (Pb). Até o presente momento, nenhum trabalho foi realizado, tendo por objetivo a avaliação da retenção do Zn por este solo. Desta forma, esta pesquisa complementarará os trabalhos de caracterização destes solos argilosos, visando o seu uso (como barreira selante) na disposição adequada dos resíduos de mineração do Alto Vale.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a capacidade de adsorção do Zn por solos argilosos transportados coletados no município de Eldorado Paulista (região do Vale do Ribeira), a partir de ensaios de equilíbrio em lote (batch test).

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O município de Eldorado Paulista, insere-se na região do Vale do Ribeira, localizada entre os Estados de São Paulo e Paraná, abrangendo 32 municípios. A área de estudo está localizada entre as latitudes 24°00' S e 24°45' S e longitudes 47°30' W e 49°30' W, sendo que o acesso para o município de Eldorado Paulista se dá pela rodovia federal Regis Bittencourt, BR-116, saindo da cidade de São Paulo até Registro e depois pela rodovia estadual José Edgard Carneiro dos Santos, SP-193, que leva ao município de Eldorado Paulista.

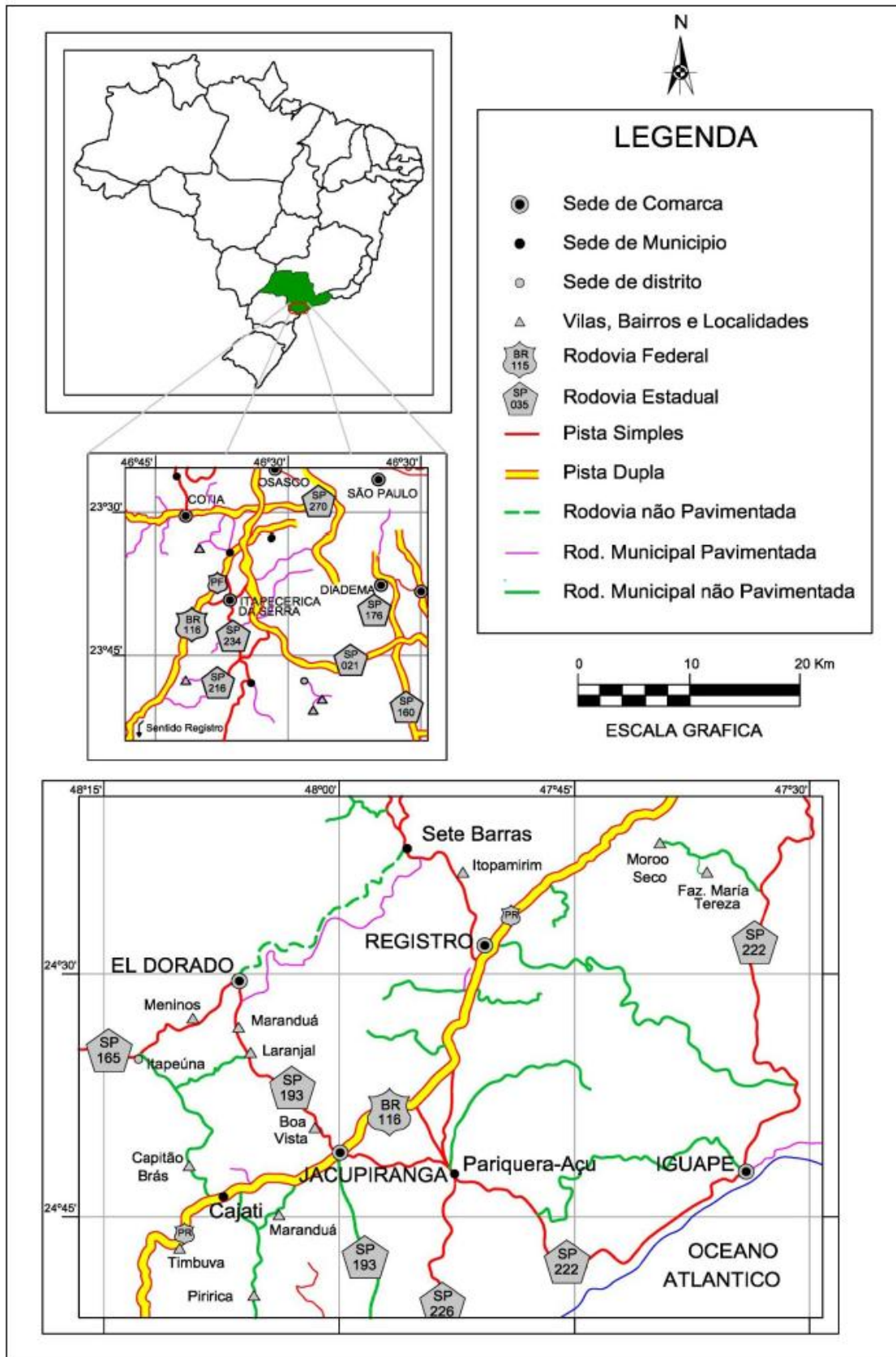


Figura 1 - Mapa de localização e acesso a Eldorado Paulista. Fonte: Rodriguez (2013).

O clima da região de estudo pode ser definido como tropical úmido com ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapicaba, apresentando distribuição espacial e temporal das chuvas de aproximadamente 1400 mm/ano, em média. Os meses de dezembro a março representam os meses mais chuvosos, com destaque para janeiro e fevereiro, enquanto os meses de abril a agosto representam os meses de estiagem, com destaque para agosto. (SÃO PAULO, 1992 e GUIMARÃES, 2007). A bacia hidrográfica do Vale do Ribeira, segundo a classificação de Köppen, apresenta predominância dos climas Af, Cfa e Cfb. A classificação Af é caracterizada pelo clima tropical chuvoso não apresentando uma estação seca definida, enquanto a classificação Cfa caracterizada por um clima subtropical chuvoso com o verão quente e sem estação seca definida, por fim a classificação Cfb caracterizada por um clima subtropical chuvoso durante todo o ano e com verão mais ameno (CBH-RB 2011)

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e do Litoral Sul, segundo CBH-RB (2011), pode ser dividida em baixadas costeiras e serranias costeiras. As baixadas costeiras são constituídas por depósitos sedimentares cenozoicos, ocorrendo a partir do município de Registro, seguindo em direção a região costeira e ao longo rio Ribeira de Iguape e do rio Juquiá. Enquanto as serranias costeiras são constituídas por rochas do embasamento cristalino, sendo compostas por rochas metamórficas, gnáissicas e granitoides neoproterozóicas.

Quanto a geomorfologia da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul, a mesma divide-se entre a Província Costeira e em porções do Planalto Atlântico. O Planalto Atlântico é composto por terras altas, com altitudes variando de 600 a 1000 metros, localizando-se nos limites setentrionais da UGRHI 11, sendo encontrado em porções menores como Planalto Paulista, Planalto de Ibiuna, Planalto de Guapiara e Planalto do Alto Turvo. Enquanto a Província Costeira, constituída pelo rebordo do Planalto Atlântico, apresenta uma complexidade de formas de relevo, como escarpas abruptas e festonadas separadas por espigões, desenvolvidas ao longo de anfiteatros sucessivos, sendo composta pela Serrania Costeira, Morraria Costeira e as Baixadas Litorâneas (CBH-RB, 2011).

A Tabela 1 retirada do CBH-RB (2011) apresenta as zonas morfológicas que compõem a UGRHI 11 juntamente com os relevos de cada unidade.

Tabela 1 - Províncias e Zonas Geomorfológicas da UGRHI 11. Fonte: CBH-RB, 2011 retirado de CETEC, 2002, segundo o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT/1981) e Macrozoneamento do Vale do Ribeira (SMA/1996).

Unidade Fisográfica	Zonas	Subzonas	Formas Predominantes de Relevo
Planalto Atlântico	- Planalto Paulistano - Planalto de Ibiuna - Planalto de Guapiara - Planalto do Alto Turvo	Morraria de Embu	- Planícies Aluviais - Morrotes Baixos - Mar de Morros - Morros Paralelos - Morros com Serras Restritas - Serras Alongadas
Província Costeira	Serrania Costeira	- Serra de Paranapicaba - Serra de Itatins - Serra do Mar - Serrania de Ribeira - Planaltos Interiores	- Planícies Aluviais (pequenas e restritas) - Morros com Serras Restritas - Montanhas com Vale Profundos - Morros em Áreas de Sumidouros - Escarpas Festonadas - Escarpas com Espigões Digitados
	Morraria Costeira		- Planícies Aluviais - Colinas Isoladas - Morrotes em Meia Laranja - Morros de Topos Achatados - Mar de Morros - Morros com Serras Restritas - Morros Paralelos - Morros Isolados - Serras Alongadas - Montanhas
	Baixadas Litorâneas		- Planícies Costeiras - Terraços Marinhos - Mangues

Segundo Silva (2013) a pedologia na região do Vale do Ribeira é composta por latossolos, cambissolos, podzólicos, solos gleizados, solos litólicos e solos orgânicos. Analisando a região de Eldorado Paulista no mapa pedológico (Figura 2), nota-se predominância de latossolo vermelho-amarelo álico, podzólico vermelho amarelo, cambissolos e solos litólicos álicos.

Mapa Pedológico do Vale do Ribeira de Iguape e Litoral Sul

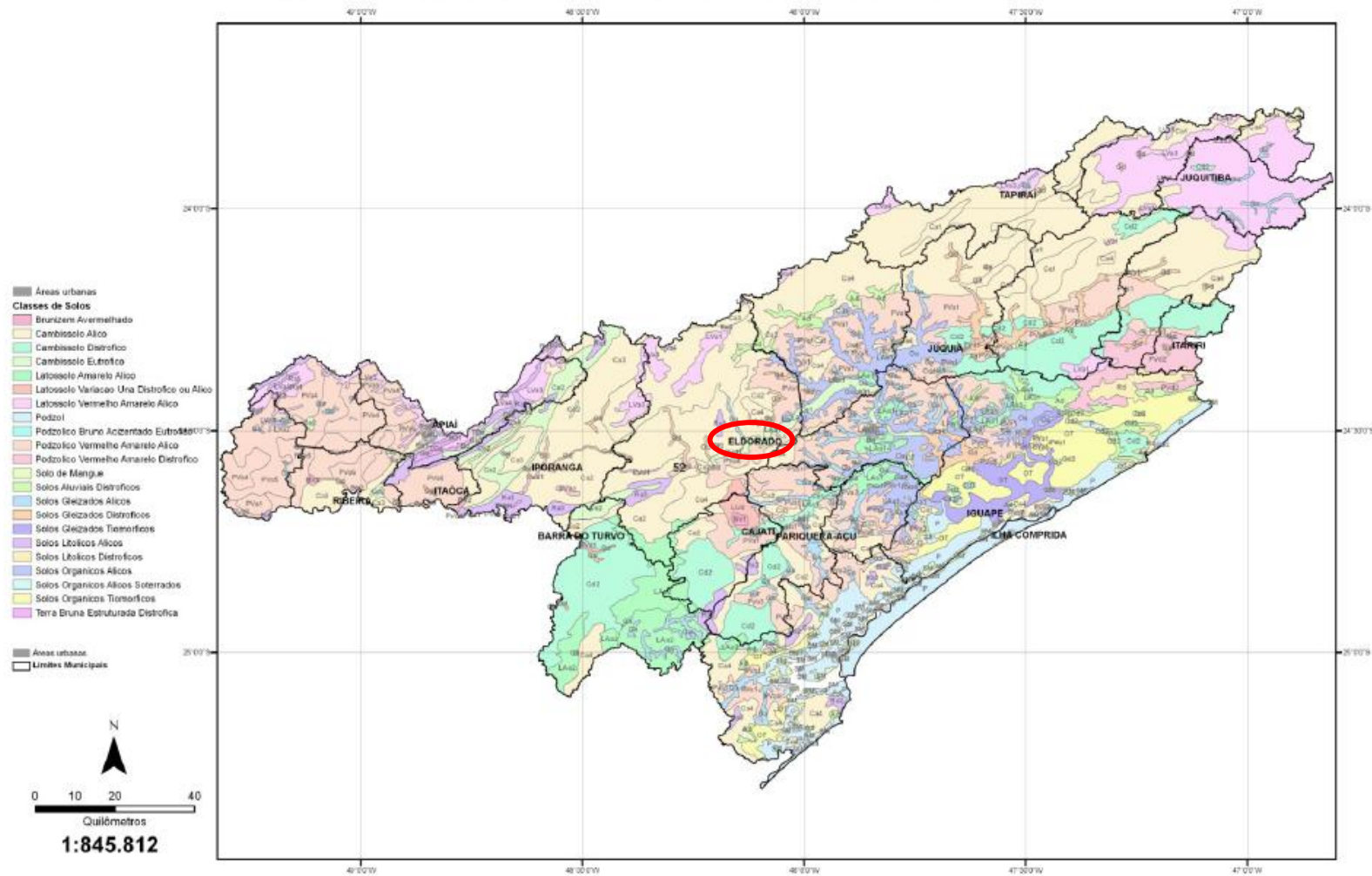


Figura 2 - Mapa pedológico do Vale do Ribeira. Adaptado de Dalmas (2008).

Os latossolos são constituídos por material mineral com grande teor de areia, conferindo-lhes uma geometria de macroporos predominante, ocasionando certa permeabilidade. Os cambissolos são solos que apresentam predominância de minerais primários e frações de argilas em sua composição, com pequenas variações no teor de argila ao longo do perfil. A ocorrência de minerais primários é ocasionada devido estes solos apresentarem um estágio intermediário de intemperismo, solos que não sofreram alterações físicas ou químicas avançadas. No estado de São Paulo este solo ocorre em duas situações distintas, em relevos bem acidentados que variam de forte ondulado a escarpado e em terrenos planos de planícies aluviais. Os solos podzólicos, também conhecidos por argissolos, são caracterizados por serem solos profundos com aumento no teor de argila com o aumento de sua profundidade, contudo apresentam baixa capacidade de troca catiônica (CTC). Os solos Gleizados, também conhecidos por gleissolos, são constituídos por material mineral compreendendo solos hidromórficos, em função destes solos se localizarem em planícies aluviais, locais em que o lençol freático apresenta nível elevado. Os solos litólicos, também conhecidos por neossolos litólicos, são caracterizados por serem solos constituídos em sua maioria por fragmentos de rochas, conferindo-lhes grande fragilidade, sendo suscetíveis aos processos erosivos, sendo encontrados em relevos de forte ondulação e montanhosos. Os solos orgânicos, também conhecidos por organossolos, são caracterizados por serem solos constituídos devido ao acúmulo de matéria orgânica em decomposição, apresentando densidade aparente baixa, tornando-os solos com elevada porosidade e baixa capacidade de retenção de solos. No Estado de São Paulo estes solos são formados nas planícies aluviais em decorrência da baixa capacidade de drenagem destas áreas (OLIVEIRA, 2005 apud SILVA, 2013).

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Dinâmica dos elementos tóxicos no solo

A dinâmica e o comportamento dos elementos tóxicos presentes em um solo e a seletividade destes elementos por um sítio de adsorção estão relacionados com as características físicas, químicas e mineralógicas deste solo. No processo de adsorção, a retenção dos íons está relacionada com a quantidade de carga disponível no solo, sendo

que a densidade de carga presente no solo é influenciada pela quantidade de matéria orgânica, argilominerais, óxidos de Fe e Al, capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica (SE) e o pH da solução do solo (MATOS et al., 2001, MELO; ALLEONI, 2009).

A CTC é responsável pela retenção dos elementos tóxicos, através da troca de cátions, visando à neutralização das cargas negativas existentes. A capacidade de troca catiônica do solo é influenciada pela textura e mineralogia do solo e pelo pH da solução. As variações na CTC são ocasionadas pela variação do pH ou pela saturação do solo devido a passagem do contaminante (RAIJ, 1991 apud ALMEIDA, 2009).

A área superficial específica (ASE) ou superfície específica (SE) dos constituintes do solo passíveis de adsorção de elementos tóxicos está relacionada diretamente com a disponibilidade de cargas para a realização da CTC, pois quanto maior a área superficial, maior será a disponibilidade destas cargas. Os argilominerais expansíveis apresentam maior ASE, em virtude da expansibilidade que garante uma exposição de uma superfície interna destes argilominerálias, aumentando consideravelmente a área de superfície para realização das trocas de cátions. A Figura 3 ilustra um mineral nas formas expandidas e não expandidas, enquanto que a Tabela 2 apresenta a ASE de alguns constituintes do solo.

