

# Avaliação da Retenção de Cobre em Materiais da Formação Corumbataí utilizando o Ensaio de Equilíbrio em Lote (*Batch Equilibrium Test*)

Amanda Francieli de Almeida

Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, amanda\_falmeida@hotmail.com

Osni José Pejon

Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, pejon@sc.usp.br

**RESUMO:** Os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo dependem da natureza do contaminante e do tipo do solo em questão. A composição química e as propriedades são fatores significativos no desenvolvimento da interação com o solo. Um modo de analisar a retenção de contaminante em um determinado solo é utilizando o Ensaio de Equilíbrio em Lote (*Batch Test*). Os ensaios de equilíbrio em lote possuem a finalidade de analisar o comportamento sorcivo dos solos em relação às soluções contaminantes, quantificado por meio da estimativa dos parâmetros de retenção dos íons envolvidos. O objetivo do presente trabalho foi analisar a retenção do íon  $\text{Cu}^{++}$  utilizando o *Batch Test* em 15 amostras de materiais da Formação Corumbataí. A Formação Corumbataí aflora na região de Rio Claro e Limeira e se encontra próxima as zonas de recarga do aquífero Guarani no interior do estado de São Paulo. Alguns horizontes dessa formação possuem uma composição granulométrica e mineralógica que propiciam a esta unidade geológica um grande potencial de uso como material para a construção de barreiras argilosas compactadas (CCL). Para os cálculos dos parâmetros de adsorção, procede-se à construção e linearização das isotermas, e a partir do coeficiente de determinação é possível observar qual modelo obteve a melhor correlação. Os melhores ajustes encontrados foram com os modelos linear e de Freundlich. A isoterma de melhor ajuste para o cátion foi a de Freundlich em todas as amostras, destacando principalmente AM-2 e AM-16 com  $R^2$  de 0,9983 e 0,9978 respectivamente. O melhor ajuste utilizando o modelo Linear novamente ocorreu com as amostras citadas anteriormente com  $R^2$  de 0,9968 e 0,9867 calculados os valores do Fator de Retardamento ( $R_d$ ), foi possível avaliar que cinco amostras apresentaram uma capacidade de retenção significativa em relação às demais, com destaque para as amostras AM-1 e AM-2 que apresentaram os melhores valores de  $R_d$  na isoterma linear, e bons valores de  $R_d$  na isoterma Freundlich.

**PALAVRAS-CHAVE:** Batch Test, Solos Argilosos, isotermas, Adsorção

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação pode ser definida como sendo a introdução no meio ambiente de substâncias tóxicas, organismos patogênicos ou outros elementos, em concentrações consideradas perigosas para a saúde humana, sendo a contaminação um caso particular de poluição (CETESB, 1999).

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo dependem da natureza do contaminante e do tipo do solo em questão. Avaliando-se as propriedades físicas e químicas mais importantes e conhecendo bem

as características do solo, pode-se compreender melhor o mecanismo de transporte e, assim, dimensionar melhores barreiras naturais ou artificiais para áreas contaminadas ou para futuras áreas de disposição do resíduo.

Os ensaios de equilíbrio em lote possuem a finalidade de analisar o comportamento sorcivo dos solos em relação às soluções contaminantes, quantificado através de estimativa dos parâmetros de retenção dos íons envolvidos (LEITE, 2001).

Shackelford e Daniel (1991) enfatizam que os resultados desses ensaios podem, às vezes, superestimar a capacidade sorciva do solo

quando aplicados às situações reais. Esse fato decorre de que nesse ensaio a solução contaminante entra em contato com partículas bem mais dispersas de solo do que na maioria das situações reais, aumentando-se assim a superfície de contato e elevando-se a capacidade sorciva.

Entretanto, Rowe *et al.* (2004) admite como razoável utilizar esses parâmetros para fins de simulações do transporte de contaminantes em solos, em função da praticidade, precisão e repetibilidade dos ensaios.

