

Solo tratado com cimento para sorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} em barreiras reativas permeáveis

Soil treated with cement for sorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and As^{5+} in permeable reactive barriers

Aline Monteiro dos Santos^{1*} , Izabel Christina d'Almeida Duarte de Azevedo¹ ,
Igor Rodrigues Assis¹ , Rejane Nascentes¹ , Eduardo Souza Cândido¹ 

RESUMO

A contaminação do meio ambiente tem origem principalmente na exploração de recursos naturais e na produção industrial, que geram resíduos que normalmente acabam dispostos nos solos ou nas águas. Uma das soluções encontradas para a remediação de águas subterrâneas contaminadas é o isolamento da região (pluma) com barreiras reativas permeáveis. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção de chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{3+}) e arsênio (As^{5+}) por dois solos, com doses de 1, 2 e 4% de cimento Portland. Ensaios de equilíbrio em lote foram realizados com soluções monoespécie de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e As^{5+} . Com os valores de concentração de equilíbrio do soluto na solução (C_e) e da massa de soluto sorvida por massa de solo (S), obtiveram-se isotermas de sorção, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos após ajuste dos modelos foram submetidos a análise de regressão para avaliar o efeito das doses de cimento. A elevação do pH provocada pela adição de cimento impossibilitou, para a maioria dos elementos em ambos os solos, ajustar os modelos teóricos de Freundlich ou Langmuir por conta da precipitação preponderante dos metais. O sorvente analisado que melhor satisfizes às condições de sorção, tanto para o arsênio quanto para o chumbo, foi o solo arenoso com adição de 2% de cimento. Já para o cádmio, foi o solo argiloso com 1% de cimento. Para o cromo não foi possível estabelecer a melhor dose de cimento em razão da completa precipitação do metal em todas as doses avaliadas.

Palavras-chave: metais pesados; contaminação; solo tratado com cimento.

ABSTRACT

Environment contamination originates mainly from the exploitation of natural resources and industrial production, with the generation of waste generally disposed on the soil or in the water. One of the solutions for the contaminated groundwater remediation is the isolation of the region (plume) with reactive permeable barriers. In this context, this work aimed to evaluate the sorption of lead (Pb^{2+}), cadmium (Cd^{2+}), chromium (Cr^{3+}), and arsenic (As^{5+}) by two soils with doses of 1, 2 and 4% of Portland cement. Batch equilibrium assays were performed with monospecific solutions of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , and As^{5+} . Sorption isotherms were obtained from equilibrium concentration values of solute in solution (C_e) and mass of solute sorbed by soil mass (S), according to the Langmuir and Freundlich models. The data collected after models adjustment were submitted to regression analysis to evaluate the effect of the cement doses. The pH increase caused by the cement addition made it impossible for most elements in both soils to adjust the theoretical models of Freundlich or Langmuir due to the predominant precipitation of metals. The analyzed sorghum that best satisfied the sorption conditions, for both arsenic and lead, was sandy soil with 2% cement addition. As for cadmium, it was the clay soil with 1% cement. For chromium, it was not possible to establish the best cement dose due to the total metal precipitation at all doses evaluated.

Keywords: heavy metals; contamination; soil treated with cement.

INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente, impulsionada principalmente pelo crescimento populacional urbano, tem diversas origens. Entre elas, a constante exploração de recursos naturais e a produção industrial em larga escala. Essas atividades geram grandes volumes de resíduos, na maioria das vezes líquidos, perigosos e dispostos inadequadamente nos solos e nas águas (SONG *et al.*, 2017). Tais resíduos, quando deixados no solo de maneira indevida, podem alcançar as águas subterrâneas,

formando plumas de contaminação, que, se não forem interceptadas e/ou remediadas, podem atingir fontes importantes de água potável (MAJONE *et al.*, 2015).