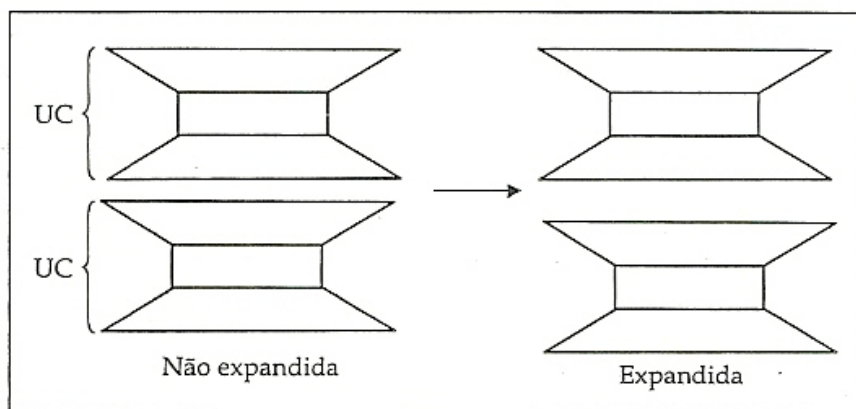


Figura 3 - Formas expandida e não expandida de um mineral com duas unidades cristalográficas (UC). Fonte: MELO; ALLEONI (2009).

Tabela 2 - ASE de alguns constituintes do solo. Fonte: MELO; ALLEONI (2009).

Componente da fração de argila	ASE (m² g⁻¹)
Vermiculita ⁽¹⁾	400 - 800
Montmorilonita ⁽¹⁾	600 - 800
Mica hidratada (ilita) ⁽¹⁾	60 - 200
Caulinita ⁽¹⁾	7 - 30
Húmus	700 - 800
Óxidos de Fe e de Al ⁽¹⁾	5 - 70

(1) Variável em função da temperatura e do grau de cristalinização

As partículas coloidais apresentam alta carga elétrica, em decorrência de suas imperfeições ou substituições iônicas no retículo cristalino, evidenciando uma alta capacidade de troca catiônica, sendo que quanto maior o teor destes coloides no solo maior será o número de cargas elétricas disponíveis (RAIJ, 1991 apud ALMEIDA, 2009 e BOSCOV, 2008).

Os coloides orgânicos, presentes na matéria orgânica do solo, são de grande importância para o balanço de cargas do solo, por apresentarem grande quantidade de sítios de adsorção de carga negativa, em função de revestirem os óxidos presentes no solo (STEVENSON, 1982; KUMADA, 1987 apud FIALHO, 2003). A matéria orgânica pode ser dividida em frações húmicas e não-húmica. A fração húmica é constituída por substâncias de peso molecular mais elevado e variável, não apresentando características físicas e químicas bem definidas, porém são classificadas de acordo com sua solubilidade, enquanto que a fração não-húmica é constituída por todas as classes de compostos presentes nos organismos vivos, tais como proteínas, carboidratos, ácidos graxos, ligninas, entre outros.

Os óxidos de Fe e Al são elementos capazes de revestir a superfície de outros componentes do solo, reduzindo os sítios de cargas negativas e aumentando os de cargas positivas. Assim, quanto maior for a quantidade destes óxidos revestindo a camada superficial do solo, maior será a magnitude das cargas (MELO; ALLEONI, 2009).

O pH da solução do solo é de grande importância na retenção de elementos tóxicos pelo solo, por ser o principal fator que governa as reações de adsorção destes elementos por coloides orgânicos e inorgânicos. Variações no pH desta solução

ocasionam variações no processo de adsorção, seja aumentando ou diminuindo a quantidade de material retido; por consequência, podem ocorrer alterações nas inclinações das curvas de adsorção, indicando assim a interdependência entre ambos. Adsorção possui uma faixa de pH típica, para valores abaixo desta faixa, o processo pode consistir apenas em uma troca, e, para valores acima desta faixa, pode-se ter a precipitação dos elementos tóxicos na forma de hidróxidos (JENNE, 1998).

4.2 Zinco: Características e contaminação

A contaminação do solo por elementos tóxicos ocorre através de processos lentos. Todavia, a longo prazo, representam uma situação mais agravante para o meio, principalmente no que tange às águas subterrâneas, uma vez que a contaminação dos solos é a principal forma da deterioração destas águas. A velocidade de percolação dos contaminantes no solo é influenciada pelas características do contaminante e do meio em que este irá percolar (BOSCOV, 2008).

O Zn é um metal que quando em elevadas concentrações pode causar a toxicidade nos organismos, pertencente à família 2B da tabela periódica, sendo considerado um metal macio, de densidade de $7,133 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de $419,6 \text{ }^\circ\text{C}$ e ebulição de $907 \text{ }^\circ\text{C}$. Este elemento apresenta cinco formas de isótopos estáveis (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn) e seis isótopos radioativos (^{62}Zn , ^{63}Zn , ^{65}Zn , ^{69}Zn , ^{72}Zn e ^{73}Zn), sendo que o átomo de Zn é bivalente (Zn^{+2}) para todos os compostos em que é constituído. Nos solos, é resultante do processo de intemperismo físico ou químico de rochas matrizes que o apresentam este em suas composições, podendo ser encontrado em todos os ambientes (ADRIANO, 1986).

O Zn como micronutriente é de grande importância para o desenvolvimento das plantas. Sua deficiência ocasiona uma redução da produtividade e do crescimento das plantas e debilitação em sua resistência. Nos solos, esta deficiência pode ser ocasionada por ações antrópicas que reduzem a disponibilidade deste micronutriente. (PRICE et al., 1972 apud ADRIANO, 1986, BROADLEY et al., 2007).

Em contrapartida, seu excesso o torna potencialmente tóxico para as mesmas, que o captam excessivamente do solo. As altas concentrações de Zn resultam em uma diminuição da produção de biomassa radicular e de matéria seca, na necrose da radícula ao entrar em contato com o solo, na morte da plântula e a inibição do crescimento

vegetal. A contaminação, ou excesso, de Zn no solo está associada a ações antrópicas de mineração e fundição e em solos agrícolas a contaminação pode estar associada ao uso de corretivos e adubos agrícolas que apresentam Zn em sua composição, à utilização de águas contaminadas para irrigação e ao uso de lodo de esgoto em desconformidade com as legislações vigentes (Resolução CONAMA 375/2009). Além destas ações, o descarte incorreto de resíduos sólidos urbanos e/ou industriais podem concorrer para o aumento das concentrações de Zn nos solos (CARNEIRO, et al., 2002; CARVALHO; ORSINE, 2011; LI et al., 2011).

Segundo Kabata-Pendias, Pendias (1986) a forma mais comum e móvel do elemento Zn no solo corresponde a sua forma bivalente, Zn^{+2} , e em seu estado mais solúvel, sendo que os solos argilosos e a matéria orgânica são capazes de realizar ligações mais fortes com o Zn, reduzindo a solubilidade deste elemento. A mobilidade do Zn nos solos é controlada pelos processos de adsorção, oclusão e coprecipitação, quelação e complexação orgânica e fixação microbiana.

O Zn apresenta maior mobilidade em solos levemente ácidos ($pH < 7$) quando há a competitividade pelos sítios de adsorção entre os cátions presentes no solo e para valores de pH elevados, juntamente com o incremento de compostos orgânicos. A matéria orgânica do solo é capaz de realizar ligações mais estáveis com o Zn ocasionando seu acúmulo em horizontes orgânicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1986).

4.3 Barreira Selante

As barreiras selantes, ou liners, são estruturas constituídas por materiais naturais (solos argilosos, argilas compactadas e misturas compactadas), materiais artificiais (geossintéticos em geral) ou pela combinação de ambos. As barreiras estão relacionadas com os líquidos (chorume, rejeitos líquidos, hidrocarbonetos, entre outros) existentes em obras de engenharia como: aterros sanitários; lagoas de decantação; canais de reservatórios; diques; lagoas de tratamento de resíduos. Essas barreiras selantes são responsáveis pela impermeabilização do solo, retenção e coleta de líquidos (LEITE, 2001; BASSO, 2003).

As barreiras selantes são classificadas de acordo com o material que foi empregado em sua confecção, podendo ser argilosas naturais, argilosas compactadas e de geossintéticos argilosos (GCL'S). Em uma obra de engenharia a escolha do tipo de barreira a ser implementada está relacionada às características do local (hidrologia, geologia, topografia, pedologia e clima); ao tipo de resíduo a ser disposto; a área de ocupação da obra; a natureza da matéria-prima da barreira; ao impacto potencial de uma falha no sistema de segurança; a localização social e sistemas reguladores; e a vida útil do projeto (ROWE., 1995).

Acerca das legislações vigentes sobre barreiras selantes, estas apresentam variações de país para país, contudo devem apresentar as seguintes exigências técnicas conforme Rowe (1995):

- Condutividade hidráulica (K) menor que 10^{-9} m/s;
- Não apresentarem fraturas naturais ou induzidas;
- Fluxo do contaminante superior a 10^{-10} m/s, dando preferência a migração de contaminantes pelo processo de difusão;
- Índice de plasticidade superior a 7,0 %;
- Teor de umidade entre 2,0 a 4,0 %;
- Grau de compactação superior a 95,0 %;
- Atividade coloidal superior a 0,3;
- Capacidade de troca catiônica superior a 10 meq/100g;
- Quantidade mínima de 15 a 20 % de argilominerais menores que 2 μ m;
- Para aterros sanitários com resíduos domésticos, a espessura mínima da barreira deve ser entre 0,90 a 1,00 m, ou de 0,60 m na presença de geomembrana;
- Para contenção de resíduos industriais/tóxicos, em aterros sanitários, a espessura mínima deve ser de 3,00 a 4,00 m.

Além das exigências técnicas, segundo BRANDL (1992), as barreiras selantes devem apresentar as seguintes exigências de segurança:

- Minimizar a migração dos contaminantes, pelos processos de advecção ou difusão;
- Alta capacidade de retardamento dos contaminantes;
- Resistência aos elementos químicos e aos processos erosivos;

- Habilidade de autocorreção;
- Flexibilidade;
- Características apropriadas de expansão e contração dos minerais na barreira.

No Brasil, as legislações vigentes sobre a construção e projetos de aterros, seja de resíduos industriais ou urbanos, estão relacionadas às normas técnicas e regulamentações:

- NBR 8.418/83: especifica as condições mínimas exigíveis para a apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos;
- NBR 8.419/82: especifica as condições mínimas exigíveis para a apresentação de projetos de aterros de resíduos sólidos urbanos;
- NBR 10.157/87: especifica as condições mínimas exigíveis para o projeto e operação de aterros de resíduos perigosos, a fim de proteger as águas superficiais e subterrâneas próximas ao aterro, além de especifica as condições mínimas exigíveis para os operadores destes aterros e da população vizinha;
- NBR 13896/97: especifica as condições mínimas exigíveis para o projeto, implantação e operação de aterros de resíduos não perigosos, de forma a proteger as coleções hídricas superficiais e subterrâneas próximas ao aterro, bem como os operadores destes aterros e da população vizinha

4.4 Mecanismos de Transporte de Contaminantes

Os mecanismos de transporte de contaminantes (soluto) consistem na movimentação dos mesmos pelos interstícios de um meio poroso, sendo que os contaminantes se movem com o solvente, tanto na zona saturada quanto na zona insaturada do meio. O estudo dos mecanismos de transporte de contaminantes se faz cada vez mais importante a fim de aperfeiçoar os projetos de disposição de resíduos, os diagnósticos de contaminação, os projetos de remediação de áreas contaminadas e a avaliação de áreas contaminadas. Os mecanismos de advecção, dispersão mecânica, difusão, dispersão hidrodinâmica e reações químicas entre os solutos e os sólidos são os principais mecanismos relacionados ao transporte e/ou retenção de soluto em um meio poroso (BOSCOV, 2008).

A advecção consiste no mecanismo na condução de um soluto por um fluxo de solvente, normalmente a água, através de meio poroso sem que haja variações na concentração do mesmo. A velocidade de transporte do soluto pelo meio poroso é equivalente à velocidade de percolação da água pelo meio, apenas para os solutos que não estão sujeitos às reações químicas ou biológicas (solutos não reativos), sendo a equação da velocidade de transporte ilustrada pela Equação 1. A movimentação do contaminante pelo meio poroso através do mecanismo de advecção é ocasionada por um gradiente hidráulico que possibilita o escoamento da água pelos interstícios do meio, a inexistência deste gradiente impossibilita o mecanismo de advecção (DANIEL, 1993, ROWE, 1995, BOSCOV, 2008).

$$f = n \times v \times c \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

f: fluxo de massa transportado [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

c: concentração do soluto [g/m^3];

v: velocidade de percolação [m/s];

n: porosidade efetiva do solo.

A difusão representa o mecanismo de transporte de contaminantes responsável pelo fluxo em nível microscópico. Os constituintes iônicos e/ou moleculares se movimentam das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração, sendo que a difusão ocorre simultaneamente à dispersão mecânica na existência de um gradiente hidráulico. A difusão dos contaminantes somente cessa na ausência de gradientes de concentração (ROWE, 1995, BOSCOV, 2008).

A Equação 2 representa o fluxo de transporte de massa ocasionado apenas pela difusão

$$f = -n D_e \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

f: fluxo de massa transportado [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

n: porosidade efetiva do solo;

D_e : coeficiente de difusão de um determinado contaminante [m^2/s];

$\frac{\partial c}{\partial z}$: gradiente de concentração.

A dispersão mecânica ou hidráulica é o mecanismo responsável pela mistura mecânica, em nível microscópico, do soluto no solvente em função das variações na velocidade do fluxo de escoamento pelo meio poroso, ocorrendo durante o mecanismo de advecção. Em nível microscópico as variações na velocidade do fluxo de escoamento ocorrem tanto em magnitude quanto na direção do escoamento e estão relacionadas a três efeitos distintos, ilustrados na Figura 4: (DANIEL, 1993; ROWE, 1995; BOSCOV, 2008).

- A velocidade do fluxo de escoamento em qualquer vazio de um meio poroso é nula na superfície dos grãos e máxima no meio do vazio, sendo a distribuição da velocidade no vazio semelhante a uma parábola, item (a) da Figura 4;
- A velocidade do fluxo de escoamento é inversamente proporcional à área de abertura do vazio, ou seja, quanto menor a área de abertura do vazio maior será a velocidade de escoamento do fluxo pelo mesmo, item (b) da Figura 4;
- Os diversos vazios de um meio poroso apresentam diferentes velocidades de escoamento, em função da natureza tortuosa e ramificada das linhas de fluxo, da variação das áreas de abertura dos vazios ao longo das linhas de fluxo e a rugosidade relativa ao volume de água no vazio, item (c) da Figura 4.

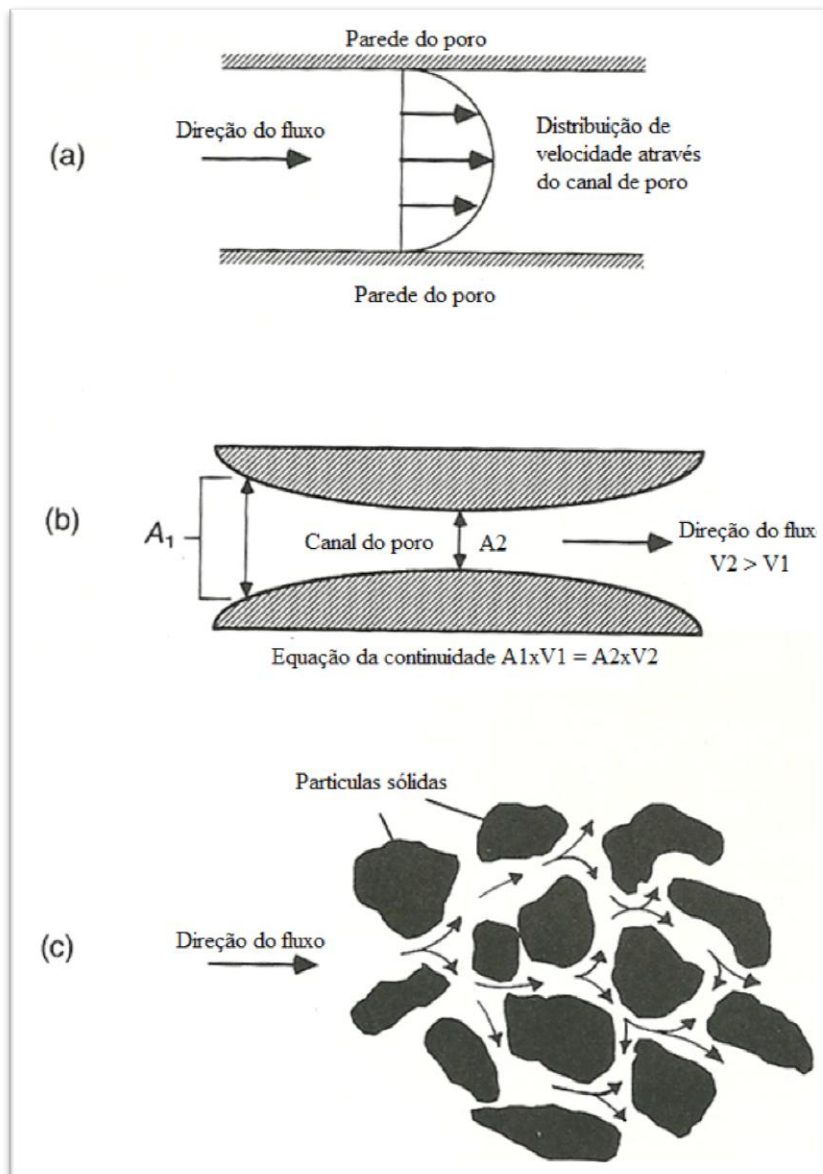


Figura 4 – Efeitos da dispersão mecânica. Fonte: Adaptado de DANIEL (1993).