Segundo Roy *et al.* (1992), existem dois métodos que podem ser adotados; ECI (Environmental Conservative Isotherm) e CSI (Constant Soil: solution ratio Isotherms). O primeiro método utiliza uma única concentração da solução contaminante variando-se as quantidades de solo, e é o recomendado pela norma. No segundo método são utilizadas soluções de várias concentrações e as massas de solo são mantidas constantes.

Roy *et al.* (1992) ainda afirma que decorrido o tempo necessário para que o equilíbrio se estabeleça, segue-se a etapa das análises, sendo a quantidade de soluto sorvido por unidade de massa de solo ( $S$ ) determinada através da seguinte equação:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial da solução e  $C_e$  é a concentração final da solução em equilíbrio.

A partir dos valores de  $S$  e  $C_e$  dispostos em um diagrama cartesiano tem-se um gráfico denominado isoterma de adsorção. De acordo Fagundes e Zilquerre (2009), a partir da isoterma obtida é fundamental selecionar uma representação matemática, e dentre as equações mais conhecidas destacam-se a Linear, Freundlich e Langmuir.

Yong *et al.* (1992) define como isoterma de adsorção a representação gráfica da relação entre a concentração de equilíbrio de adsorvato em solução e a concentração adsorvida pelas partículas do solo (Figura 1).

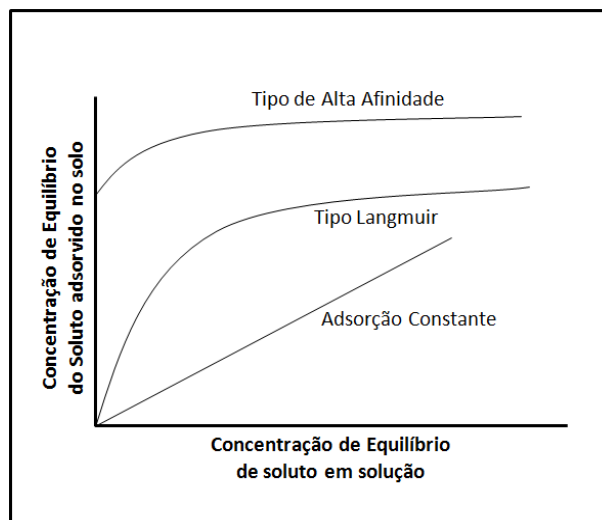


Figura 1. Isoterma clássica de Adsorção mostrando os tipos de adsorção linear, de Langmuir e Alta Afinidade. (Adaptado de Yong *et al.*, 1992).

O modelo linear é frequentemente usado para descrever a partição do soluto pelo solo. A equação que representa essa isoterma é dada por:

$$S = K_d C_e \quad (2)$$

Onde:

$S$  é a massa do soluto sorvida por unidade de massa de solo (mg/g);

$K_d$  é o coeficiente de distribuição (L/g);

$C_e$  é a concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio (mg/L).

A isoterma de Freundlich surgiu como uma alternativa para melhor representar os processos sorcivos do solo que se apresentam curvilíneos nos gráficos  $S \times C$  e é representada por:

$$S = K_f C_e^N \quad (3)$$

Sendo:

$K_f$  o coeficiente de distribuição (L/g)

$N$  o coeficiente exponencial de Freundlich, quando  $N$  é maior que 1 a sorção é dita favorável, e quando menor que 1 é desfavorável. Quando  $N=1$  a sorção se iguala ao modelo linear (FAGUNDES e ZUQUETTE, 2009).

Segundo Abreu (2008), para a representação da equação de Freundlich em escala logarítmica em ambos os eixos, a isoterma toma a forma linear, apresentada como:

$$\log S = \log K_f + N \log C_e \quad (4)$$

Assim,  $N$  se torna o coeficiente angular da reta e o  $\log K_f$  o coeficiente linear.

A forma da isoterma de Langmuir é representada por:

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

Sendo:

$S_m$  a quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo ( $\mu\text{g/g}$ )

$b$  uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação ( $\text{L}/\mu\text{g}$ ).