A presença de metais pesados altamente móveis nas águas superficiais e subterrâneas, nos solos e nos sedimentos representa grave risco à saúde humana e ao meio ambiente, em razão, sobretudo, da alta toxicidade desses elementos. Além de tóxicos, os metais pesados são bioacumuláveis, ou seja, acumulam-se nos organismos ao longo

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

*Autora correspondente: aline-monteiro-santos@hotmail.com

Recebido: 02/08/2017 - Aceito: 05/04/2019 - Reg. ABES: 183498

da cadeia alimentar, podendo causar diversas doenças (CECHINEL *et al.*, 2016; MOGHAL, 2016).

Diversos métodos podem ser utilizados, *in situ* e *ex situ*, para a remediação de áreas contaminadas, normalmente divididos em térmicos, físico-químicos e biológicos. Uma dessas soluções consiste em isolar a região contaminada com barreiras, de forma a interceptar o movimento da pluma contaminante, reduzindo a continuação da sua migração.

O termo barreira pode passar a ideia de que a migração de contaminantes fica impedida. No entanto, as barreiras reativas permeáveis (BRPs) são idealizadas para serem mais permeáveis do que o aquífero em análise, a fim de que as águas subterrâneas possam fluir facilmente pela estrutura sem alterar significativamente a hidrologia. Uma BRP é uma zona de tratamento *in situ*, composta de materiais reativos hidraulicamente permeáveis que interagem quimicamente com os solutos contaminantes presentes nas águas subterrâneas, por mecanismos de sorção, a fim de formar produtos mais estáveis (CHEN *et al.*, 2016).

Estratégias que envolvem o controle de pH podem ser uma forma eficaz de remediação de águas subterrâneas, visto que a mobilidade, a lixiviabilidade e a biodisponibilidade dos metais são dependentes do pH. A solubilidade e, assim, a mobilidade de muitos compostos inorgânicos catiônicos são amplamente reduzidas numa faixa de pH de neutro a ligeiramente alcalino, enquanto podem aumentar em soluções de pH ácido (SONG *et al.*, 2017).

Os carbonatos de cálcio, como calcário e cal, podem ser materiais eficazes para utilização em um sistema de BRP se o objetivo da barreira for o de alterar as condições de pH para reduzir a solubilidade de certos metais (ITRC, 2011), no entanto existem alguns materiais que agem como adsorventes, como minerais de argila, oxi-hidróxidos de Fe e Al e as substâncias orgânicas. Esses materiais possuem grande capacidade de fixar e trocar cátions, por conta do fato de possuírem cargas superficiais negativas (NASCENTES, 2009).

Para a utilização de BRPs para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas, os materiais reativos empregados devem apresentar características como: capacidade de reagir às espécies contaminantes ou degradá-las; permeabilidade suficiente para permitir o fluxo de água por meio deles; baixa necessidade de manutenção, ou seja, de forma passiva; e baixo custo, já que grande quantidade de material é utilizada (POURCQ *et al.*, 2015).

Solos tropicais compactados têm sido amplamente utilizados em barreiras de proteção ambiental, aliados ou não a geomembranas. No Brasil, o uso dessas geomembranas ainda é limitado, uma vez que o custo do material é elevado e há a necessidade de mão de obra especializada. Com isso, o desenvolvimento de barreiras de solo misturado a outros materiais apresenta-se como uma alternativa interessante aos materiais sintéticos (NASCENTES, 2009). Dessa forma, é fundamental o estudo de novos materiais que atuem aumentando a capacidade de retenção e reduzindo a mobilidade dos metais, além de controlar a

permeabilidade do solo. Um dos materiais utilizados para esse fim é o cimento Portland, misturado ao solo.