A Equação 3 representa o fluxo de massa transportado pelo processo de dispersão:

$$f = nvc - n D_e - D_{md} \frac{\partial c}{\partial z} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

f: fluxo de massa transportado [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$];

c: concentração do soluto [g/m^3];

v: velocidade de percolação [m/s];

n: porosidade efetiva do solo;

D_e : coeficiente de difusão de um determinado contaminante [m^2/s];

D_{md} : coeficiente de dispersão mecânica [m^2/s];

$\frac{\partial c}{\partial z}$: gradiente de concentração.

A dispersão hidrodinâmica consiste no espalhamento do soluto, em nível macroscópico, resultante da dispersão mecânica bem como da difusão, sendo que o soluto tende a se espalhar para fora do caminho em que se era esperado. Este mecanismo é dependente da direção do fluxo do líquido, sendo sua influência mais forte na direção do fluxo, longitudinal, do que nas direções transversais ao fluxo. Neste fenômeno o líquido com o soluto ocupa a interface abrupta do meio ocasionando a separação da região sem soluto originando zona de transição cada vez mais larga, onde a concentração inicial do soluto varia para o líquido ao redor (BOSCOV, 2008).

As reações químicas são fatores que devem ser considerados no transporte e/ou retenção dos contaminantes em meio porosos, uma vez que podem ocasionar alterações da concentração de soluto, em função da transferência de soluto para diferentes fases, ou a ocorrência de reações em uma única fase. As reações de adsorção e dessorção, oxidação e redução, complexação, degradação, dissolução e precipitação, são as principais reações químicas e bioquímicas capazes de alterar a concentração dos solutos (BOSCOV, 2008).

O estudo em questão apresenta um enfoque na reação de adsorção de íons e moléculas na superfície das partículas do solo, em função de sua importância para a resolução de problemas geotécnicos relativos à disposição de resíduos.

4.5 Adsorção

O processo de adsorção consiste no acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. O material acumulado na interface sólido-líquido denomina-se adsorvato, enquanto que a superfície sólida na qual este é acumulado denomina-se adsorvente e o adsorvito representa o íon

ou molécula em solução que apresenta um potencial para ser adsorvido (SPOSITO, 2008; BOSCOV, 2008).

A ocorrência do processo de adsorção é evidenciada pela existência de forças de atração entre o adsorvato e o adsorvente, com a finalidade de satisfazer a capacidade de retenção de íons da superfície sólida. Estas forças são determinadas pelo tipo de interação, podendo ser de natureza física ou química. A adsorção física ou adsorção não-específica ocorre em função de forças eletrostáticas seja pela atração e repulsão eletrostática segundo a Lei de Coulomb; interações dipolo-dipolo; forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio. Enquanto na adsorção química ou adsorção específica, os íons ou moléculas são adsorvidos por meio de ligações iônicas ou covalentes formando novos compostos (YONG, MOHAMED E WARKENTIN, 1992; MEURER, 2000; BOSCOV, 2008).

No fenômeno da adsorção não-específica todos os solos apresentam cargas na superfície de seus constituintes, devido ao princípio da eletroneutralidade, havendo sempre uma quantidade equivalente de íons com carga contrária adsorvidos na superfície dos colóides do solo, a adsorção não-específica decorre da troca iônica com outras espécies iônicas. No processo de adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo é evidenciada a formação de complexos de esfera externa, em função das superfícies carregadas do solo atraírem os íons eletrostaticamente, sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo, havendo assim a necessidade de que o íon seja adsorvido em sua forma hidratada fazendo com que a energia de ligação entre a superfície do solo e o elemento seja menor (YONG, MOHAMED, WARKENTIN, 1992; MEURER, 2000; SPOSITO, 2008).

No processo da adsorção específica são envolvidos mecanismos de troca entre elementos tóxicos e ligantes da superfície dos coloides por meio de ligações iônicas ou covalentes, com elevada afinidade, sendo os óxidos de Fe, Mn e Al os principais constituintes responsáveis pela adsorção dos elementos tóxicos, a capacidade de um óxido adsorver os elementos tóxicos está relacionada com seu grau de cristalização. No fenômeno de adsorção específica de cátions, os íons que adentram na estrutura do átomo se ligam através de ligações covalentes ou covalentes-coordenadas com grupos O e OH existentes na superfície do solo. Nas ligações covalentes há o compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas, enquanto que nas ligações covalentes-coordenadas ocorre o compartilhamento de uma das espécies iônicas envolvidas. Este

fenômeno tem sido utilizado para explicar o motivo pelo qual o solo pode adsorver determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca de cátions (YONG, MOHAMED, WARKENTIN, 1992).

A adsorção dos elementos tóxicos é considerada um processo delicado, uma vez que vários fatores são capazes de ocasionar alterações no mesmo, como: a preparação inadequada do adsorvente que pode ocasionar um aumento em sua umidade diminuindo sua capacidade de adsorção; variações na temperatura do meio durante o processo de adsorção ocasionam alterações na entalpia e entropia influenciando no processo de adsorção; variações do pH no sistema solo-solução ocasionam variações no processos de adsorção, podendo favorece-lo ou não; variações na magnitude da força dos íons e sua concentração podem favorecer ou não o processo de adsorção; a fase de separação solo:solução ou filtração, responsável pela retenção do soluto em membranas de filtração realizada de modo incorreto pode ocasionar erros nos resultados; a mistura inadequada do sistema solo-solução ocasiona uma menor exposição dos sítios de adsorção do adsorvente e a variação na relação solo:solução, sendo que com o aumento de da relação maior será a capacidade de material adsorvido, até que se atinja a capacidade máxima (ROY et al., 1992).

4.6 Ensaios de Equilíbrio em Lote (Batch Test)

Os ensaios de equilíbrio em lote, também conhecidos como ensaios de *batch test*, consistem na formação de um sistema solo-soluto, através da colocação de uma porção do adsorvente (solo) em contato com uma solução de adsorvato (contaminante) sob agitação constante por um período pré-determinado, até a obtenção do estado de equilíbrio, sendo a suspensão obtida após o período de agitação submetida à centrifugação e/ou filtração para obtenção da concentração de contaminante remanescente na suspensão. O ensaio pode ser realizado mediante variação na concentração de soluto em solução mantendo a quantidade de massa do solo constante ou utilizando diferentes razões de solo/solução para uma dada concentração de soluto (MELO; ALLEONI, 2009; FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

O ensaio de equilíbrio em lote é um método simples, rápido e replicável que possui grande emprego no estudo de adsorção, entretanto este método apresenta

limitações para reprodução condições encontradas no meio, ou seja, condições reais de adsorção (MELO; ALLEONI, 2009).

4.7 Isotermas de Adsorção

De acordo com Boscov (2008) isotermas de adsorção são expressões matemáticas que descrevem a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente sólido (S) em função da concentração de soluto remanescente na solução (C_e) em equilíbrio, a uma dada temperatura, ou seja, quando a concentração remanescente de soluto na solução e a concentração de soluto na superfície sólida entram em equilíbrio dinâmico. As isotermas de adsorção tendem a atingir um limiar máximo de adsorção, uma vez que a capacidade de adsorção dos colóides presentes no solo tende a diminuir com o aumento da quantidade de soluto adsorvido, sendo que o aumento na concentração de soluto ocasiona um aumento na quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente. Contudo este não é o único comportamento existente para adsorvato e adsorvente, o que ocasiona o desenvolvimento de várias isotermas de adsorção.

Segundo Giles et al. (1974) apud Melo; Alleoni (2009) as isotermas de adsorção podem ser divididas em quatro grupos gerais, em decorrência dos diferentes comportamentos entre adsorvente e adsorvato existentes. A Figura 5 apresenta os grupos gerais de isotermas. A isoterma do tipo “S”, Sigmoidal, apresenta um ponto de inflexão, sendo resultado de pelo menos dois mecanismos de adsorção. A isoterma do tipo “L”, Langmuir, leva em consideração a capacidade de adsorção máxima dos sítios de adsorção de um determinado adsorvente. A isoterma do tipo “H”, High, é caracterizada por declividade elevada no início da curva de adsorção, resultante da uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato. A isoterma do tipo “C”, Partição constante ou linear, é representada por uma relação constante entre a quantidade adsorvida do soluto e a quantidade remanescente na solução após o equilíbrio dinâmico.

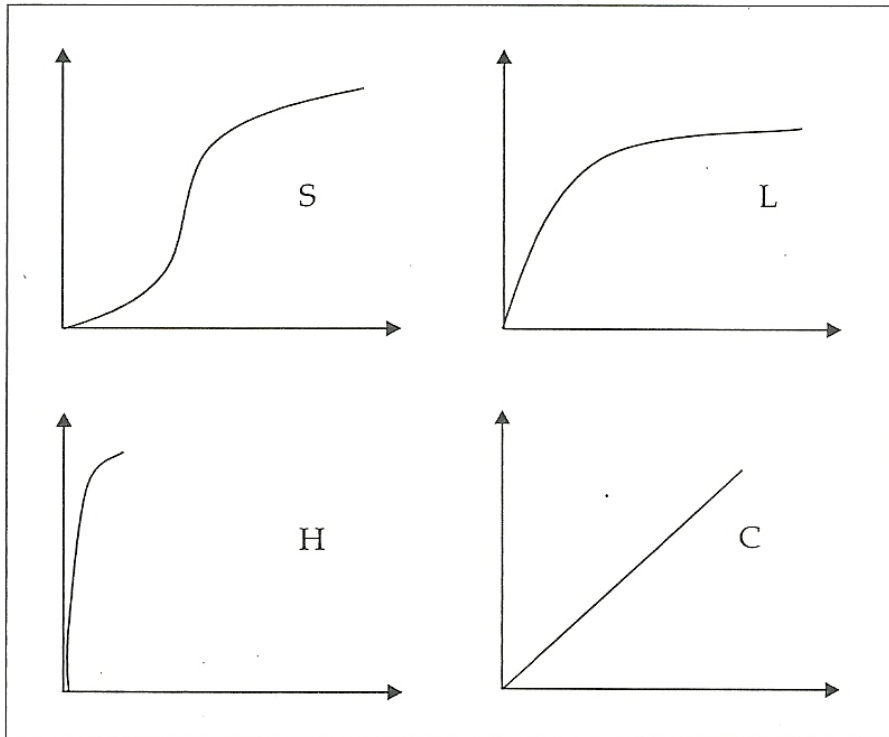


Figura 5 – Tipos de isothermas. Fonte: Melo; Alleoni (2009).

As isothermas de adsorção podem ser descritas por meio de modelação matemática, sendo os modelos de Freundlich, Langmuir e Linear os mais utilizados para descrever a adsorção de íons na superfície dos colóides do solo (BOSCOV, 2008; MELO; ALLEONI, 2009).

As isothermas lineares (Figura 6) representam o modelo mais simples de adsorção, em que se admite proporcionalidade direta, podendo ser modelada linearmente e ser reversível (ROWE, 1995).

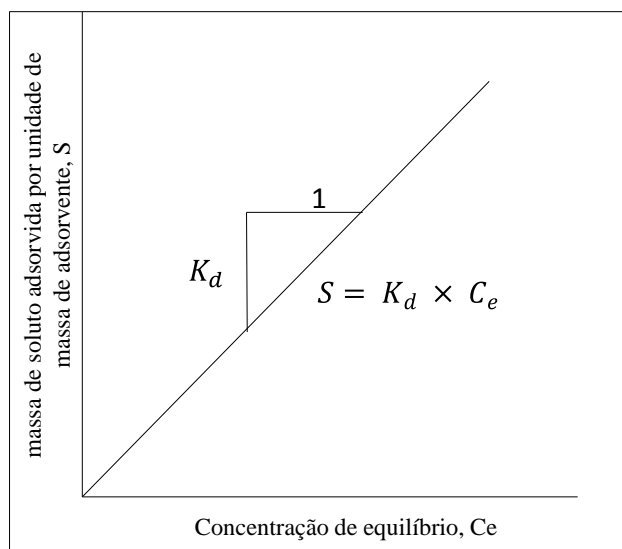


Figura 6 - Isoterma linear. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

A Equação 4 representa a expressão de uma isoterma linear (ROWE, 1995; BOSCOV, 2008; MELO; ALLEONI, 2009):

$$S = K_d \times C_e \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

S: massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente [$\mu\text{g/g}$];

Kd: coeficiente de distribuição ou adsorção [mL/g];

Ce: concentração de equilíbrio [mg/L].

De acordo com Anderson; Christensen (1988) a constante Kd é capaz de comparar solos e elementos por meio de uma avaliação das propriedades de adsorção, sendo que valores elevados de Kd indicam que o solo possui grande capacidade de adsorção de soluto, enquanto que valores baixos de Kd indicam que o soluto permanece na solução de adsorvente, sendo Kd o coeficiente angular da reta formada na isoterma do tipo linear.

O valor de Kd em uma isoterma do tipo linear depende de atributos do solo, como o pH, o teor e o tipo de argilominerais, teor de matéria orgânica e a natureza do contaminante (MELO; ALLEONI, 2009)

A isoterma de Langmuir e suas linearizações, Langmuir I e II (Figuras 7 a 9) admitem que a superfície de adsorção seja homogênea, além de admitir adsorção

máxima quando uma camada de íons encobre totalmente a superfície do adsorvente (MELO; ALLEONI, 2009).

Segundo Rowe (1995) as isotermas do tipo Langmuir apresentam uma boa base teórica, contudo nem sempre são adequadas para descreverem processos de adsorção.

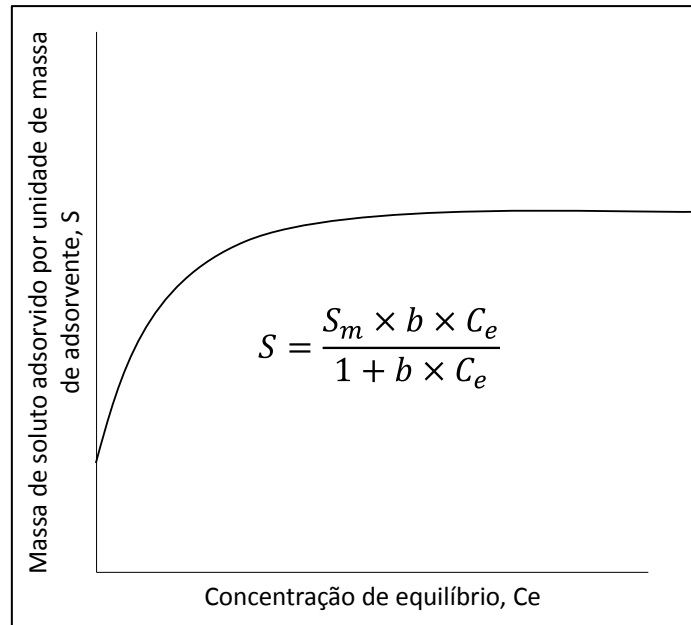


Figura 7 - Isotherma de Langmuir. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

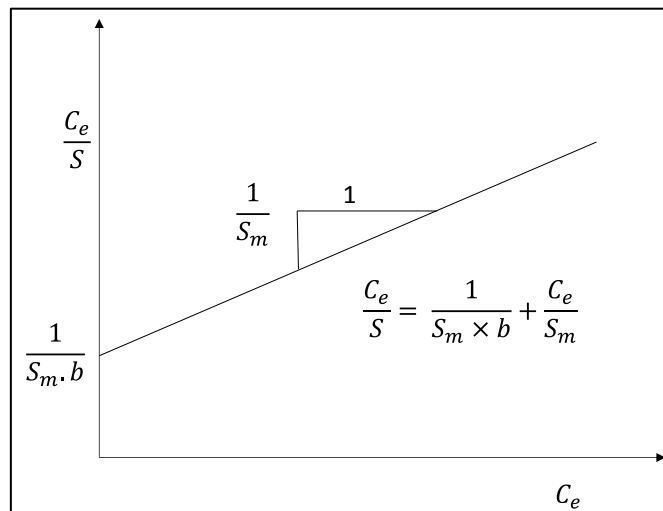


Figura 8 - Linearização por Langmuir I. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

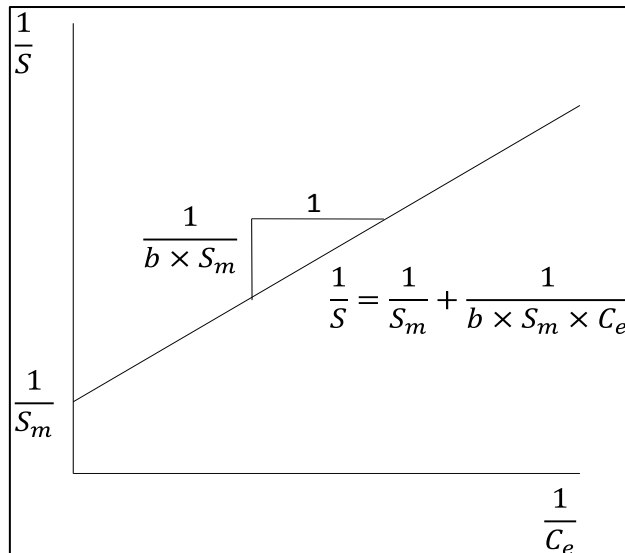


Figura 9 - Linearização por langmuir II. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 5 (ROWE, 1995; BOSCOV, 2008; MELO; ALLEONI, 2009):

$$S = \frac{S_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

S: massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente [$\mu\text{g/g}$];

S_m : número de moles de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente em uma monocamada completa na superfície [mg/g];

b: constante relacionada com a energia de adsorção [mL/mg];

C_e : concentração de equilíbrio [mg/L].