A equação de Langmuir também pode ser linearizada conforme citado em Abreu (2008) e Fagundes e Zuquette (2009), sendo definida como:

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{S_m \cdot b} + \frac{C_e}{S_m}$$

onde  $\frac{1}{S_m \cdot b}$  é o coeficiente linear e  $\frac{1}{S_m}$  é o coeficiente angular da reta.

O objetivo do presente trabalho foi analisar a retenção do íon  $\text{Cu}^{++}$  utilizando o *Batch Test* em 15 amostras de materiais da Formação Corumbataí.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho são oriundos da Formação Corumbataí. Essa formação aflora na região de Rio Claro e Limeira e se encontra próxima às zonas de recarga do aquífero Guarani no interior do estado de São Paulo. Alguns horizontes dessa formação possuem uma composição granulométrica e mineralógica que propiciam a esta unidade geológica um grande potencial de uso como material para a construção de CCL (*compacted clay liner*).

A maioria das amostras são argilosas, destacando-se principalmente a amostra AM-6

com 78,5% de fração argila. Em cinco amostras foi detectado a presença de carbonato, o que pode interferir na adsorção do cobre. Os dados de granulometria das amostras são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de granulometria das amostras.

Amostra	Granulometria %			
	Areia	Silte	Argila	Carbonato
AM-1	11,2	40,7	31,0	17,1
AM-2	20,6	38,3	32,2	6,5
AM-3	2,2	24,2	70	0
AM-4	4,7	39,0	56,3	0
AM-6	7,7	13,8	78,5	0
AM-7	0,3	33,5	66,2	0
AM-8	4,3	49,5	46,2	0
AM-9	1,2	44,1	54,7	0
AM-10	1,4	43,2	55,4	0
AM-11	2,9	32,5	64,6	0
AM-12	31,9	31,5	26,3	10,3
AM-13	22,3	34,5	34,1	9,1
AM-14	34,1	34,1	27,1	4,7
AM-15	0,4	29,8	69,8	0
AM-16	0	28,2	71,8	0

\*Ensaio realizado segundo a norma ABNT NBR 7181.

### 2.2 Aspectos Metodológicos

Para analisar a retenção de contaminantes nas amostras, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) em 15 amostras. Esse ensaio foi destinado à obtenção da capacidade de adsorção do material, a partir da qual é determinado o fator de retardamento ( $R_d$ ). O ensaio foi executado segundo as normas da EPA, descritas por Roy *et al.* (1992), adotando o método ECI que utiliza uma única concentração de solução contaminante e varia-se as quantidades de solo.

As razões solo:solução adotadas para o ensaio foram aquelas adotadas por Arab e Pejon (2013), assim como a concentração de 0,005M de  $\text{Cu}^+$  (318mg/L) e volume de solução de 100mL. Esses dados foram utilizados para uma possível comparação, por serem amostras da Formação Corumbataí, e uma das amostras analisadas nesse ensaio já foi utilizada por

Musso (2008) e Arab e Pejon (2013) fornecendo um parâmetro para a análise dos resultados. Para o preparo da solução contaminante foi utilizado o  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  da marca MERCK com 99% de pureza.

Foram utilizados erlenmeyers de 200 mL e o equipamento de agitação foi a mesa agitadora Orbital Mod. NT 155 de 40 rpm, também usado por Leite (2001), Musso (2008), e Arab e Pejon (2013). Após 24 horas em agitação em temperatura controlada, separou-se o solo da solução através de filtração, conforme ilustra a Figura 2, para análise das concentrações equilíbrio.



Figura 2. Separação solo da solução através de filtração.

Com os resultados do ensaio foi possível elaborar as isotermas de sorção nos modelos Linear, Freundlich e Langmuir para analisar a capacidade de sorção dos materiais argilosos.

