



Núcleo
São Paulo



Avaliação da capacidade de adsorção de chumbo por material inconsolidado transportado a partir de ensaios de equilíbrio em lote

Hugo André Soares de Araújo¹, Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues², Eduardo Anselmo Ferreira da Silva³

¹ Departamento de Geotecnia - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) – USP, e-mail: hugoasa@usp.br.

² Departamento de Geotecnia - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) – USP, e-mail: valguima@usp.br.

³ Departamento de Geociências – Universidade de Aveiro - Portugal, e-mail: eafsilva@ua.pt.

RESUMO

O Vale do Ribeira apresenta problemas de contaminação ambiental produzidos pela disposição inadequada de resíduos de mineração, nos quais se constata a presença de metais potencialmente tóxicos. Em estudos anteriores foram realizadas caracterizações geológicas e geotécnicas com materiais inconsolidados transportados da região, coletados no município de Eldorado Paulista (SP), a fim de verificar se esses materiais inconsolidados eram adequados para serem empregados como barreira selante na disposição desses resíduos. Neste contexto, buscando complementar os estudos previamente realizados com o material inconsolidado transportado, foram feitos ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) para verificar o potencial de adsorção do mesmo, para tanto, foi escolhido o material inconsolidado que apresentou propriedades geológicas e geotécnicas mais adequadas para o emprego que se pretende dar a esse solo. No ensaio foram empregados tempo de agitação de 24 horas com o chumbo (Pb), nas concentrações 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L e na razão solo:solução 1/5. Este ensaio foi realizado na Universidade de Aveiro, o equipamento para determinação das concentrações de chumbo foi o Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC® modelo Avanta Σ. Durante o ensaio foram realizadas medições dos parâmetros físico-químicos (pH e CE) das amostras, para controle das condições do experimento. Para interpretação dos dados obtidos no ensaio *Batch Test* foram geradas isotermas de adsorção a partir dos modelos linear, Freundlich e Langmuir I e II. O solo transportado apresentou, de maneira geral, alta capacidade de adsorção de chumbo (Pb), notadamente em baixas concentrações. Com o aumento das concentrações de chumbo, o adsorvente (material inconsolidado transportado) apresentou menor afinidade pelo metal, indicando saturação dos sítios de ligação em presença de altas concentrações desse elemento. A adsorção do metal pelo material inconsolidado transportado foi melhor representada pelo modelo de Freundlich, com R^2 igual a 0,987. Os parâmetros obtidos pelos modelos também mostraram a alta potencialidade de adsorção do solo para esse metal, sendo o valor de $K_f = 250,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $S_{\text{Máx}} = 1111,11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ determinados, respectivamente, pelo modelo de Freundlich e Langmuir I. O material inconsolidado transportado analisado, de acordo com seu potencial de adsorção e pelas caracterizações geológicas-geotécnicas previamente realizadas, apresenta boas condições para adsorção de chumbo, principalmente nas concentrações de 50 e 100 mg/L. A menor porcentagem de soluto adsorvido pelo solo (A%) foi para a concentração de 250 mg/L.

Palavras-chave: adsorção, chumbo, equilíbrio em lote.

INTRODUÇÃO

A deposição inadequada dos resíduos de mineração causa diversos problemas ambientais, notadamente, a percolação de lixiviados pelas camadas de solo, sendo necessária a contenção dos contaminantes por meio de soluções geotécnicas, como as barreiras selantes, as quais podem ser constituídas pelo próprio solo local que apresente características adequadas para permitir a retenção desses componentes.

Neste contexto, para determinar se um solo é adequado ou não para ser empregado como barreira selante, é necessário a caracterização geotécnica e geoquímica detalhada deste material. Assim, além dos ensaios envolvendo as caracterizações das propriedades físicas do solo, é necessário avaliar a capacidade de adsorção desse material. Para Boscov (2008), o conhecimento sobre o mecanismo de adsorção torna-se importante para o melhoramento do projeto de deposição de resíduos, do diagnóstico de contaminação e do projeto de remediação.

Segundo Freeze e Cherry (1979), a adsorção é o processo pelo qual o soluto adere à superfície dos sólidos, devido às forças de atração existentes no local. Estas forças são ocasionadas pelo desequilíbrio causado nas superfícies, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais, conhecida como, substituição isomórfica. As quebras de ligações nas estruturas da molécula, principalmente nas extremidades, também podem causar o desequilíbrio.