A Equação 5 pode ser linearizada para poder determinar os parâmetros de adsorção S_m e b. As equações linearizadas de Langmuir I e Langmuir II são representadas pelas Equações 6 e 7, respectivamente (ROWE, 1995; BOSCOV, 2008; MELO; ALLEONI, 2009; FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009).

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{S_m \times b} + \frac{C_e}{S_m} \quad \text{Equação (6)}$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b \times S_m} \times \frac{1}{C_e} \quad \text{Equação (7)}$$

No procedimento de Langmuir I a representação gráfica de C_e/S em função de C_e apresenta $1/b.S_m$ como intersecção da reta no eixo das coordenadas, enquanto $1/S_m$ representa o coeficiente angular da reta. Para o procedimento de Langmuir II a representação gráfica de $1/S$ em função de $1/C_e$ apresenta $1/S_m$ como intersecção da reta no eixo das coordenadas, enquanto $1/b.S_m$ representa o coeficiente angular da reta (ROWE, 1995; BOSCOV, 2008).

O parâmetro de equilíbrio (R_L), Equação 8, possibilita identificar a forma da isoterma de adsorção, Linear ou Langmuir, e se a adsorção é favorável ou não (PORPINO, 2009).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \times S_m)} \quad \text{Equação (8)}$$

A Tabela 3 representa a relação entre os valores de R_L e o tipo de isoterma (PORPINO, 2009).

Tabela 3 - Fator de Separação e Tipo de Isotherma. Fonte: PORPINO (2009).

Fator de separação (R_L)	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A isoterma de Freundlich e sua linearização (Figuras 10 e 11) admite que a superfície de adsorção seja heterogênea e a energia de adsorção decresça à medida que a superfície seja coberta por adsorvato, sendo que este modelo fornece uma melhor descrição quantitativa do processo de adsorção (ROWE, 1995).

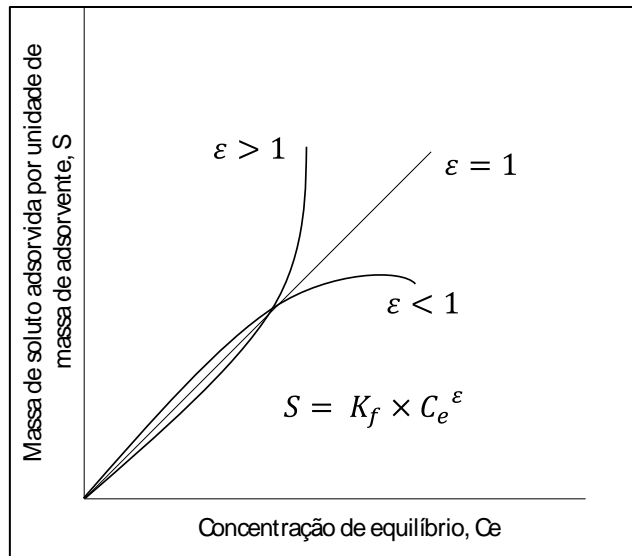


Figura 10 - Isotherma de Freundlich. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

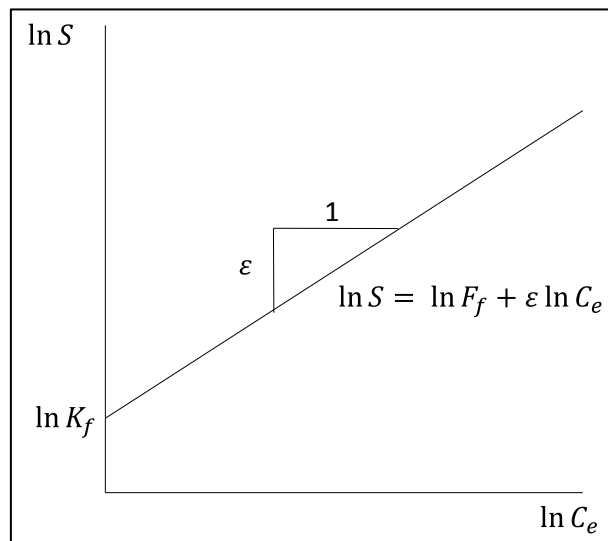


Figura 11 - Linearização de Freundlich. Fonte: Adaptado de ROWE (1995).

A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela Equação 9 (ROWE, 1995):

$$S = K_f \times C_e^\epsilon \quad \text{Equação (9).}$$

Onde:

S: massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente [$\mu\text{g/g}$];

C_e : concentração de equilíbrio [mg/L];

K_f : constante de Freundlich que relaciona a capacidade de adsorção [mL/g];

ε : constante que se relaciona com o tipo de adsorção.

Quando ε apresenta valores maiores que 1 ($\varepsilon > 1$), a constante indica que a adsorção é favorável, para valores menores que 1 ($\varepsilon < 1$) a adsorção não é favorável e para valores iguais a 1 ($\varepsilon = 1$) a adsorção se aproxima do modelo linear (ROY et al, 1992).

A linearização da Equação 9 possibilita encontrar os valores de K_F e n , sendo a representação linear apresentada pela Equação 10 (ROWE, 1995):

$$\log S = \log K_f + \varepsilon \log C_e \quad \text{Equação (10)}$$

O gráfico da forma logarítmica resulta em uma reta de $\log S$ em função de $\log C_e$, sendo que a reta apresenta uma inclinação igual a ε e interseção igual a $\ln K_f$ (ROWE, 1995; BOSCOV, 2008).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A campanha de campo envolvendo a coleta dos solos foi realizada na região do Baixo Vale do Ribeira, município de Eldorado Paulista (SP). Estes solos foram anteriormente caracterizados por Rodriguez (2013). A Figura 12 exhibe os pontos de coleta dos solos.

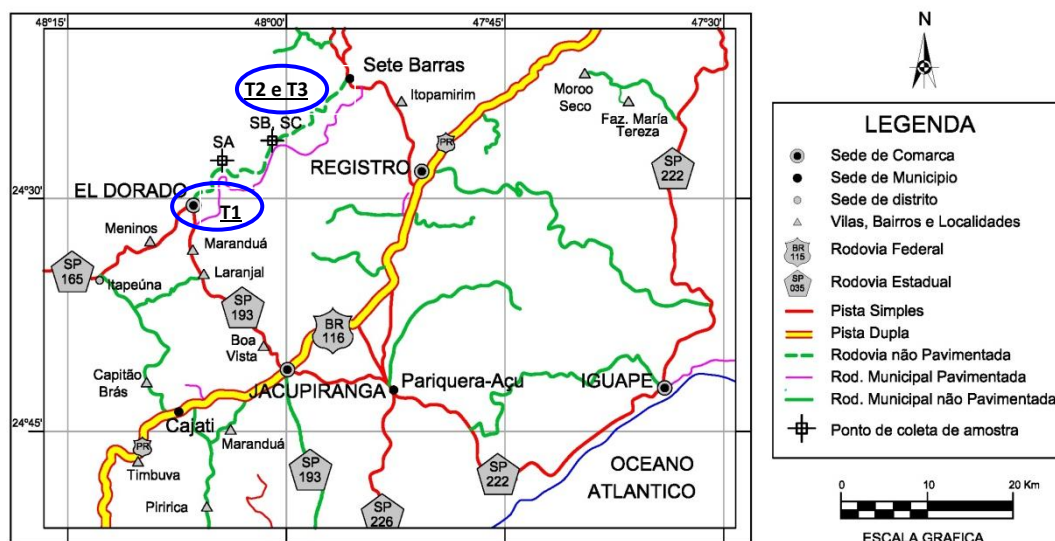


Figura 12 - Ponto de coleta dos solos (T1, T2 e T3). Fonte: Rodriguez (2013).

As amostras de solo foram submetidas à secagem em estufa a 40°C por aproximadamente uma semana. Após atingirem peso constante foram destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (pelo método de pilhas alongadas).

5.1 Ensaio de Equilíbrio em Lote (Batch Test)

Para avaliar a capacidade de adsorção do solo por Zn, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (também conhecidos como *batch test*) no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Neste ensaio foi empregada a mesma metodologia aplicada por Roy et al. (1992) e por Fagundes e Zuquette (2009). A solução empregada neste ensaio foi o $ZnCl_2$, em concentrações variando de 50 a 450 mg/L (concentrações empregadas: 50, 150, 250, 350 e 450 mg/L), elaboradas a partir da diluição de uma solução mãe de concentração 1000 mg/L. A razão massa de solo por volume de solução empregada neste ensaio foi de 1:5 (20 g de solo e 100 mL de solução), sendo o tempo de equilíbrio de 24 horas, durante o qual as amostras foram agitadas em mesa agitadora Orbital Mod. Nt 155 do fabricante Novatecnica Equipamentos para Laboratórios. Em seguida foi realizada a separação das fases líquidas e sólidas utilizando uma centrífuga QUIMIS, seguida de filtração com papel filtro Whatman n° 42.

Os ensaios foram realizados com pH inferior a 6,0 e temperatura de aproximadamente 27° C, conforme procedimentos adotados por Fagundes e Zuquette (2009).

Imediatamente após o início do ensaio e ao fim de cada etapa foram realizadas medidas de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica.

A interpretação dos dados foi realizada a partir da obtenção dos valores da massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (S) através da Equação 11 e elaboração das isotermas de sorção, utilizando-se os modelos Linear (Equação 4), de Langmuir (Equação 5) e as linearizações de Langmuir I e II (Equações 6 e 7) e de Freundlich (Equação 9) e sua linearização (Equação 10) a fim de se obter os parâmetros de adsorção referentes a cada modelo de adsorção proposto.

Equação (11)

A obtenção da porcentagem de Zn adsorvido, razão solo/solução (%A), foi realizada através da Equação 12, apresentada abaixo:

$$\%A = \frac{c_o - c_e}{c_o} \times 100 \quad \text{Equação (12)}$$

Onde:

S: massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente [$\mu\text{g/g}$];

Co: concentração inicial [mg/L];

Ce: concentração de equilíbrio [mg/L];

V: volume de solução utilizado [mL];

M: massa de solo utilizada [g];

%A: Porcentagem de Zn adsorvida.

5.2 Análise Química Total

As concentrações de Zn foram obtidas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian AA240FS. O ensaio foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP.

6. RESULTADOS ANTERIORES

Rodriguez (2013) caracterizou os solos transportados T1, T2 e T3 que foram ensaiados nesta pesquisa. Esta autora utilizou a denominação SA, SB e SC para estes mesmos solos.

A mesma autora realizou análise granulométrica, determinação dos limites de consistência (limite de plasticidade, limite de liquidez e índice de plasticidade), determinação dos parâmetros referentes à compactação (umidade ótima, índice de vazios, grau de saturação e massa específica dos sólidos), determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial de óxido-redução e condutividade elétrica), obtenção do teor de matéria orgânica, determinação da superfície específica e da capacidade de troca catiônica.

A Tabela 4 resume os resultados obtidos quanto à caracterização dos solos transportados realizado por Rodriguez (2013).

Tabela 4 - Resultados da caracterização dos solos transportados T1, T2 e T3. Fonte: Rodriguez (2013).

Parâmetros		Solos		
		T1/SA	T2/SB	T3/SC
Fração Granulométrica	Areia (%)	10,0	14,0	7,0
	Silte (%)	26,6	31,2	25,6
	Argila (%)	63,4	54,8	67,4
Limites de Consistência	Limites de Plasticidade (%)	53,06	48,45	50,48
	Limites de Liquidez (%)	83,00	82,00	84,00
	Índice de Plasticidade (%)	29,94	33,55	33,52
Parâmetros de Compactação	Umidade Ótima (%)	24,2	26,7	27,5
	Índice de Vazios	0,80	0,80	0,86
	Grau de Saturação (%)	82,1	91,3	92,1
	Massa Específica dos Sólidos (g/cm ³)	2,72	2,72	2,74
Parâmetros Físico-Químicos	pH em solução de KCl	3,52	3,69	3,88
	pH em meio aquoso	4,47	4,69	4,63
	Δ pH	-0,95	-1,00	-0,75
	Potencial de óxido-redução (mV)	+401	+383	+375
	Condutividade elétrica em meio aquoso (μ S/cm)	45,00	44,00	25,00
Capacidade de troca catiônica (meq/100g)		9,57	7,48	8,36
Superfície específica (m ² /g)		74,71	58,43	65,29
Matéria orgânica (%)		12,85	6,34	11,89

Com base nos resultados obtidos por Rodriguez (2013) pode-se observar que os solos T1 e T3 apresentam características mais favoráveis para serem empregados como

barreiras selantes (Tabela 4). De modo geral, nota-se que estes dois solos apresentam características mais apropriadas para adsorção de contaminantes (maior concentração de MO, maior superfície específica, maior CTC e maior fração argila).

7. RESULTADOS

7.1 Parâmetros Físico-Químicos pH, Eh e CE

Os parâmetros físico-químicos foram analisados antes e depois do ensaio de equilíbrio em lote, a fim de se obter um maior controle dos processos físico-químicos atuantes na adsorção de Zn pelos solos T1, T2 e T3. As medições foram realizadas na mistura solo-solução para cada amostra de solo e em cada concentração da solução de contaminante estudada.

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os valores de cada parâmetro físico-químico analisado para os solos T1, T2 e T3 (respectivamente), sendo pH_o, Eh_o e CE_o referentes aos valores antes da realização do ensaio e pH_f, Eh_f e CE_f referentes aos valores após a realização do ensaio.

Tabela 5 - Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T1, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.

T1 (mg/L)	M (g)	pH _o	Eh _o (mV)	CE _o (μS/cm)	pH _f	Eh _f (mV)	CE _f (μS/cm)
37,3	20,00	3,82	+367	171	3,80	+432	188
108,9	20,00	3,80	+373	463	3,69	+425	469
193,2	20,06	3,85	+378	774	3,68	+420	790
320,4	20,05	3,92	+381	1.087	3,59	+418	1.090
404,7	20,03	4,45	+382	1.386	3,60	+429	1.425

Tabela 6 - Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T2, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.

T2 (mg/L)	M (g)	pH _o	Eh _o (mV)	CE _o (μS/cm)	pH _f	Eh _f (mV)	CE _f (μS/cm)
37,3	20,03	4,24	+429	151	4,01	+396	145
108,9	20,01	4,22	+409	437	3,87	+400	393
193,2	20,03	4,10	+404	743	3,71	+405	701
320,4	20,01	4,03	+397	1.061	3,71	+395	985
404,7	20,00	4,12	+389	1.380	3,65	+398	1.296

Tabela 7 – Valores de pH, Eh e condutividade elétrica para o solo T3, antes e após ensaio de equilíbrio em lote.

T3 (mg/L)	M (g)	pH _o	Eh _o (mV)	CE _o (μS/cm)	pH _f	Eh _f (mV)	CE _f (μS/cm)
37,3	20,01	4,48	+367	154	4,02	+455	145
108,9	20,00	4,30	+371	437	3,88	+382	404
193,2	20,00	4,18	+375	750	3,75	+378	723
320,4	20,01	4,14	+379	1.052	3,73	+399	1.025
404,7	20,01	4,12	+382	1.363	3,83	+430	1.298

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7 foram elaboradas as Figuras 13, 14 e 15, referentes a cada parâmetro físico-químico estudado.

A Figura 13 exibe os valores de pH obtidos para cada um dos solos nas diferentes concentrações de Zn, antes e após o ensaio de equilíbrio em lote.

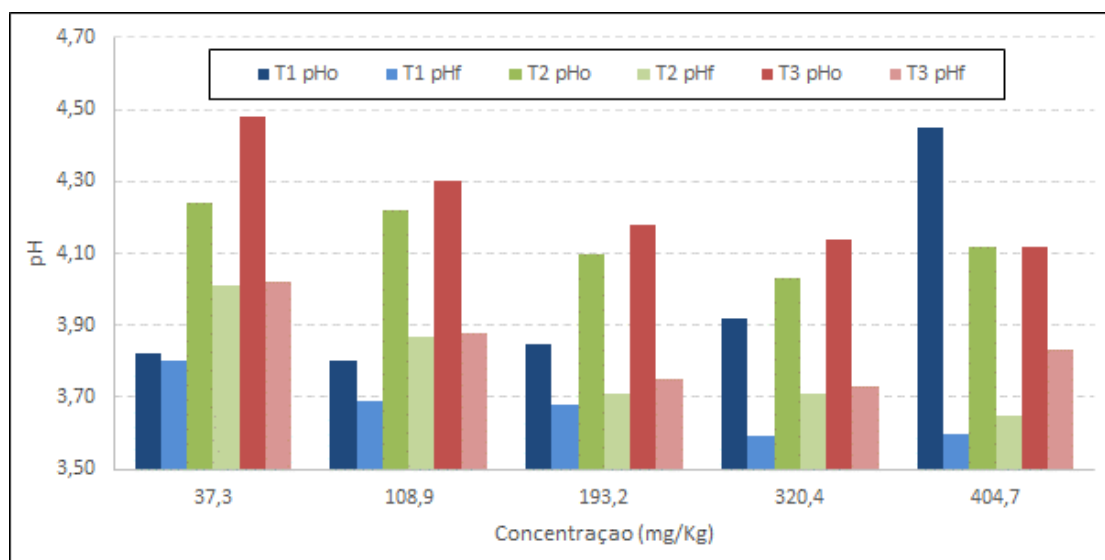


Figura 13 - Análise do pH para as amostras T1, T2 e T3.