Para os cálculos dos parâmetros de adsorção, procede-se à construção e linearização das isotermas, e a partir do coeficiente de determinação é possível observar qual modelo obteve a melhor correlação. Assim, são calculados os valores de  $R_d$ , segundo as equações 2, 3 e 4 para os modelos linear, Freundlich e Langmuir, respectivamente (FETTER, 1993):

$$R_d = 1 + (\rho / n) \cdot K_d \quad (2)$$

$$R_d = 1 + (\rho / n) \cdot K_f \cdot N \cdot C^{(N-1)} \quad (3)$$

$$R_d = 1 + (\rho / n) \cdot (\alpha \cdot \beta) / (1 + \alpha \cdot C)^2 \quad (4)$$

$K_d$  é o coeficiente de distribuição,  $K_f$  é a constante de Freundlich,  $N$  é o coeficiente experimental de ajuste,  $C$  a concentração inicial

de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução,  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros da isoterma de Langmuir.

### 3 RESULTADOS

Foram utilizadas razão solo:solução 1:5 a 1:40 em todas as amostras para análise da adsorção com íons de  $\text{Cu}^{++}$  considerando os dados de Arab e Pejon (2013) de estudos com a AM-3. Portanto, considerava-se essa razão solo:solução apropriada para todas as amostras e que possuísse a possível capacidade de adsorver de 10% a 30% do soluto. Sendo assim, foram construídas as isotermas.

Em algumas amostras não foi possível analisar as concentrações da solução de equilíbrio. As soluções apresentavam um líquido viscoso que atrapalhava as leituras de concentração. Assim, foi observado que as amostras AM-1, AM-2, AM-12 e AM-14 possuíam carbonato, e que poderia estar interferindo nas leituras de concentração, fazendo os íons de cobre precipitar no solo.

Então, sabendo que carbonato reage facilmente com ácido, foi utilizado ácido clorídrico de concentração 10% para extrair o carbonato. Após a aplicação, o solo foi lavado com água destilada e filtrado para retirar o ácido, e assim, refazer o ensaio de equilíbrio em lote. Em seguida foram geradas novas isotermas de adsorção.

Os melhores ajustes foram com os modelos linear e de Freundlich, sendo que os modelos Langmuir não se ajustaram a nenhuma amostra, pois apresentaram baixos coeficientes de correlação ou valores negativos. A Isoterma de Freundlich em algumas amostras também apresentou  $R_d$  com valor mais próximo do real para solos argilosos. As Tabelas 2 e 3 apresentam os parâmetros calculados a partir das isotermas. As Figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de adsorção com os modelos de Linear e de Freundlich.