Ensaio de adsorção têm sido realizados em escala de laboratório por diversos pesquisadores para várias aplicações. Com o aumento das preocupações ambientais, assim como a busca pela resolução de questões relacionadas à contaminação por determinadas substâncias, diversos estudos têm por objetivo encontrar e entender a capacidade de adsorção de metais nos solos. Os principais ensaios para este fim são: ensaio de equilíbrio em lote (“batch test”), de coluna ou dispersão e de difusão (Gabas, 2005).

A capacidade de adsorção dos solos, de acordo com Yong (2001), geralmente é determinada em laboratório pelo ensaio de equilíbrio em lote (batch test), que consiste basicamente na agitação do solo em soluções contendo contaminante, com diferentes concentrações e em temperatura constante específica. Quando a solução com solo atinge o equilíbrio químico, ou seja, não há mais retenção pelo material sorvente, as fases são separadas, sendo que a fase líquida segue para análise química para obtenção da concentração final da solução em equilíbrio.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de um material inconsolidado transportado, coletado no Vale do Ribeira, município de Eldorado Paulista (SP), por meio de ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*) empregando soluções do metal chumbo (Pb). Este elemento foi selecionado por ser um dos metais identificados nos estudos de contaminação do solo e sistema fluvial, no Alto e Médio Vale do Ribeira, cuja origem está associada ao lançamento e deposição inadequada de rejeitos de mineração. Esse metal está associado frequentemente ao zinco, sendo os minerais esfalerita e galena os mais encontrados nos rejeitos de mineração (Martyn, 1988).

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de material inconsolidado (solo transportado) utilizada nesta pesquisa foi coletada em outubro de 2011, no município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira), situado nas coordenadas 24° 31' 12'' S e 48° 06' 29'' W. Para esse estudo, optou-se por trabalhar com o material inconsolidado devido ao mesmo, de acordo com os resultados obtidos por Rodriguez (2013), apresentar propriedades físicas e químicas mais adequadas para serem empregados como barreiras selantes.

O material inconsolidado, primeiramente foi submetido a secagem à sombra por quatro dias e depois foi quarteado e homogeneizado, sendo mantido em temperatura ambiente.

O ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*) foi realizado no Laboratório de Geoquímica, do Departamento de Geociências, da Universidade de Aveiro (Aveiro/Portugal) e seguiu metodologia proposta por Roy et al. (1992) e por Zuquette et al. (2008). Baseando-se em experiências de estudos anteriores com os materiais inconsolidados (transportados e residuais) coletados no município de Eldorado Paulista/SP (Rodriguez, 2013; Silva, 2013; Marques, 2014) utilizou-se razão solo/solução de 1:5 e tempo de agitação de 24 horas. Desse modo, a massa de solo utilizada foi de 10 g, e as soluções (volume de 50 mL) apresentaram concentrações de 50, 100,

150, 200 e 250 mg/L do metal chumbo (Pb), preparadas a partir de um sal de nitrato de chumbo da marca VWR®. Os ensaios foram realizados com pH inferior a 6 e temperatura de aproximadamente 25 °C, conforme procedimentos descritos em Zuquette et al. (2008). Foram realizadas medidas de pH e condutividade elétrica (CE) após mistura solo/solução (início do ensaio) e após agitação e filtração (depois de 24 horas).

As concentrações de equilíbrio foram estimadas pela análise das soluções obtidas por filtração no Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC® modelo Avanta Σ, do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Além disso, foram medidas pelo mesmo equipamento, as concentrações iniciais das soluções e também as soluções-mãe.

A interpretação dos dados foi realizada por meio da elaboração das isotermas de adsorção, a partir dos modelos Linear, Freundlich e Langmuir I e II.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para maior controle dos processos físico-químicos que atuam no ensaio, obteve-se valores de pH e CE (condutividade elétrica) das amostras no início e final do ensaio. A partir dos dados de concentrações de chumbo no equilíbrio (Ce) obtidos no ensaio de *batch test*, foi possível calcular as concentrações do metal adsorvidas (ΔC) e a massa adsorvida por unidade de solo (S) para as cinco concentrações (Tabela 1). A Figura 1 apresenta a relação entre as concentrações adsorvidas e as concentrações em equilíbrio.

Tabela 1 – Resultados gerais obtidos no ensaio de equilíbrio.