Na Figura 13, nota-se que os valores de pH variaram de 3,6 a 4,48, além de ter sido identificada tendência de decréscimo do pH após a realização do ensaio, para todas as amostras de solo. Os valores de pH observados no solo T1 foram os menores quando comparados com os valores obtidos para os solos T2 e T3, tanto antes como depois do ensaio de equilíbrio em lote. O solo T3 apresentou os maiores valores de pH, em todas as concentrações de Zn, antes do início do ensaio.

Ao avaliar os valores de pH antes e após o ensaio equilíbrio em lote, nota-se que, de maneira geral, os valores dos mesmos não apresentam grande variação com o aumento da concentração da solução em um determinado solo (Tabelas 5, 6 e 7).

A Figura 14 exibe os valores de Eh obtidos para cada um dos solos nas diferentes concentrações de Zn, antes e após o ensaio de equilíbrio em lote.

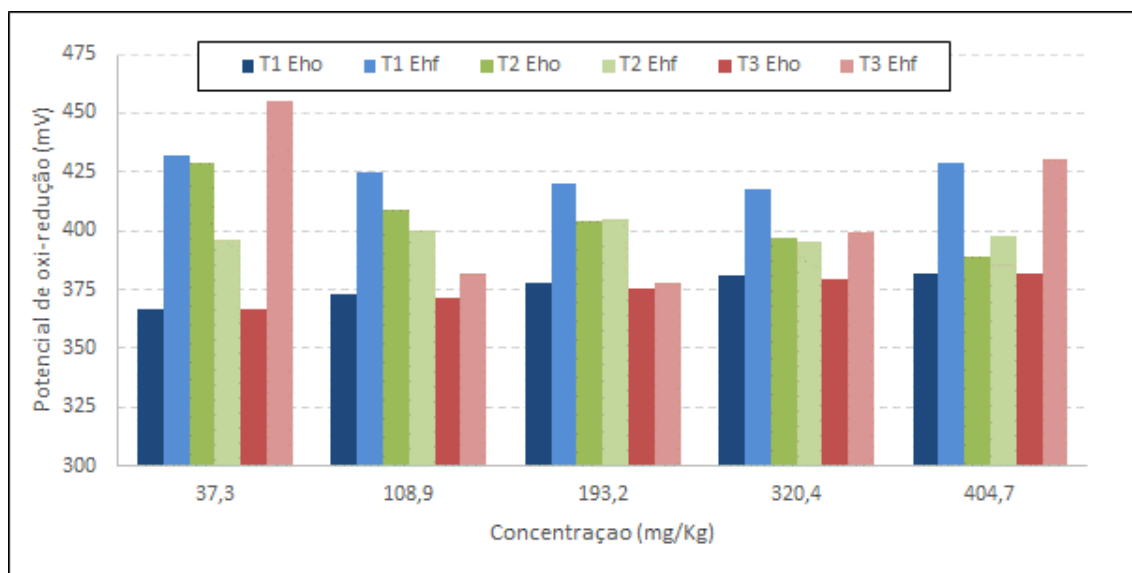


Figura 14 - Análise do potencial de oxi-redução (Eh) para as amostras T1, T2 e T3.

Na Figura 14, observa-se que os valores do potencial de oxi-redução (Eh) variaram de +367 mV a +455 mV. Nota-se que após o ensaio de equilíbrio em lote, houve aumento significativo nos valores de Eh para o solo T1.

Para o solo T2 os valores de Eh, tanto antes quanto depois do ensaio, não apresentaram uma variação significativa, com exceção da concentração de 37,3 mg/L, onde houve um acréscimo do valor de Eh após o ensaio. Quanto a análise do solo T3, identificou-se um padrão de aumento do valor de Eh após o ensaio de equilíbrio em lote, sendo mais evidenciado nas concentrações de 37,3 e 404,7 mg/L.

Ao avaliar os valores de Eh quanto à variação da concentração pode-se notar que os valores do mesmo não apresentam variações significativas quando analisados para um único solo, com exceção para o solo T3 nas concentrações de 37,3 e 404,7 mg/L.

Para os três tipos de solo, os valores de Eh foram positivos, classificando o mesmo como oxidante.

A Figura 15 exibe os valores de CE obtidos para cada um dos solos nas diferentes concentrações de Zn, antes e após o ensaio de equilíbrio em lote.

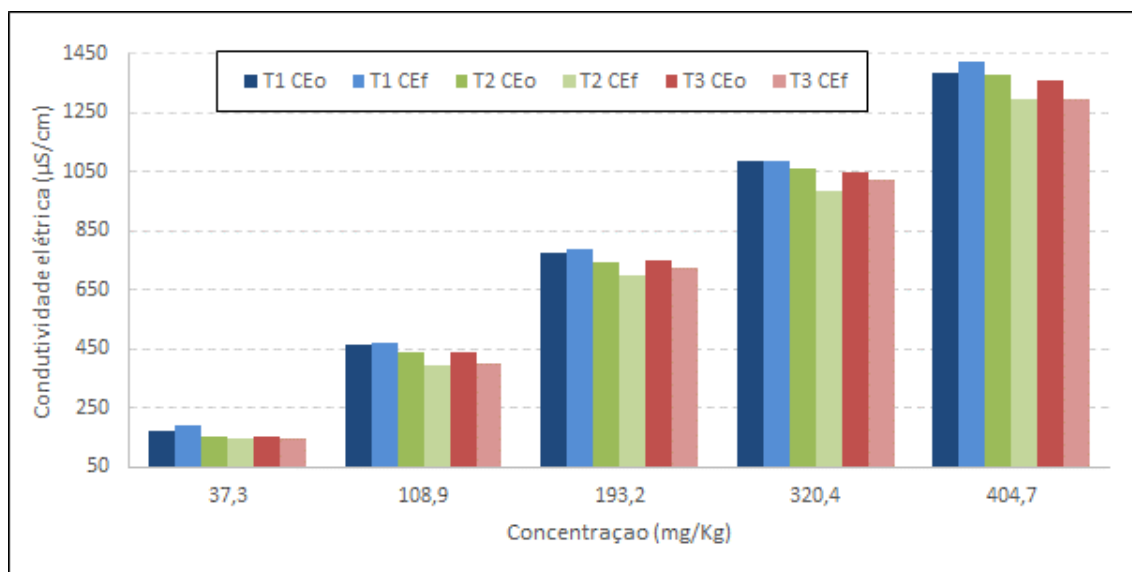


Figura 15 - Análise da condutividade elétrica para as amostras T1, T2 e T3.

Na Figura 15, observa-se um padrão no comportamento da condutividade elétrica, onde o aumento da concentração de Zn ocasiona um aumento na condutividade elétrica, independente do solo analisado, fato evidenciado em decorrência do aumento do número de íons na solução proporcional com o aumento da concentração da mesma.

Pode-se notar também que os valores de condutividade elétrica não apresentaram variação significativa quanto aos solos analisados para uma determinada concentração, seja antes ou depois do ensaio de equilíbrio em lote (Figura 15).

7.2 Determinação da porcentagem de Zn adsorvido razão solo/solução

A Tabela 8 apresenta os valores da concentração inicial de Zn (C_o) nas soluções estudadas, 37,3; 108,9; 193,2 320,4 e 404,7 mg/L (valores teóricos), e a concentração de equilíbrio (C_e) para cada amostra de solo, sendo os valores obtidos por meio de espectrofotômetro de absorção atômica de sequência rápida.

Tabela 8 – Concentração inicial das soluções (Co) e concentrações de equilíbrio (Ce) obtidas para os solos T1, T2 e T3 no ensaio de adsorção com Zn.

Concentrações obtidas (mg/L)	Co (mg/L)	Ce T1 (mg/L)	Ce T2 (mg/L)	Ce T3 (mg/L)
37,3	37,30	17,20	15,00	19,40
108,9	108,90	71,00	62,70	54,58
193,2	193,20	145,50	137,20	154,40
320,4	320,40	195,70	224,90	220,70
404,7	404,70	331,80	299,00	326,70

A partir dos valores da Tabela 8 pode-se calcular a porcentagem de Zn adsorvido (A%), para cada amostra de solo nas diferentes concentrações estudadas através da Equação 12, resultando nos valores ilustrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Porcentagem de Zn adsorvido (A%), para os solos T1, T2 e T3.

Concentrações obtidas (mg/L)	A%		
	T1	T2	T3
37,3	53,89	59,57	47,91
108,9	34,76	42,42	49,88
193,2	24,69	28,99	20,08
320,4	38,92	29,81	31,12
404,7	18,01	26,12	19,27

A partir dos valores da Tabela 9 foram elaboradas as Figuras 16, 17 e 18, contendo a concentração do contaminante adsorvida pelo solo e a concentração remanescente do contaminante livre na solução.

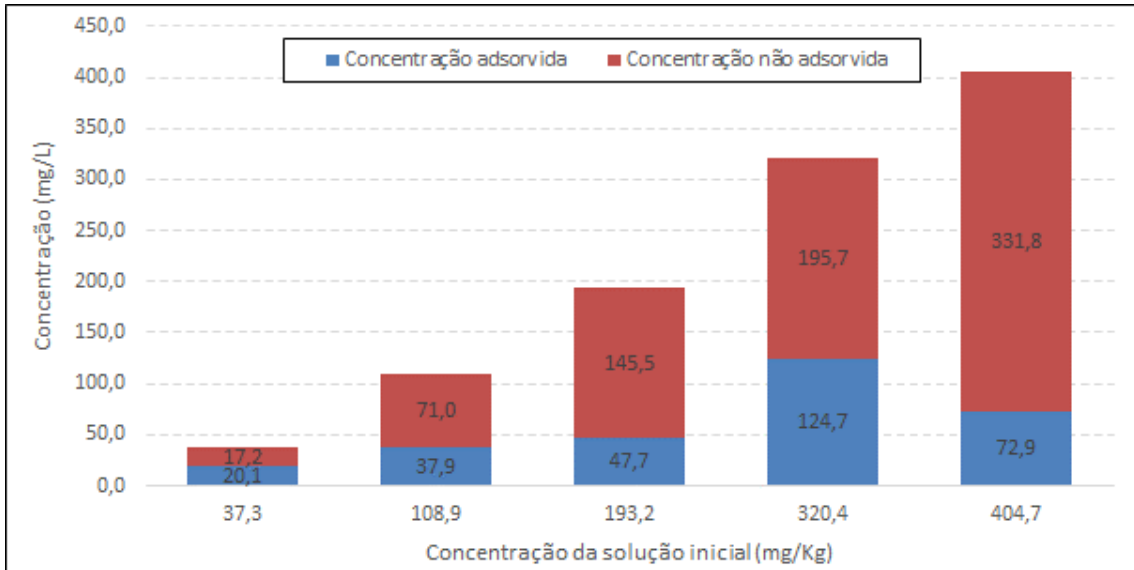


Figura 16 - Concentração de Zn adsorvido no solo T1 e livre em solução.

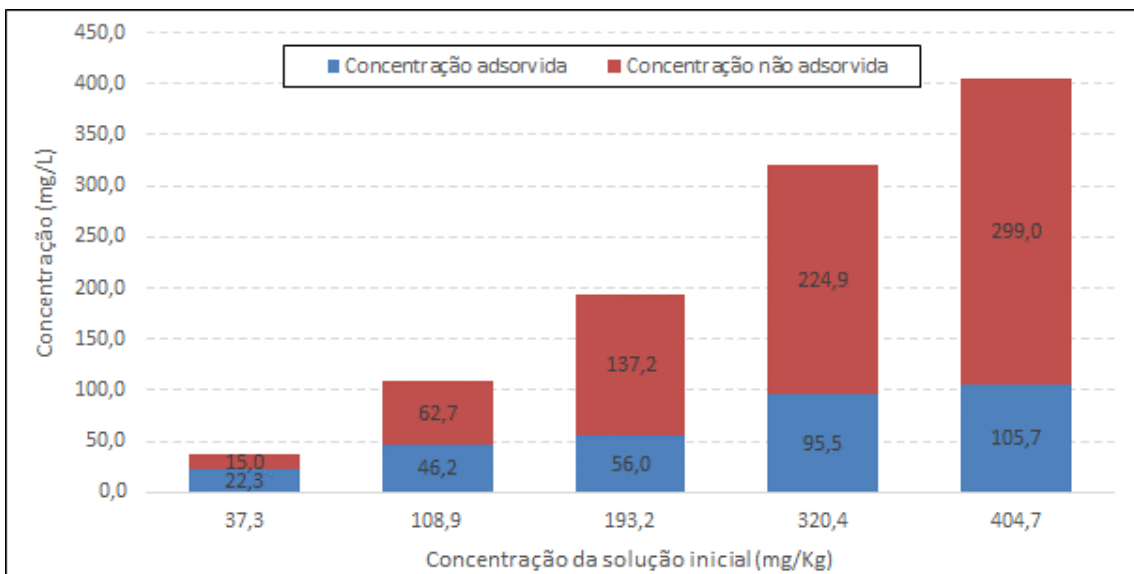


Figura 17 - Concentração de Zn adsorvido no solo T2 e livre em solução.

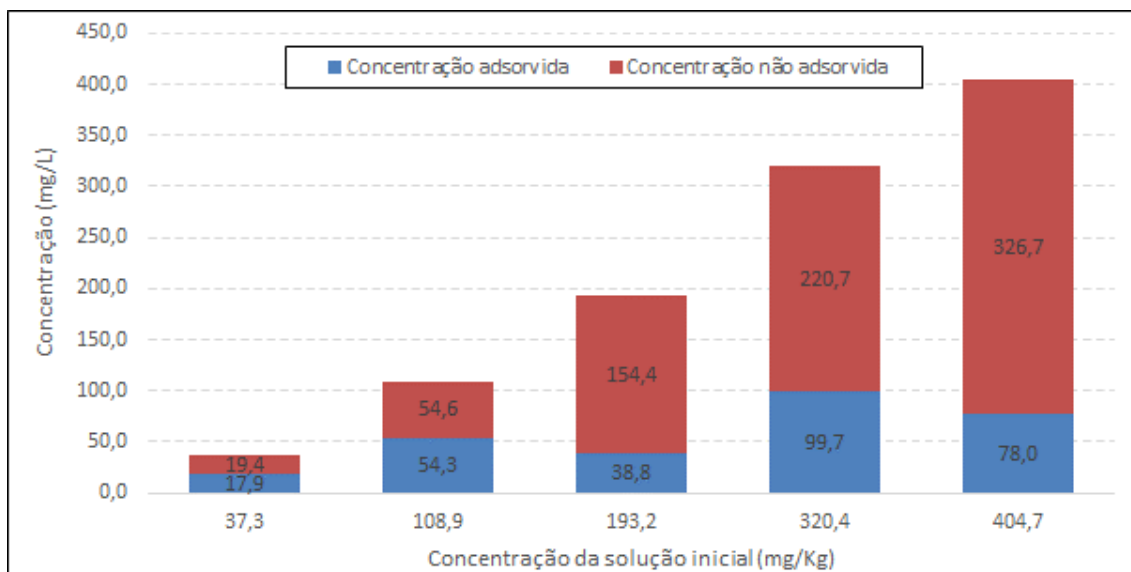


Figura 18 - Concentração de Zn adsorvido no solo T3 e livre em solução.

Ao analisar a Tabela 9 e as Figuras 16, 17 e 18 pode-se observar que em quase todas as concentrações o solo T2 apresentou maior concentração de contaminante sorvido, com exceção das concentrações de 108,9 e 320,4 mg/L. Para a solução de 108,9 mg/L o solo T3 apresentou maior concentração de contaminante retido, enquanto que para a solução de concentração de 320,4 mg/L o solo T1 apresentou a maior concentração adsorvida.

Observa-se uma queda na porcentagem de Zn adsorvido com o aumento das concentrações iniciais estudadas, principalmente nas concentrações de 320,4 mg/L, isso possivelmente ocorre em decorrência da provável saturação dos sítios de adsorção contidos nos solos ao atingirem a capacidade máxima de adsorção.

7.3 Isotermas de Adsorção

No presente estudo foram avaliadas as isotermas Lineares, Langmuir I e II e de Freundlich.