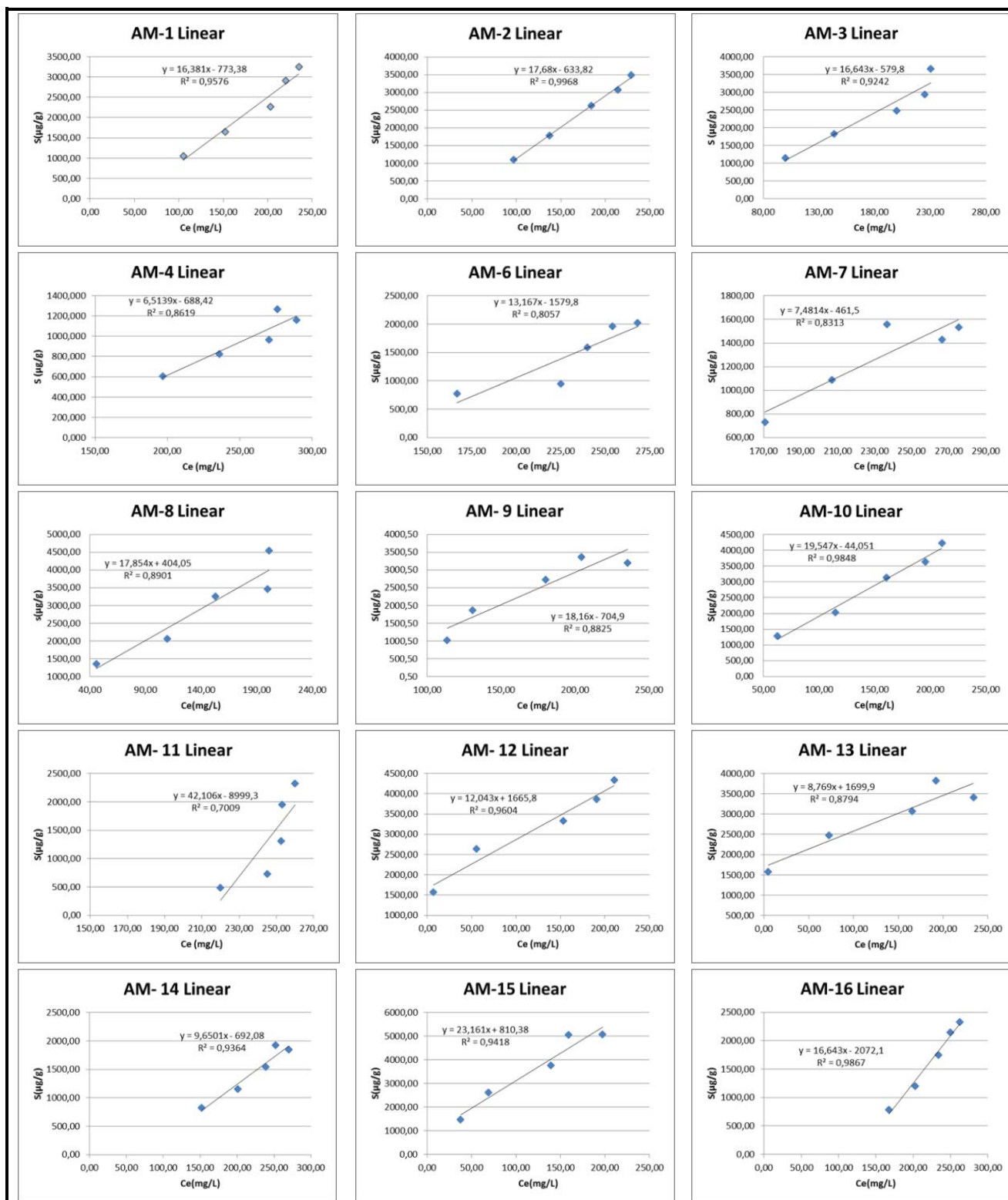


Figura 3. Isotermas de Adsorção no modelo Linear.