Ensaio Batch Test - Adsorção de Pb pelo material inconsolidado transportado										
Ct (mg/L)	Massa de solo (g)	pH		CE ($\mu S/cm$)		Co (mg/L)	Ce (mg/L)	ΔC (mg/L)	S ($\mu g/g$)	A (%)
		Inicial	Final	Inicial	Final					
50	10,003	4,0	4,9	72,3	93,5	58,50	1,29	57,21	285,97	97,79
100	10,009	4,2	4,5	133,5	131,0	107,10	9,38	97,73	488,18	91,25
150	10,006	4,3	4,2	193,3	170,0	161,10	21,55	139,55	697,35	86,62
200	10,008	4,4	4,0	257,0	226,0	212,20	36,45	175,75	878,05	82,82
250	10,006	4,5	3,8	313,0	271,0	256,50	54,50	202,00	1009,38	78,75

Ct – concentração teórica; CE - condutividade elétrica; Co – concentração real inicial da solução; Ce – concentração da solução em equilíbrio; S – quantidade adsorvida ($\mu g/g$); ΔC – concentração adsorvida; A% – percentagem de soluto adsorvida pelo solo.

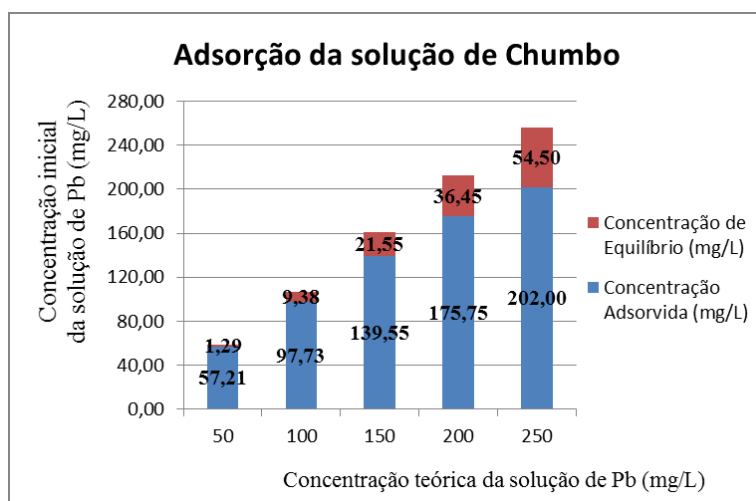


Figura 1 – Gráfico da concentração adsorvida de Pb nas amostras.

Em relação ao pH verifica-se que comparando as concentrações de Pb, ocorre um ligeiro aumento do pH no início, com um aumento da concentração do metal. Após mistura com o solo e filtração das amostras, ocorre

o inverso, ou seja, há uma tendência para uma ligeira diminuição do pH à medida que se aumenta a concentração dos metais na solução (Tabela 1). Além disso, para as menores concentrações (até 150 mg/L) de Pb, o pH final foi superior ao medido no início. Já para as maiores concentrações há diminuição do pH no final, indicando influência do solo nesse parâmetro.

Para a CE verifica-se que, com o aumento das concentrações de Pb, o valor de CE aumenta no início e no final. Apenas para a concentração de 50 mg/L, o valor de CE inicial (72,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) foi menor que o valor final (93,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$), enquanto as outras concentrações tiveram diminuição do valor de CE no final.

De acordo com a relação entre a concentração adsorvida e a concentração inicial (A%), percebeu-se que ocorreu uma diminuição dessa eficiência de adsorção à medida que se aumenta as concentrações. Dos resultados também se observa que a adsorção de Pb é maior nos ensaios em que se utiliza soluções com menores concentrações (o valor máximo de A% foi de 97,79% para concentração teórica de 50 mg/L, indicando alta potencialidade de adsorção enquanto o valor mínimo de A% foi de 78,75% para concentração de 250 mg/L). Além disso, apesar dos valores de S serem maiores nas concentrações de Pb mais altas, verifica-se que esse aumento é menor à medida que se aumenta a concentração do metal (obteve-se uma diferença de 202,21 entre o a concentração de 100 mg/L e 50 mg/L, enquanto a diferença é de 131,33 entre a concentração de 250 mg/L e 200 mg/L). De acordo com os resultados, podemos afirmar que o solo apresenta sinais de saturação em presença das concentrações mais altas de Pb.

A Figura 2 apresenta os gráficos das isotermas de adsorção elaborados a partir dos modelos matemáticos (Isoterma Linear, Freundlich e Langmuir I e II) para interpretação da adsorção do Pb pelo solo transportado.