A Tabela 10 apresenta os valores de massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (S) em $\mu\text{g/g}$, calculados a partir da Equação 11, sendo o volume da amostra (V) correspondente a 0,1 L e a massa da amostra (M) correspondente a 20 g.

Tabela 10 – Massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente nas diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).

Concentrações obtidas (mg/L)	S (µg/g) Solo T1	S (µg/g) Solo T2	S (µg/g) Solo T3
37,3	100,50	111,10	89,35
108,9	189,25	231,00	271,60
193,2	238,50	280,00	194,00
320,4	623,50	477,50	498,50
404,7	364,50	528,50	390,00

ISOTERMAS LINEARES

Com base nos dados das Tabelas 8 e 10 foram elaboradas as isotermas de adsorção lineares de cada solo (Ce x S), Figuras 19, 20 e 21.

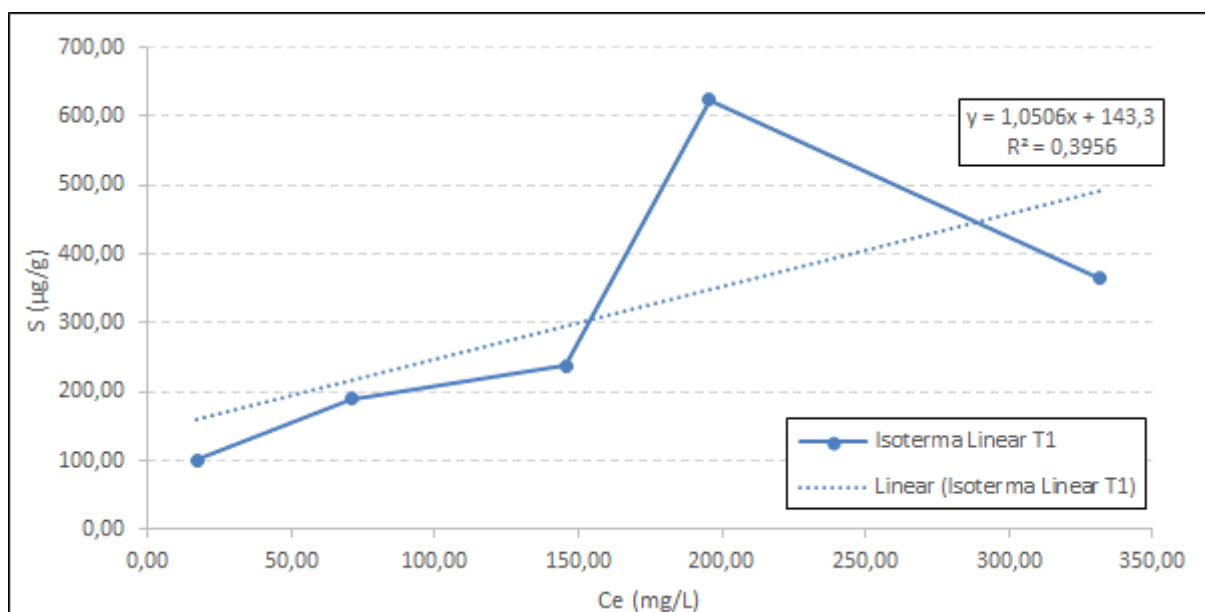


Figura 19 - Isoterma Linear do solo T1.

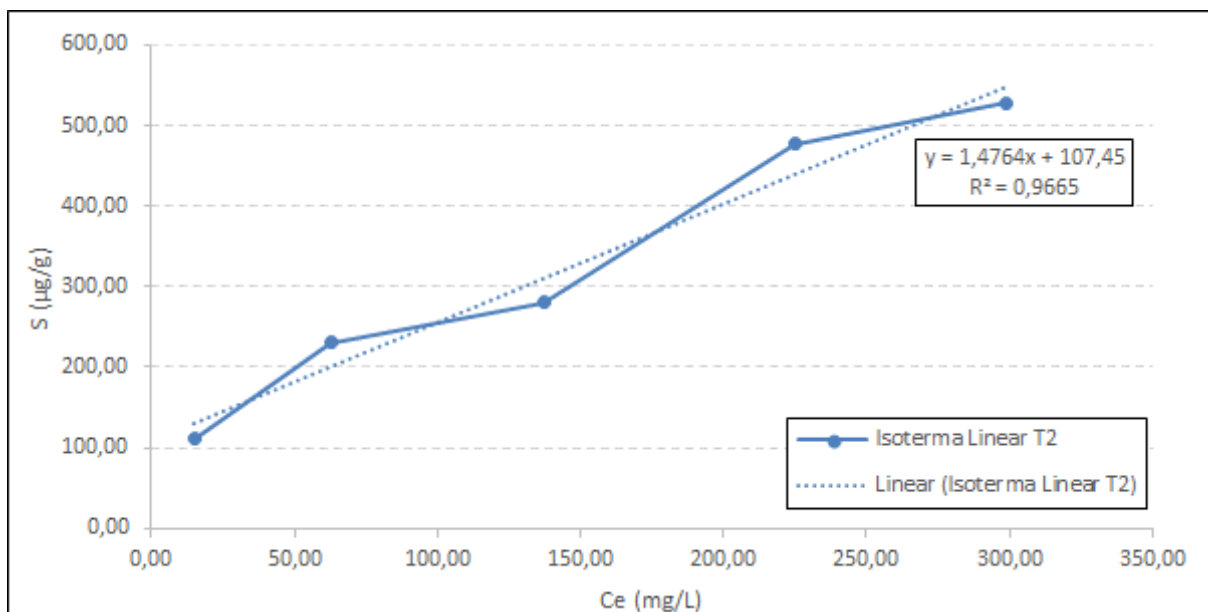


Figura 20 - Isoterma Linear do solo T2.

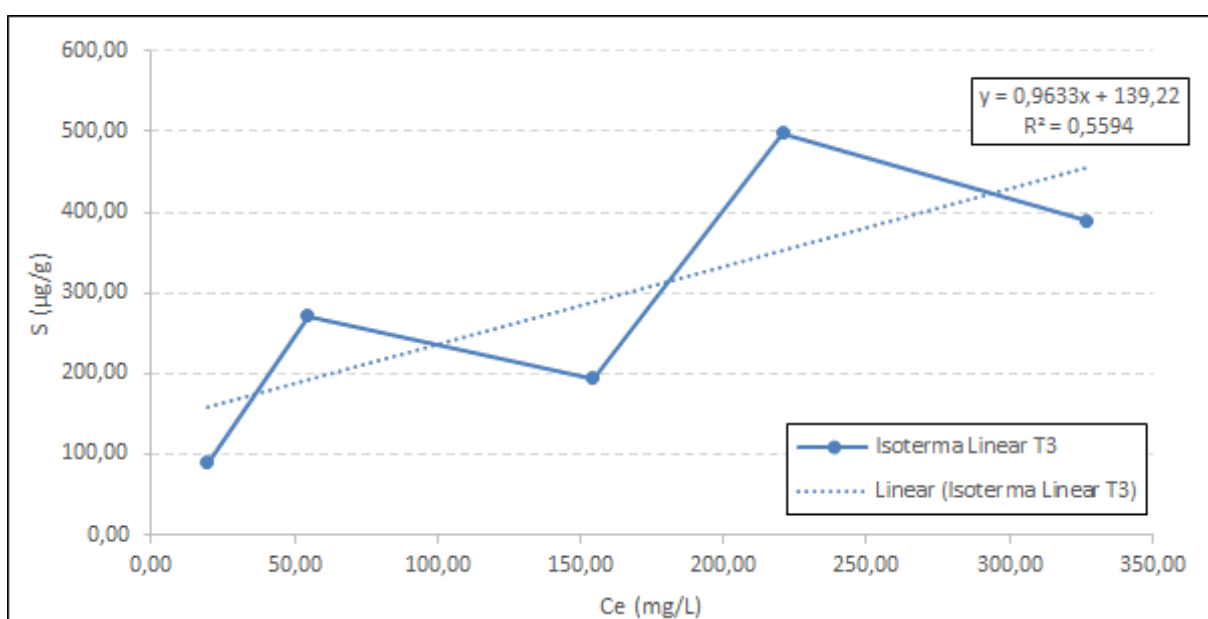


Figura 21 - Isoterma Linear do solo T3.

Através da linha de tendência das Figuras 19, 20 e 21 pode-se obter os parâmetros de adsorção das isotermas lineares, apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de adsorção das isotermas lineares para os solos T1, T2 e T3.

Parâmetros de adsorção	Solo T1	Solo T2	Solo T3
R ²	0,3956	<u>0,9665</u>	0,5594
K _d	1,0506	1,4764	0,9633

A partir das Figuras 19, 20 e 21 e da Tabela 11, observa-se que o solo T2 se ajustou melhor ao modelo de isoterma linear, apresentando maior capacidade de adsorção, em função de apresentar o maior valor de K_d (1,4764) e R² mais próximo a 1,0 (0,9655), contudo ressalta-se que os valores de K_d obtidos são considerados baixos, indicando que os solos não apresentam capacidade de adsorção elevada, ressalta-se que esse modelo de isoterma linear é empregado para avaliação de concentrações com aumento infinito, o que não ocorre com a maioria dos solos, devido a sua saturação.

ISOTERMAS DE LANGMUIR I

Com base nos dados das Tabelas 8 e 12 foram elaboradas as isotermas de adsorção de Langmuir I (Ce/S x Ce), Figuras 22, 23 e 24.

Tabela 12 - Ce/S para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 T3).

Concentrações obtidas (mg/L)	Ce/S (µg/g) Solo T1	Ce/S (µg/g) Solo T2	Ce/s (µg/g) Solo T3
37,3	0,17	0,14	0,22
108,9	0,38	0,27	0,20
193,2	0,61	0,49	0,80
320,4	0,31	0,47	0,44
404,7	0,91	0,57	0,84

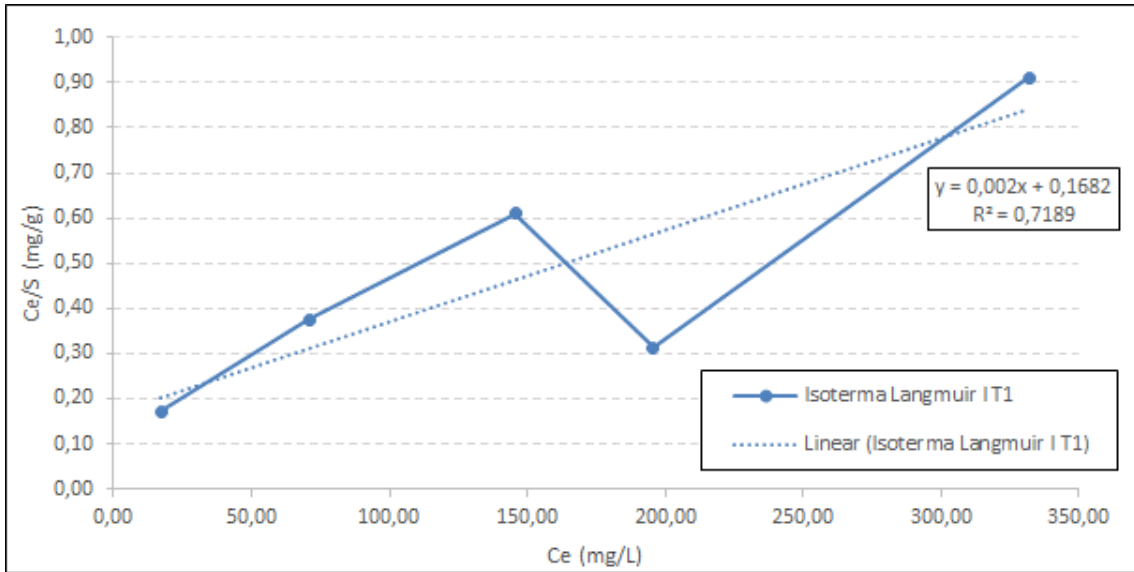


Figura 22 - Isotherma de Langmuir I para o solo T1.

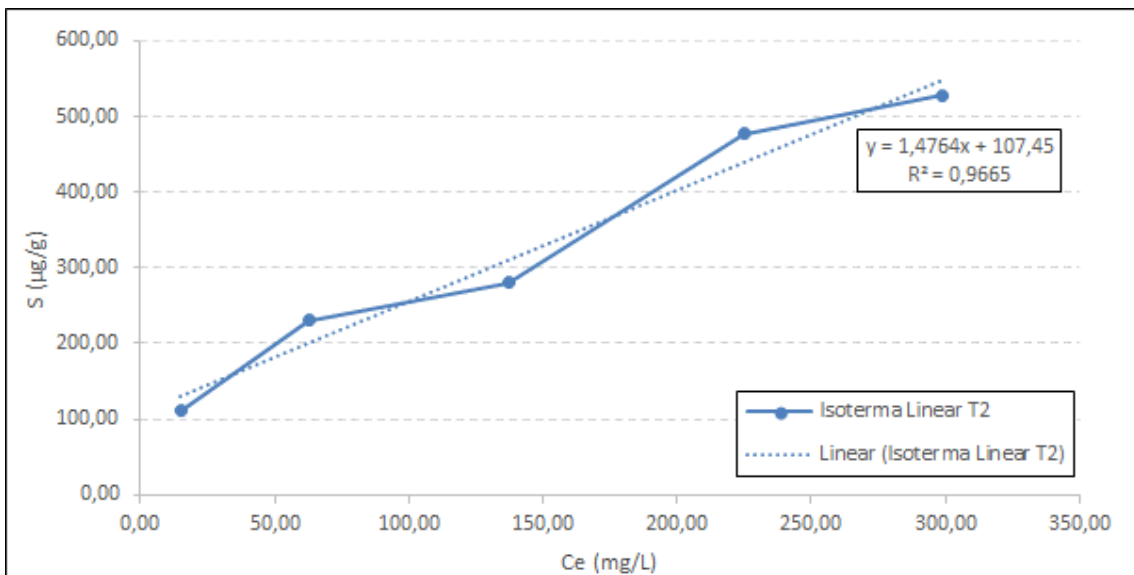


Figura 23 – Isotherma de Langmuir I para o solo T2.

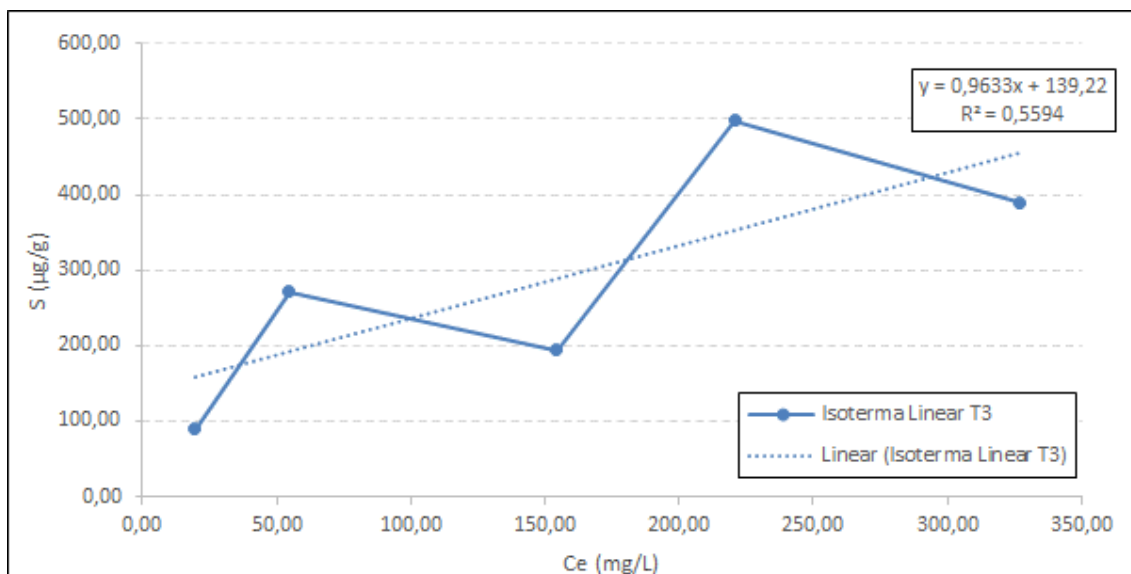


Figura 24 - Isoterma de Langmuir I para o solo T3.

Através da linha de tendência das Figuras 22, 23 e 24 e pela Equação 8 pode-se obter os parâmetros de adsorção das isotermas Langmuir I, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de adsorção das Isotermas Langmuir I (solos T1, T2 e T3).

Parâmetros de adsorção	Solo T1	Solo T2	Solo T3
R^2	0,7189	<u>0,8427</u>	0,643
S_m	500,00	714,29	500,00
b	0,012	0,008	0,010
R_L	0,144	0,152	0,162

Nota-se nas Figuras 22, 23 e 24 e na Tabela 13 que o solo T2 se ajustou melhor ao modelo de isoterma Langmuir I, apresentando maior capacidade de adsorção em uma monocamada ($S_m = 714,29$), além do valor de R^2 mais próximo a 1,0 (0,8427) e R_L ser favorável, $0,0 < R_L < 1,0$.