Nesse contexto, o presente trabalho objetivou avaliar a capacidade de retenção de chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), cromo (Cr^{3+}) e arsênio (As^{5+}) e a permeabilidade de dois solos, um com granulometria argilosa e outro arenosa, com doses crescentes de cimento Portland.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos utilizados neste estudo foram um latossolo vermelho-amarelo — representativo do manto superior maduro, com 65% de argila, coletado no horizonte C de um talude de corte (superfície inclinada resultante de corte com máquina) no município de Viçosa (MG), latitude $20^{\circ}45'36''S$ e longitude $42^{\circ}52'28''W$, denominado solo argiloso — e um solo residual de gnaiss jovem (rocha metamórfica pouco intemperizada) — com 3,5% de argila e coloração acinzentada, coletado também no horizonte C de um talude de corte no município de Viçosa, latitude $20^{\circ}45'57''S$ e longitude $42^{\circ}51'33''W$, denominado solo arenoso.

O cimento utilizado foi o Portland de alta resistência inicial (Holcim), por ser considerado o mais reativo, nas doses de 1, 2 e 4% em relação à massa de solo seco.

Caracterização geotécnica e análises químicas e mineralógicas de solos e misturas de solo

Para a caracterização geotécnica dos solos e das misturas de solo tratados com cimento, foram realizados os ensaios de granulometria (ABNT, 1984d), limites de Atterberg (limite de liquidez e de plasticidade) (ABNT, 1984a; 1984c), peso específico dos sólidos (ABNT, 1984b), compactação (Energia Proctor Normal) (ABNT, 1986a; 1986b), compactação solo-cimento (ABNT, 1992) e permeabilidade (ABNT, 2000).

As análises químicas consistiram na determinação de pH em água e em KCl, de teores disponíveis de P, K, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Mn, extraídos com Mehlich I, de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} trocáveis e de acidez potencial (H+Al) (EMBRAPA, 2011). Com esses resultados, foram calculadas a capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva e a CTC a pH 7,0. Determinaram-se também os teores de matéria orgânica (MO) por oxidação úmida, pelo método Walkley-Black (EMBRAPA, 2011).

Para as análises mineralógicas, as amostras, em pó e afixadas em uma placa escavada, foram submetidas a difractometria de raios X em um difractômetro multifuncional PW 3040/60, com tubo de cobalto ($CoK\alpha$) de 60 kV. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 70° , passo de varredura $0,001^{\circ} s^{-1}$ a 40 kV e 40 mA.

Soluções contaminantes

Foram preparadas soluções monoespécie de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{3+} na forma de nitrato e de As^{5+} na forma de arsenato de sódio. As concentrações das soluções foram definidas com base nos resultados das análises

químicas dos solos e das misturas de solo tratado com cimento e com o auxílio do *software* Visual MINTEQ, que possibilitou estimar a precipitação dos elementos. Admitiu-se que, para concentrações menores ou iguais a 100 mg L^{-1} e pH inicial de 3,0, não ocorreria precipitação de nenhum dos metais na solução inicial. Assim, foram utilizadas as concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L^{-1} para todos os elementos, mantendo-se o pH em $3 \pm 0,5$ com o auxílio de soluções de hidróxido de sódio e ácido nítrico bidestilado. Os teores de metais nas soluções iniciais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Ensaio de equilíbrio em lote

O procedimento seguido nos ensaios de equilíbrio em lote teve por base as recomendações da American Society for Testing and Materials D4646/2008 (ASTM, 2008). A preparação das amostras de solos e misturas ocorreu na seguinte sequência:

- secagem ao ar;
- destorroamento;
- homogeneização;
- peneiramento na peneira nº 10 (2 mm de abertura).

A massa de solo utilizada foi corrigida em função da umidade higroscópica das amostras e da massa de cimento.

Foram realizados oito grupos de ensaios:

- solo argiloso;
- solo argiloso com 1% de cimento;
- solo argiloso com 2% de cimento;
- solo argiloso com 4% de cimento;
- solo arenoso;
- solo arenoso com 1% de cimento;
- solo arenoso com 2% de cimento;
- solo arenoso com 4% de cimento.