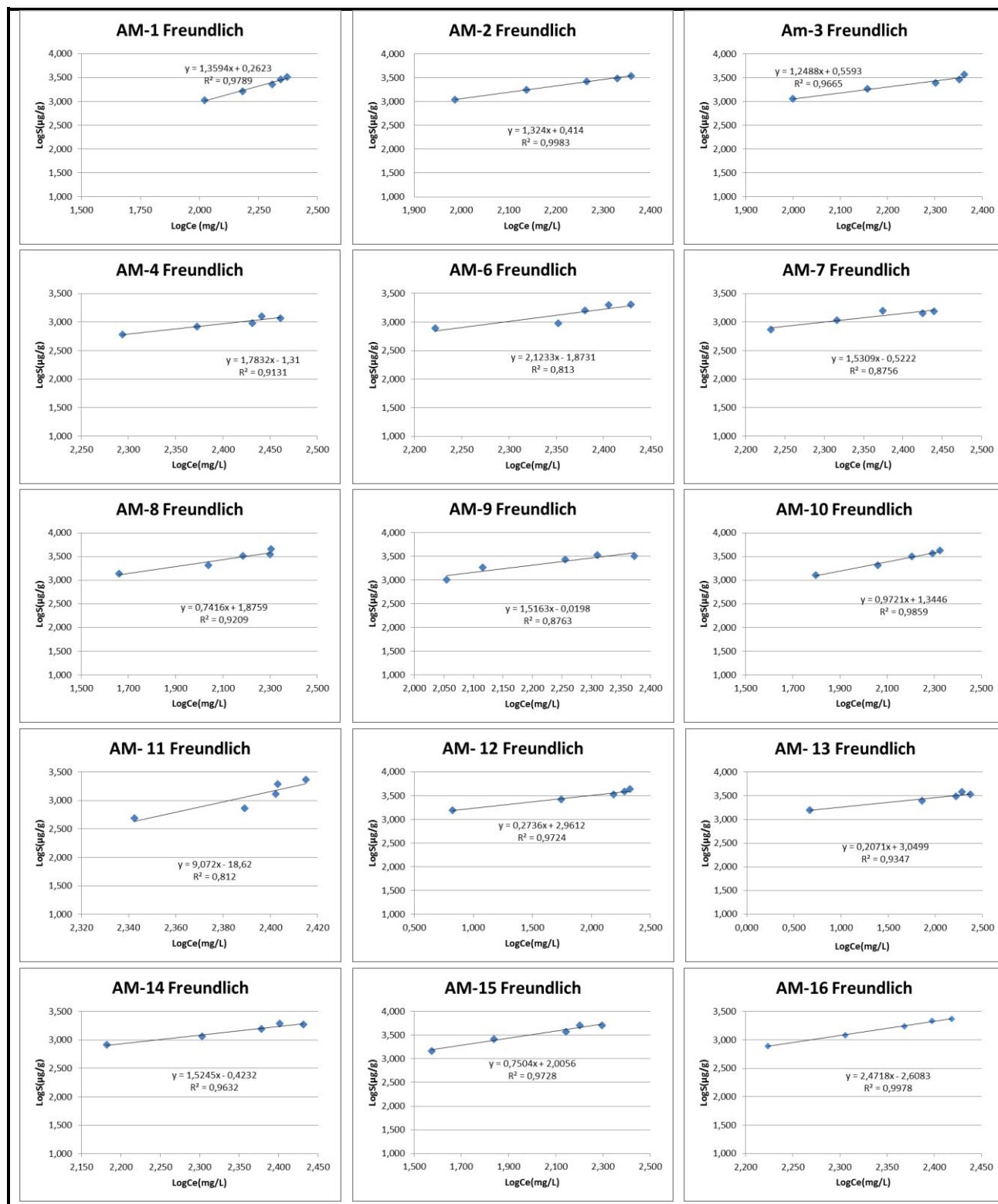


Figura 4. Isotermas de adsorção no modelo de Freundlich.

Tabela 2. Parâmetros determinados pelas isotermas de adsorção Linear.

Amostra	Kd (cm <sup>3</sup> /g)	Linear		Rd
		R <sup>2</sup>		
AM-1	16,381	0,9576		77,81
AM-2	17,68	0,9968		81,01
AM-3	16,643	0,9242		53,36
AM-4	6,51	0,8619		24,30
AM-6	13,167	0,8057		41,34
AM-7	7,481	0,8313		27,97
AM-8	17,854	0,8901		67,02
AM-9	18,16	0,8825		56,64
AM-10	19,547	0,9848		70,55
AM-11	0,0421	0,7009		1,12
AM-12	12,043	0,9604		69,87
AM-13	8,769	0,8794		46,91
AM-14	9,6501	0,9364		51,63
AM-15	23,161	0,9418		77,69
AM-16	16,643	0,9867		47,34

Tabela 3. Parâmetros determinados pelas isotermas de adsorção Freundlich.