ISOTERMAS DE LANGMUIR II

Com base nos dados da das Tabelas 8 e 14 foram elaboradas as isotermas de adsorção de Langmuir II ($1/S \times 1/C_e$), Figuras 25, 26 e 27.

Tabela 14 - $1/S$ e $1/C_e$ para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).

Concentrações (mg/L)	$1/S$ (g/ μ g) Solo T1	$1/S$ (g/mg) Solo T2	$1/S$ (g/mg) Solo T3	$1/C_e$ T1 (L/mg)	$1/C_e$ T2 (L/mg)	$1/C_e$ T3 (L/mg)
37,3	0,0100	0,0090	0,0112	0,0581	0,0663	0,0515
108,9	0,0053	0,0043	0,0037	0,0141	0,0159	0,0183
193,2	0,0042	0,0036	0,0052	0,0069	0,0073	0,0065
320,4	0,0016	0,0021	0,0020	0,0051	0,0044	0,0045
404,7	0,0027	0,0019	0,0026	0,0030	0,0033	0,0031

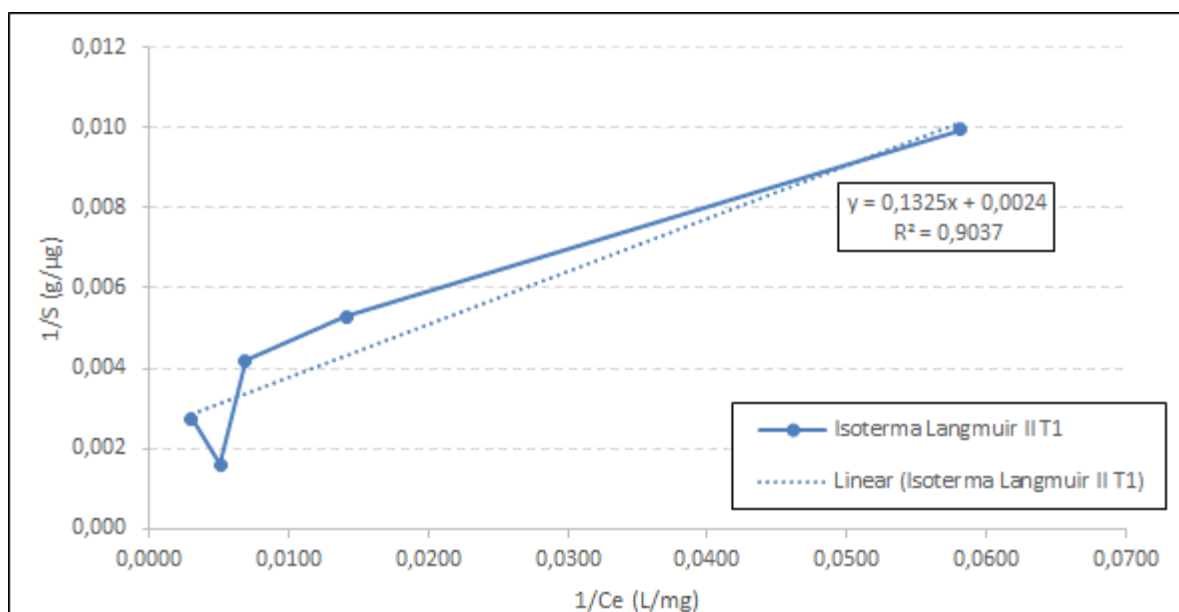


Figura 25 – Isoterma de Langmuir II para o solo T1.

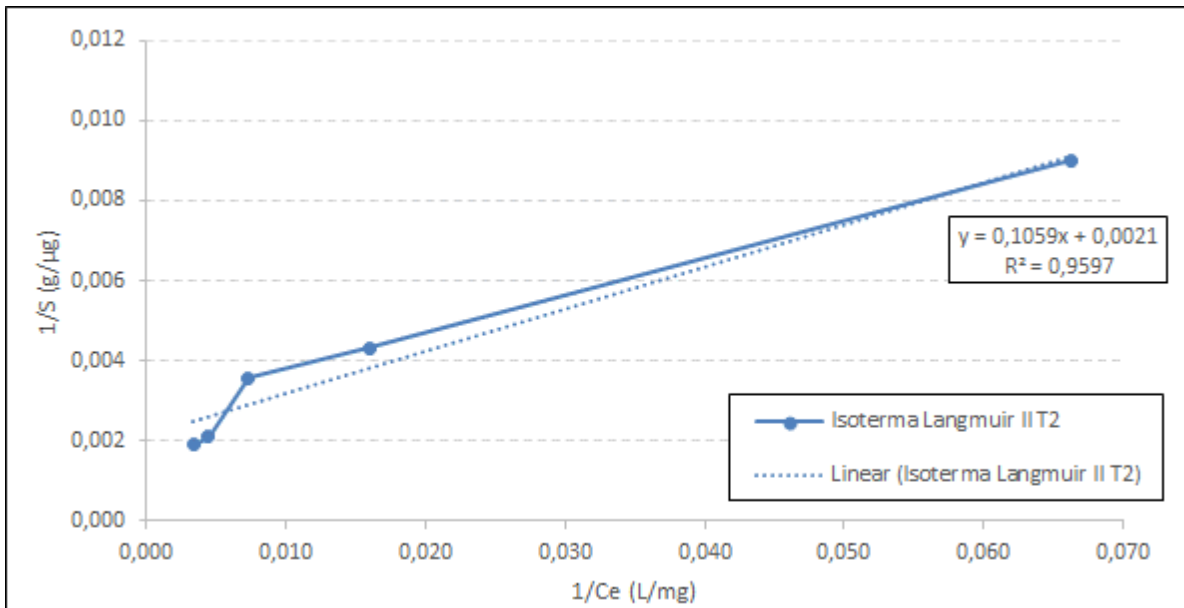


Figura 26 - Isoterma de Langmuir II para o solo T2.

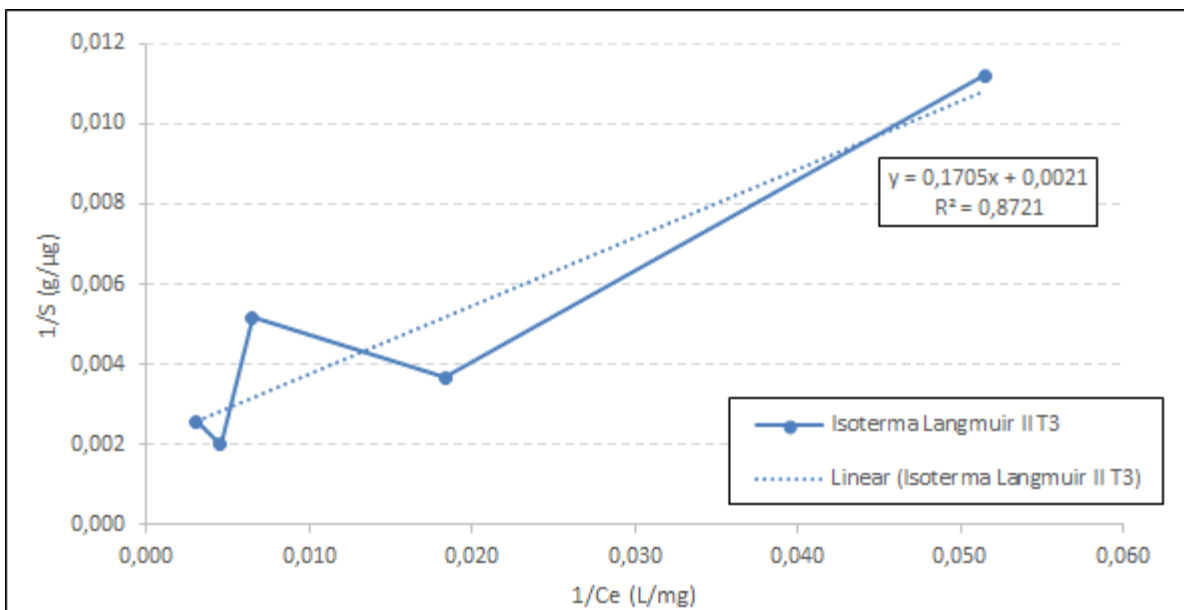


Figura 27 – Isoterma de Langmuir II para o solo T3.

Através da linha de tendência das Figuras 25, 26 e 27 e pela Equação 8 pode-se obter os parâmetros de adsorção das isotermas Langmuir II, apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros de adsorção das Isotermas Langmuir II (solos t1, T2 e T3).

Parâmetros de adsorção	Solo T1	Solo T2	Solo T3
R ²	<u>0,9037</u>	<u>0,9597</u>	0,8721
S _m	416,67	476,19	476,19
b	0,0181	0,0198	0,0158
R _L	0,117	0,096	0,117

A partir das Figuras 25, 26 e 27 e da Tabela 15, observa-se que os três solos se ajustaram bem ao modelo de Langmuir II, por apresentarem valores de R² próximos a 1,0, entretanto o solo T2 foi o que melhor se ajustou ao modelo, apresentando maior capacidade de adsorção em uma monocamada (S_m = 476,19), além do valor de R² mais próximo a 1,0 (0,9597) e R_L ser favorável, 0,0 < R_L < 1,0.

ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Com base nos dados da das Tabelas 8 e 16 foram elaboradas as isotermas de adsorção de Freundlich (Log S x Log C_e), Figuras 28, 29 e 30.

Tabela 16 - Log de S e C_e para as diferentes condições estudadas (solos T1, T2 e T3).

Concentrações obtidas (mg/L)	S (µg/g) Solo T1	S (µg/g) Solo T2	S (µg/g) Solo T3	C _e (mg/L) Solo T1	C _e (mg/L) Solo T2	C _e (mg/L) Solo T3
37,3	2,00	2,05	1,95	1,24	1,18	1,29
108,9	2,28	2,36	2,43	1,85	1,80	1,74
193,2	2,38	2,45	2,29	2,16	2,14	2,19
320,4	2,79	2,68	2,70	2,29	2,35	2,34
404,7	2,56	2,72	2,59	2,52	2,48	2,51

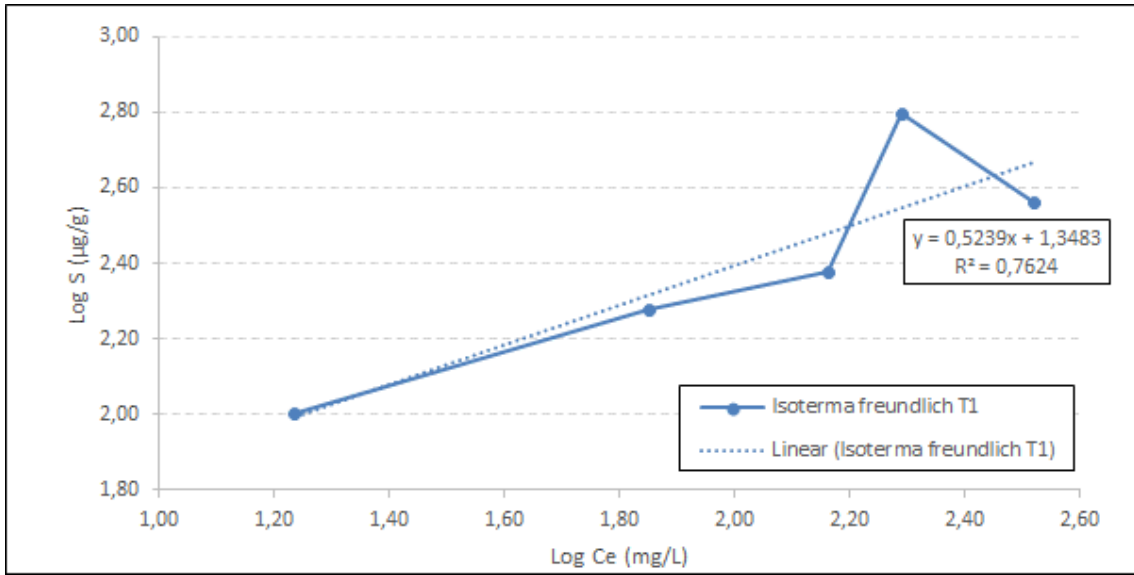


Figura 28 - Isoterma de Freundlich do solo T1.

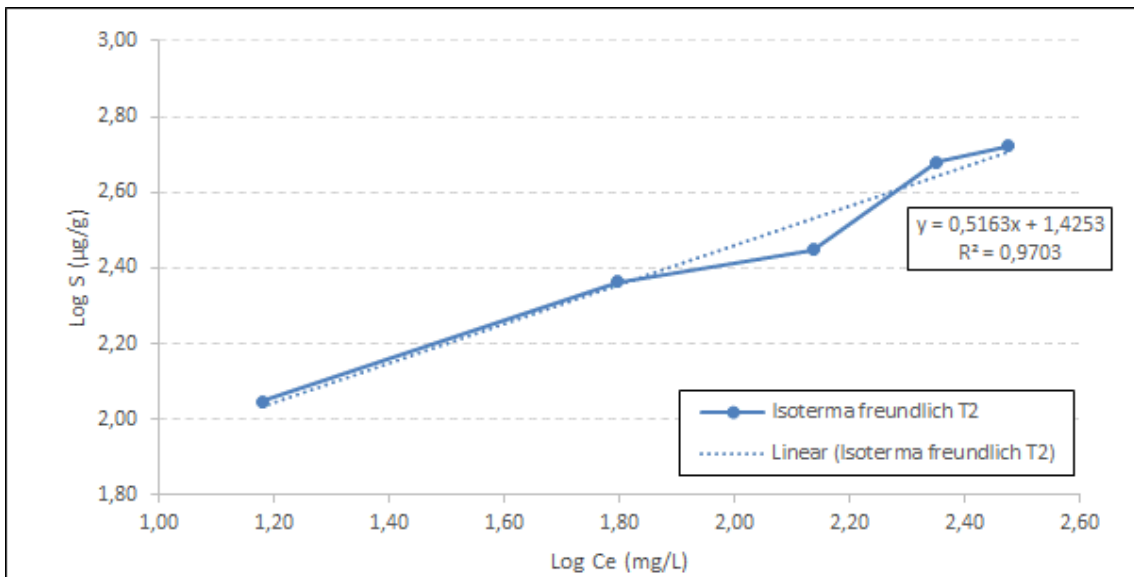


Figura 29 - Isoterma de Freundlich do solo T2.

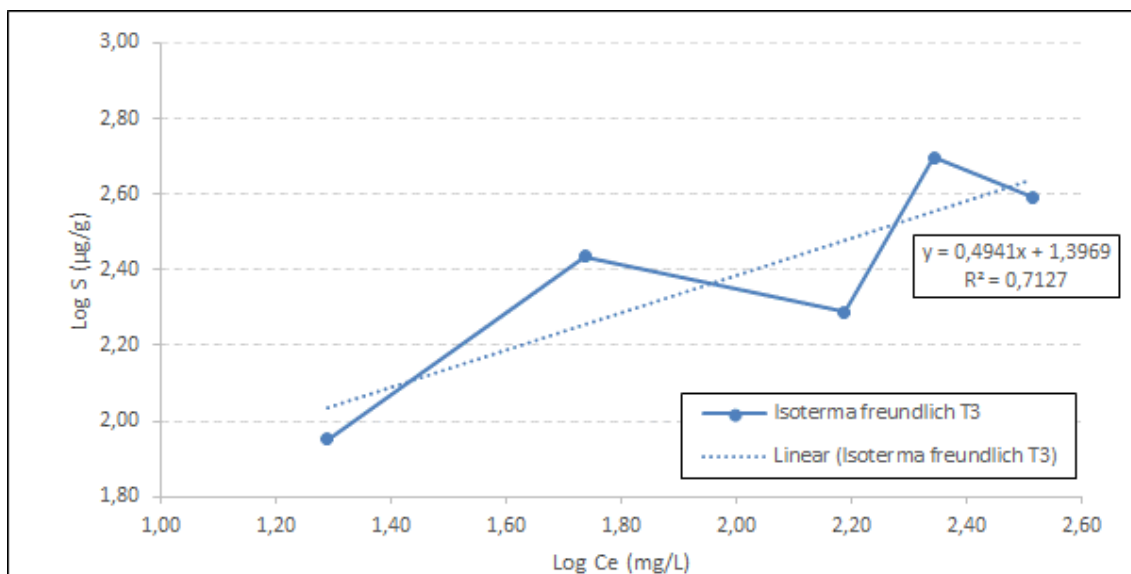


Figura 30 - Isoterma de Freundlich do solo T3.

Através da linha de tendência das Figuras 28, 29 e 30 pode-se obter os parâmetros de adsorção das isotermas Freundlich, apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros de adsorção das Isotermas Freundlich (solos T1, T2 e T3).

Parâmetros de adsorção	Solo T1	Solo T2	Solo T3
R^2	0,7624	0,9703	0,7127
K_f	22,2998	26,6256	24,9402
ϵ	0,5239	0,5163	0,4941

Pelas Figuras 28, 29 e 30 e pela Tabela 17, observa-se que o solo T2 se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, apresentando o maior valor de R^2 (0,9703), entretanto o estudo da adsorção de Zn com as amostras de solo T1, T2 e T3 não se fez favorável, devido os valores de ϵ para as três amostras serem positivos e menores que 1,0.