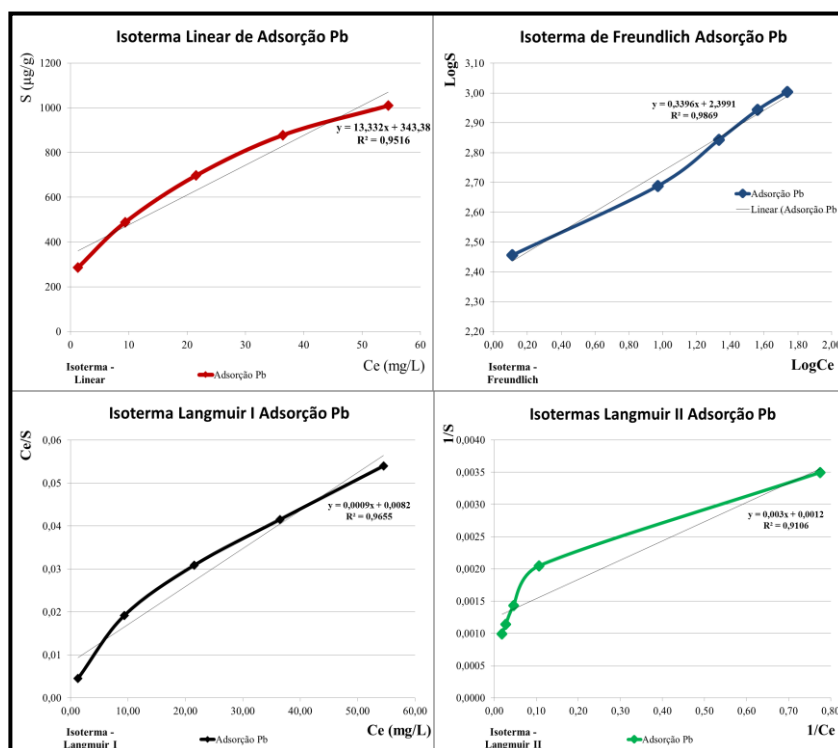


Figura 2 – Isotermas de adsorção do ensaio de equilíbrio em lote.

De maneira geral, os modelos apresentaram uma boa representação dos valores do ensaio de equilíbrio em lote. O modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste ($R^2 = 0,987$) aos dados obtidos experimentalmente. O pior ajuste foi dado pelo modelo de Langmuir II, no qual a linearização forneceu erro quadrático (R^2) de 0,911. Segundo Zuquette et al. (2008), o valor de N menor que 1 obtido pelo modelo de Freundlich indica que a adsorção de Pb por esse solo transportado é desfavorável. Além disso, de acordo com o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) apud (Alleoni e Melo, 2009) o valor de K_f obtido (250,67 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) indica elevada capacidade de adsorção. O valor de $S_{\text{Máx}} = 1111,11$



Núcleo
São Paulo



mg.g⁻¹ obtido pela Linearização I de Langmuir também reforça a alta potencialidade de adsorção do solo transportado.

O material inconsolidado transportado apresentou elevada potencialidade de adsorção de Pb, principalmente para as concentrações teóricas de 50 e 100 mg/L, demonstrando capacidade de retenção para esse metal. Por outro lado, a concentração teórica que apresentou menor adsorção foi a de 250 mg/L, indicando que quanto maior a concentração de Pb em solução maior a probabilidade de saturação do material inconsolidado, e consequentemente menor retenção do mesmo.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão das bolsas referentes a essa pesquisa no país e no exterior (Processos 2014/02708-3 e 2014/24086-4).

À Universidade de Aveiro pelo acolhimento e disponibilização do espaço para realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. (2009) Química e mineralogia de solos. Volume 2 - parte II - aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 685p.
- BOSCOV, M. E. G. (2008). Geotecnia Ambiental. Oficina de Textos. São Paulo. 248p.
- FREEZE, R. A. CHERRY, J. A. (1979). Groundwater. Prentice-Hall. 500 p.
- GABAS, S.G. (2005). Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico por meio de extração sequencial. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 239 p. 205.
- MARQUES, J. P. (2014). Caracterização geológica-geotécnica de solo residual de Eldorado Paulista (SP) para uso como barreira selante. Trabalho de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. 75p.
- MARTYN, K. (1988). Mining and the freshwater environment. Elsevier Science Publishers. England.
- RODRIGUEZ, J. R. (2013). Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e Geoquímica de Solos Argiloso como Barreiras Selantes – Vale do Ribeira. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 122p.
- ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. (1992). Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical resource document. EPA/530-SW-87-006-F, Cincinnati, EUA.
- SILVA, B. M. C. (2013) Estudo da Adsorção de Chumbo (Pb) por Ensaios de Equilíbrio em Lote em Materiais Inconsolidados: Município de Eldorado Paulista (Vale do Ribeira-SP). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 213p.
- YONG, R. N. (2001). Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate and mitigation. Boca Raton. 320p.
- ZUQUETTE, L. V.; SILVA JR. E. M.; GARCIA, A. (2008). Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP). Revista da Escola de Minas, v.1, nº2, p.219-230.