Amostra	Kf (cm <sup>3</sup> /g)	Freundlich		Rd
		R <sup>2</sup>	N	
AM-1	1,829	0,9789	1,36	93,66
AM-2	2,594	0,9983	1,324	101,36
AM-3	3,625	0,9665	1,248	60,41
AM-4	0,049	0,9131	1,7832	29,51
AM-6	0,013	0,813	2,123	57,30
AM-7	0,300	0,8756	1,531	36,03
AM-8	75,145	0,9209	0,7416	47,70

AM-9	0,955	0,8763	1,5163	87,41
AM-10	22,111	0,9859	0,9721	66,14
AM-11	0	0,8120	9,072	1,00
AM-12	914,534	0,9724	0,2736	22,76
AM-13	1121,760	0,9347	0,2071	13,61
AM-14	0,377	0,9632	1,5245	62,81
AM-15	101,298	0,9728	0,7504	60,73
AM-16	0,002	0,9978	2,4718	82,80

Os resultados de equilíbrio em lote demonstraram que a isoterma de melhor ajuste para o cátion foi a de Freundlich em todas as amostras, destacando principalmente a AM-2 e AM-16 com R<sup>2</sup> de 0,9983 e 0,9978 respectivamente. O melhor ajuste utilizando o modelo Linear novamente ocorreu com as amostras citadas anteriormente com R<sup>2</sup> de 0,9968 e 0,9867, além da AM-10 com R<sup>2</sup> no valor de 0,9848.

Calculados os valores do Fator de Retardamento (Rd), foi possível avaliar que cinco amostras apresentaram uma capacidade de retenção significativa em relação às demais, com destaque para as amostras AM-1 e AM-2 que apresentaram os melhores valores de Rd na isoterma linear, e bons valores de Rd na isoterma Freundlich. No entanto, entre as amostras que não foram necessário a extração do carbonato, as amostras AM-10 e AM-15 apresentaram bons valores com as duas isotermas.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados podemos observar que os valores de Rd variam de 1,12 a 81,01 com a isoterma Linear, e entre 1 e 101,36 para as isotermas com modelo de Freundlich. Entretanto, a AM-11 apresenta uma discrepância em relação as outras amostras. As amostras com os melhores Rd em ambos os modelos foram AM-1, AM-2, AM-3, AM-10,

AM-14 e AM-15. A Isoterma de Freundlich em algumas amostras também apresentou  $R_d$  com valor mais próximo do real para solos argilosos. Arab e Pejon (2013) realizaram esse mesmo ensaio com a AM-3, e utilizando o modelo de Freundlich obtiveram  $R_d$  de 57,30, muito próximo ao resultado encontrado nesse trabalho.

As diferenças de  $R_d$  entre um modelo e outro é normal, pois são métodos de ajustes diferentes. Considerando os resultados apresentados, as diferenças não foram grandes, com exceção das amostras AM-12, AM-13 e AM-16.

O ensaio de equilíbrio em lote deve ser realizado com cuidado para se obter resultados com representatividade. Quando escolhidas soluções com concentrações muito mais baixas que a CTC do material, pode haver uma superestimação dos valores de  $R_d$ . Da mesma maneira, utilizando-se concentrações mais elevadas que a CTC, passa a haver uma sobra de íons em solução, obtendo-se uma subestimação dos resultados.

## AGRADECIMENTOS

Ao Cnpq pela bolsa e auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABREU, T. C. C. (2008) *Avaliação do transporte de herbicida paraquat em solos do campo experimental de Bom Jardim – RJ*. Dissertação (mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 120p.

ARAB, P.B.; PEJON, O. J. (2013) *Análise da retenção de  $Cu^{2+}$  em solo tropical argiloso e bentonita através do ensaio de equilíbrio em lote*. In: 14º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo – análise granulométrica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE

SÃO PAULO. *Manual de Gerenciamento de áreas Contaminadas*. São Paulo, 1999.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V. (2009) Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 39(3), 494-506.

FETTER, C. W. (1993) *Applied Hydrogeology*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 598p.

LEITE, A. L. (2001) *Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. Tese (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MUSSO, M. (2008) *Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana*. Tese (Doutorado em Geotecnia), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOUS, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. (1992) *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*. Technical Resource Document, EPA 530/SW-87-006.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W. I; BOOKER, J. R. (2004) *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*, 2nd ed. Spon Press, 587p.

SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. (1991) Diffusion in saturated soil. *Journal of Geotechnical Engineering*, v. 117, n. 3, p. 476-484.