Para a realização do ensaio foram pesadas amostras de 1 g de solo e adicionados 20 mL de solução em tubos de centrífuga de 50 mL. Os tubos foram colocados para agitar em mesa agitadora orbital, a 100 oscilações/min, por um período de 24 h. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a $3.500 \times g$, por 15 minutos, para separação das fases. Após a filtragem em papel-filtro rápido, foi medido o pH do sobrenadante de cada amostra, que foi imediatamente acondicionado em frasco com tampa e armazenado em geladeira para posterior leitura dos metais por espectrofotometria de absorção atômica. Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada concentração de solução, em ambiente com temperatura média de 20°C .

Com os pares de dados obtidos dos ensaios — concentração de equilíbrio do soluto na solução (C_e) e massa de soluto sorvida por massa de solo (S) —, foram traçadas as isotermas de sorção, segundo

o modelo de Langmuir. Os parâmetros das isotermas foram estimados utilizando o *software* R.

Análises estatísticas

Os dados obtidos após ajuste dos modelos de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2) foram submetidos a análise de variância, sendo a comparação entre os solos avaliada por meio do teste F e o efeito das doses de cimento avaliada por meio da análise de regressão. Todas as análises foram realizadas com o *software* R (R CORE TEAM, 2017).

$$x/m = K_L \cdot C \cdot b_L / (1 + K_L \cdot C) \quad (1)$$

Em que:

x/m = a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente;

K_L = a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente;

C = a concentração de equilíbrio do soluto;

b_L = a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular completa.

$$x/m = K_F \cdot C^{b_F} \quad (2)$$

Em que:

K_F e b_F = constantes empíricas.

Os outros termos são os mesmos da Equação 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização geotécnica, química e mineralógica

Os índices de atividade mostraram-se inferiores a 0,75 para o solo argiloso e suas misturas (Tabela 1), enquanto para o solo arenoso e suas misturas esses valores ficaram acima de 1,25 (Tabela 2). Esses resultados demonstram a baixa atividade da fração argila no primeiro caso e a alta atividade no segundo (PINTO, 2006).

O coeficiente de permeabilidade variou com o acréscimo de cimento aos solos (Tabelas 1 e 2). Para o solo argiloso, a adição de cimento aumentou em uma ordem de grandeza o coeficiente de permeabilidade, entretanto a adição dos mesmos percentuais de cimento ao solo arenoso provocou redução de uma ordem de grandeza no coeficiente de permeabilidade, fato atribuído ao possível preenchimento dos vazios existentes entre os grãos de areia pelo cimento, o que diminui a percolação de água. O aumento do coeficiente de permeabilidade do solo argiloso com a adição de cimento está associado à cimentação e/ou floculação das partículas finas do solo (MACHADO *et al.*, 2017).

Os solos avaliados não apresentaram variação expressiva no peso específico seco máximo e na umidade ótima em função da adição de

cimento (Figura 1). O solo argiloso e suas misturas apresentaram pesos específicos secos máximos menores e umidades ótimas maiores do que o solo arenoso e suas misturas, fato já esperado tendo em vista a granulometria desses solos (Tabelas 1 e 2).

O mineral predominante foi a caulinita na fração argila de ambos os solos e suas respectivas misturas. Além da caulinita, a haloisita também apareceu com grande intensidade na composição mineralógica do solo arenoso e suas misturas.

Os resultados de pH em água mostram a natureza levemente ácida dos solos e altamente alcalina das misturas de solos com cimento, assim como o aumento expressivo de Ca^{2+} com o aumento da porcentagem de cimento. Os solos e as misturas apresentaram baixos valores de CTC efetiva e total (Tabela 3). A baixa CTC do solo argiloso e suas

misturas pode ser atribuída à baixa atividade da fração argila, enquanto para o solo arenoso e suas misturas, apesar da alta atividade, a baixa CTC pode ser explicada pela baixa porcentagem da fração argila presente nesse solo.