A Tabela 18 apresenta todos os parâmetros de adsorção das isotermas Lineares, Langmuir I e II e Freundlich para os solos T1, T2 e T3.

Tabela 18 - Parâmetros de adsorção das isotermas Lineares, Langmuir I e II e Freundlich (solos T1, T2 e T3).

Solo	Isoterma Linear		Isoterma Langmuir I				Isoterma Langmuir II				Isoterma de Freundlich		
	K_d	R^2	S_m	B	R_L	R^2	S_m	b	R_L	R^2	K_f	ε	R^2
T1	1,0506	0,3956	500,00	0,0119	0,1440	0,7189	416,67	0,0181	0,1170	0,9037	22,2998	0,5239	0,7624
T2	1,4764	0,9665	714,29	0,0078	0,1518	0,8427	476,19	0,0198	0,0958	0,9597	26,6256	0,5163	0,9703
T3	0,9633	0,5594	500,00	0,0103	0,1625	0,6430	476,19	0,0158	0,1170	0,8721	24,9402	0,4941	0,7127

Na Tabela 18, observa-se que o solo T2 apresentou uma melhor adsorção de Zn quando comparado com os solos T1 e T3, independente do modelo de adsorção adotado, além das amostras de solo se ajustarem melhor ao modelo de Langmuir II, com exceção do solo T2 que apresentou R^2 mais elevado para o modelo de adsorção de Freundlich.

Ao compararem-se os valores de K_d e K_f , obtidos nos modelos Linear e de Freundlich respectivamente, nota-se que os valores de K_f resultaram em valores mais elevados que os valores de K_d , indicando um favorecimento dos solos pelo modelo de Freundlich quando comparado com o modelo Linear.

8. DISCUSSÃO

Fagundes e Zuquette (2009) estudaram a capacidade de adsorção de Zn em diferentes solos coletados na região de São Carlos (SP), derivados da Formação Botucatu. Para avaliar a capacidade de adsorção Zn foi realizado ensaio de equilíbrio em lote para os solos 1, 2 e 3 empregando soluções multi-iônicas de Na^+ , K^+ , Zn^{++} e Cu^{++} , com razão solo/solução de 1:5 e tempo de equilíbrio de 24 horas. A interpretação dos dados foi realizada por meio da obtenção dos parâmetros de adsorção dos modelos Linear, Langmuir I e II e Freundlich. Para o modelo Linear, Fagundes e Zuquette (2009) obtiveram valores de K_d de 0,1516, 0,2867 e 0,2376 mL/g para os solos 1, 2 e 3, respectivamente, enquanto que neste trabalho os solos T1, T2 e T3 apresentaram valores de K_d de 1,0506, 1,4764 e 0,9633 mL/g. Assim, o K_d determinado nos solos analisados no presente trabalho refletem o tipo de material que é mais argiloso que os ensaiados por Fagundes e Zuquette (2009).

Para o modelo de Langmuir I, Fagundes e Zuquette (2009) obtiveram valores de S_m de 222,222, 185, 1852 e 33,4448 mg/g e valores de b de 0,0031, 0,0030 e 0,0246 mL/mg, para os solos 1, 2 e 3, respectivamente. Neste trabalho os parâmetros de adsorção referentes ao modelo de Langmuir I, S_m e b , obtidos para os solos T1, T2 e T3 foram, respectivamente, 500,00, 714,29 e 500,00 mg/g e 0,012, 0,008 e 0,010 mL/g. Novamente, os resultados obtidos no presente trabalho, quando comparados com os dados obtidos por Fagundes e Zuquette (2009), refletem o tipo de solo, que no primeiro caso é mais argiloso.

Para o modelo de Langmuir II, os parâmetros de adsorção, S_m e b , obtidos por Fagundes e Zuquette (2009) para os solos 1, 2 e 3 foram respectivamente 94,3396, 101,0101 e 28,8184 mg/g e 0,0156, 0,008 e 0,0594 mL/mg, enquanto neste trabalho os valores de S_m e b obtidos para os solos T1, T2 e T3 foram, respectivamente, 416,67, 476,19 e 476,19 mg/g e 0,0181, 0,0198 e 0,0158 mL/g. Aqui, também observa-se que os valores determinados na presente pesquisa são mais elevados que os obtidos por Fagundes e Zuquette (2009), devido ao tipo de material ensaiado, que no caso do presente estudo é mais argiloso que os empregados por Fagundes e Zuquette (2009).

Por fim, para o modelo de Freundlich, Fagundes e Zuquette (2009) obtiveram valores de K_f de 4,0179, 1,9829 e 9,3735 mL/g e valores de ϵ 0,5703, 0,6683 e 0,2086 para os solos 1, 2 e 3 respectivamente, enquanto neste trabalho os parâmetros de adsorção para o modelo de Freundlich obtidos foram 22,2998, 26,6256 e 24,9402 mL/g para K_f e 0,5239, 0,5163 e 0,4941 para ϵ referentes aos solos T1, T2 e T3, respectivamente. Aqui, nota-se que o K_f foi maior para os solos ensaiados nesta pesquisa, enquanto que o ϵ foi maior para os solos ensaiados por Fagundes e Zuquette (2009).

Os valores de adsorção obtidos por Fagundes e Zuquette (2009) para os solos 1, 2 e 3, mostram que os solos 1 e 2 se ajustaram melhor ao modelo de Linear, com valores de R^2 de 0,8462 e 0,8462, respectivamente, e o solo 3 se ajustou melhor ao modelo de Langmuir I com $R^2 = 0,6267$.

Ao comparar os parâmetros de adsorção dos modelos Linear, Langmuir I e II e Freundlich (K_d , S_m e K_f) para os dois estudos, nota-se que os parâmetros obtidos por Fagundes e Zuquette (2009) foram inferiores aos parâmetros obtidos nesta pesquisa, ocasionando uma maior adsorção de Zn para os solos T1, T2 e T3. A ocorrência das distintas capacidades de adsorção entre os solos utilizados por Fagundes e Zuquette (2009) e os solos utilizados nesta pesquisa é ocasionada devido as diferentes propriedades que estes solos apresentam, tais como granulometria, CTC e ASE, contudo, ressalta-se que as concentrações de Zn utilizadas por Fagundes e Zuquette (2009), concentrações entre 52,0 e 260,0 mg/L, foram inferiores as concentrações utilizadas nesta pesquisa, concentrações entre 50,0 e 450 mg/L.

Os solos 1, 2 e 3 utilizados por Fagundes e Zuquette (2009) apresentaram, respectivamente, granulometria com predominância de areia fina com frações de 74,0,

81,0 e 83,0 %, capacidade de troca catiônica (CTC) de 0,56, 0,40 e 0,41 meq/100 g e área de superfície específica (ASE) de 4,38, 3,14 e 3,22 m²/g.

Com base nos resultados obtidos nos dois estudos conclui-se que os solos argilosos são mais adequados para o emprego como barreiras selantes do que os solos arenosos empregados por Fagundes e Zuquette (2009). As análises mostraram que os solos argilosos apresentaram maior capacidade de troca catiônica, maior superfície específica e maior teor de matéria orgânica, sendo estas características essenciais para a capacidade de adsorção dos solos.

Rodriguez (2013) e Silva (2013) estudaram a capacidade de adsorção de Pb para os mesmos solos utilizados neste estudo. Para avaliar a capacidade de adsorção de Pb Rodriguez (2013) e Silva (2013) realizaram ensaio de equilíbrio em lote para os solos empregando soluções de PbCl₂, com razão solo/solução de 1:5 e tempo de equilíbrio de 48 horas para Rodriguez (2013) e tempo de equilíbrio de 24 horas para Silva (2013). As concentrações de PbCl₂ utilizadas por Rodriguez (2013) foram de 50, 100 e 150 mg/L, enquanto Silva (2013) utilizou concentrações de 30, 60, 90 e 120 mg/L. A interpretação dos dados foi realizada por meio da obtenção dos parâmetros de adsorção dos modelos Linear, Langmuir I e II e Freundlich. Ressalta-se que os solos SA, SB e SC correspondem respectivamente aos solos T1, T2 e T3.

Para o modelo Linear, Rodriguez (2013) obteve valores de K_d de 25,30, 23,77 e 27,90 mL/g para os solos SA, SB e SC, respectivamente, enquanto Silva (2013) os solos T1, T2 e T3 apresentaram valores de K_d de 12,78, 21,35 e 18,95 mL/g. Neste trabalho foram obtidos os valores de K_d de 1,0506, 1,4764 e 0,9633 mL/g para os solos T1, T2 e T3, respectivamente. Com esses resultados, nota-se que o K_d é mais favorável para a adsorção de Pb, se comparado com o Zn.

Para o modelo de Langmuir I, Silva (2013) obteve valores de S_m de 579,37, 676,58 e 532,01 mg/g e valores de b de 0,0766, 0,1710 e 0,1688 mL/mg, para os solos T1, T2 e T3, respectivamente. Neste trabalho os parâmetros de adsorção referentes ao modelo de Langmuir I, S_m e b, obtidos para os solos T1, T2 e T3 foram, respectivamente, 500,00, 714,29 e 500,00 mg/g e 0,012, 0,008 e 0,010 mL/g. Para essa isoterma, o solo T2 adsorveu mais o Zn, já os outros solos adsorveram mais o Pb.

Para o modelo de Langmuir II, os parâmetros de adsorção, S_m e b, obtidos por Silva (2013) para os solos T1, T2 e T3 foram respectivamente 654,03, 499,08 e 484,52

mg/g e 0,0620, 0,3742 e 0,2102 mL/mg, enquanto neste trabalho os valores de Sm e b obtidos para os solos T1, T2 e T3 foram, respectivamente, 416,67, 476,19 e 476,19 mg/g e 0,0181, 0,0198 e 0,0158 mL/g. Para essa isoterma os valores obtidos no ensaio com Pb foram melhores que para o Zn.

Rodriguez (2013) obteve os parâmetros de adsorção Sm e b para os solos SA, SB e SC, respectivamente, 961,54, 1062,08 e 893,00 mg/g e 0,06, 0,04, mL/mg, para os modelos de Langmuir I e II.

Por fim, para o modelo de Freundlich, Rodriguez (2013) obteve valores de Kf de 95,65, 81,80 e 109,42 mL/g e valores de ϵ 0,55, 0,59 e 0,53 para os solos SA, SB e SC respectivamente, enquanto Silva (2013) obteve para Kf os valores 55,16, 131,58, 97,02 mL/g para os solos T1, T2 e T3, respectivamente e valores de ϵ 0,63, 0,47 e 0,51. Neste trabalho os parâmetros de adsorção para o modelo de Freundlich obtidos foram 22,2998, 26,6256 e 24,9402 mL/g para Kf e 0,5239, 0,5163 e 0,4941 para ϵ referentes aos solos T1, T2 e T3, respectivamente. Os valores de Kf e ϵ obtidos para o Zn foram inferiores aos obtidos para o Pb.

Os valores de adsorção de Pb obtidos por Silva (2013) para os solos T1, T2 e T3, mostram que os solos apresentaram ajuste significativo para todos os modelos de adsorção com valores de R^2 acima de 0,87. Para Rodriguez (2013) os solos SA e SC se ajustaram melhor aos modelos de Langmuir I e II, enquanto o solo SB se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, no ensaio de adsorção com Pb.

Ao comparar os parâmetros de adsorção dos modelos Linear, Langmuir I e II e Freundlich (Kd, Sm e Kf) para os três estudos, concluiu-se que os solos coletados em Eldorado Paulista, SA/T1, SB/T2 e SC/T3, apresentaram maior afinidade para adsorção de Pb do que o Zn, devido os parâmetros apresentados nos estudos envolvendo a adsorção do elemento Pb serem superiores aos parâmetros apresentados pelo estudo de adsorção do elemento Zn.

9. CONCLUSÃO

O estudo da capacidade de adsorção do contaminante Zn pelos solos transportados, T1, T2 e T3, oriundos de Eldorado Paulista – SP, foi realizado por meio de ensaio de batch test, verificando-se que o solo T2 apresentou melhor ajuste as isotermas de adsorção, independentemente do modelo, quando comparado com os solos T1 e T3.

A cerca da razão solo solução, conclui-se que os solos T1, T2 e T3 adsorveram maiores porcentagens de Zn, em relação à concentração inicial da solução de $ZnCl_2$, para as soluções de concentrações 50 e 150 mg/L, sendo que o solo T2 apresentou maiores porcentagens de adsorção de Zn, quando comparados com os solos T1 e T3. A redução na porcentagem de Zn retido pelos solos é evidenciada pela saturação dos sítios de adsorção presentes nos solos devido ao aumento de Zn disponível para adsorção com o aumento da concentração das soluções.

Ao avaliar os parâmetros de adsorção obtidos pelos solos T1, T2 e T3 para os modelos Linear, Langmuir I e II e Freundlich, conclui-se que, de modo geral, os solos se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir II, contudo o solo T2, que apresentou os melhores parâmetros quando comparados com os solos T1 e T3 se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, devido ao valor de R^2 mais elevado, cerca de 0,97.

Sendo assim, conclui-se, que de todas as condições estudadas, solos T1, T2 e T3 e concentrações de solução de $ZnCl_2$ de 37,3; 108,9; 193,2; 320,4; e 404,7 mg/L, o solo T2 na concentração teórica de 37,3 mg/L representou a condição mais adequada para o estudo da adsorção de Zn.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- ADRIANO, D. C., Trace Elements in the terrestrial environment. Aiken, 1986.
- ALMEIDA, T. L., Implicações ambientais dos processos de atenuação de lixiviado em locais de disposição de resíduos sólidos urbanos. São Carlos, 2009.
- ANDERSON, P. R., CHRISTENSEN, T. H., Distribution coeficientes of Cd, Co, Ni and Zn in soil. Journal of Soil Science, v. 39, p15-22, 1988.
- BASSO, J. B., Transporte e retenção de K^+ , Cu^{2+} e Cl^- em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamentos de percolação em colunas. São Carlos, 2003.
- BOSCOV, M. E. G., Geotecnia Ambiental. São Paulo, 2008.
- BRANDL, H., Minerals liners for hazardous waste containment. Geotechnique, v. 41, n. 1, p. 57-65, 1992.
- BROADLEY, M. R.; WHITE, P. J.; HAMMOND, J. P; ZELKO I.; LUZ, A. Zinc in plants, New Phytologist. V.173, pg 677-702, Março, 2007.
- CARNEIRO, M. A. C, SIQUEIRA, J. O., MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em mistura de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. Pesquisa Agropecuária Brasileira 37, 1629-1638, 2002.
- CARVALHO, J. C. B.; ORSINE, J. V. C. Contaminação do meio ambiente por fontes diversas e os agravos à saúde da população. Universidade Federal de Goiás. Goiás, São Paul, Urutaí. 2011.
- CBH-RB, Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. 2011. Relatório de situação dos recursos hídricos da Unidade de Gerenciamento n° 11: Ano-Base 2010. Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Associação dos Mineradores de Areia do Vale do Ribeira e Baixada Santista (AMAVALES), Registro, 2011.
- DANIEL, D. E. Geotechnical practice for waste disposal. Chapman & Hall, 1993.

- FAGUNDES, J. R. T., ZUQUETTE, L. V. Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil. *Revista brasileira de geociências*, v. 39, p494-506, 2009.
- FIALHO, L. L., Avaliação de vermicomposto como filtro para retenção de cobre, níquel e zinco de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo da alface. Viçosa, 2003.
- GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécies biomonitora rio Ribeira de Iguape – SP. Tese de doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- JENNE, E. A. Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model application. San Diego: Academic Press, 1998.
- LEITE, A. L., Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular. São Carlos, 2001.
- LI, T. DI, Z., Islam, E., Jiang, H., Yang, X. Rhizosphere characteristics of zinc hyperaccumulator *Sedum alfredii* involved in zinc accumulation. *Journal of Hazardous Materials* 185, 818-823, 2011.
- MATOS, A. T., FONTES, M. P. F., Costa, L. M., MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental pollution* v. 111, p 249-435, 2001.
- MELO, V. F., ALLEONI, L. R. F., Química e mineralogia do solo. Sociedade brasileira de ciência do solo, 2009.
- MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Gênese, 2000.
- PORPINO, K. K. P., Biossorção de ferro (II) por casca de carangueijo, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- RODRÍGUEZ, J. R. Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes – Vale do Ribeira (SP). Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Geotecnia) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

- ROWE R. K., QUIGLEY R. M., BOOKER J. R., Clayey barrier systems for waste disposal facilities, E & FN SPON, 1995
- ROY, W. R., KRAPAC, I. G., CHOU, S. F. J., GRIFFIN R. A., Technical Resource Documente – Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Cincinnati, 1992.
- SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. São Paulo. Edgar Blücher, 1989.
- SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO (ESTADO). Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira. 2 ed. São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação, 1992.
- SILVA, B. C. M. Estudo da adsorção de chumbo (Pb) por ensaios de equilíbrio em lote em materiais inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira - SP), 2013.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 2008.
- VELDE, B. Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman & Hall: Cambridge, 1992.
- YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O., WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, 1992.