Ensaio de equilíbrio em lote

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o arsênio estão apresentadas na Figura 2, e os valores de adsorção máxima (S_m) e os coeficientes de determinação de cada curva são apresentados na Tabela 4.

Observando-se as curvas de regressão linear, quadrática e raiz quadrada, utilizadas para comparar as variações de adsorção máxima (b_L) de arsênio em função das doses crescentes de cimento no solo argiloso

Tabela 1 - Caracterização geotécnica do solo argiloso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

| Amostra | Argiloso | Argiloso 1% | Argiloso 2% | Argiloso 4% |
|---|----------|-------------|-------------|-------------|
| $\varnothing > 2,0$ mm (%) | - | - | - | - |
| $0,06 < \varnothing \leq 2,0$ mm (%) | 26,0 | 27,5 | 30,0 | 60,0 |
| $0,002 < \varnothing \leq 0,06$ mm (%) | 9,0 | 12,5 | 20,5 | 17,0 |
| $\varnothing \leq 0,002$ mm (%) | 65,0 | 60,0 | 49,5 | 23,0 |
| LL (%) | 77 | 54 | 50 | 47 |
| LP (%) | 35 | 30 | 33 | 31 |
| IP (%) | 42 | 24 | 17 | 16 |
| Atividade | 0,65 | 0,4 | 0,34 | 0,70 |
| g_s (kN m^{-3}) | 27,32 | 27,72 | 27,74 | 28,56 |
| $g_{dm\acute{a}x}$ (kN m^{-3}) | 14,84 | 15,18 | 15,02 | 14,91 |
| $W_{\acute{o}timo}$ (%) | 28,0 | 28,0 | 27,5 | 28,0 |
| K_{20} (m s^{-1}) | 4,1E-07 | 2,7E-06 | 1,6E-06 | 1,1E-06 |

\varnothing : diâmetro dos agregados; LL: limite de liquidez; LP: limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade; g_s : peso específico dos sólidos; $g_{dm\acute{a}x}$: peso específico máximo do solo seco; $W_{\acute{o}timo}$: teor de umidade ótimo; K_{20} : coeficiente de permeabilidade a 20°C.

Tabela 2 - Caracterização geotécnica do solo arenoso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

| Amostra | Arenoso | Arenoso 1% | Arenoso 2% | Arenoso 4% |
|---|---------|------------|------------|------------|
| $\varnothing > 2,0$ mm (%) | - | - | - | - |
| $0,06 < \varnothing \leq 2,0$ mm (%) | 68,0 | 65,0 | 65,5 | 83,0 |
| $0,002 < \varnothing \leq 0,06$ mm (%) | 28,5 | 29,0 | 30,0 | 14,0 |
| $\varnothing \leq 0,002$ mm (%) | 3,5 | 6,0 | 4,5 | 3,0 |
| LL (%) | 27 | 24 | 24 | 26 |
| LP (%) | 18 | 13 | 14 | 17 |
| IP (%) | 9 | 11 | 10 | 9 |
| Atividade | 2,58 | 1,83 | 2,22 | 3,0 |
| g_s (kN m^{-3}) | 26,19 | 26,19 | 26,37 | 26,38 |
| $g_{dm\acute{a}x}$ (kN m^{-3}) | 17,35 | 17,53 | 17,54 | 17,46 |
| $W_{\acute{o}timo}$ (%) | 14,9 | 15,8 | 15,2 | 15,6 |
| K_{20} (m s^{-1}) | 4,6E-05 | 6,6E-06 | 1,8E-06 | 5,2E-06 |

\varnothing : diâmetro dos agregados; LL: limite de liquidez; LP: limite de plasticidade; IP: índice de plasticidade; g_s : peso específico dos sólidos; $g_{dm\acute{a}x}$: peso específico máximo do solo seco; $W_{\acute{o}timo}$: teor de umidade ótimo; K_{20} : coeficiente de permeabilidade a 20°C.

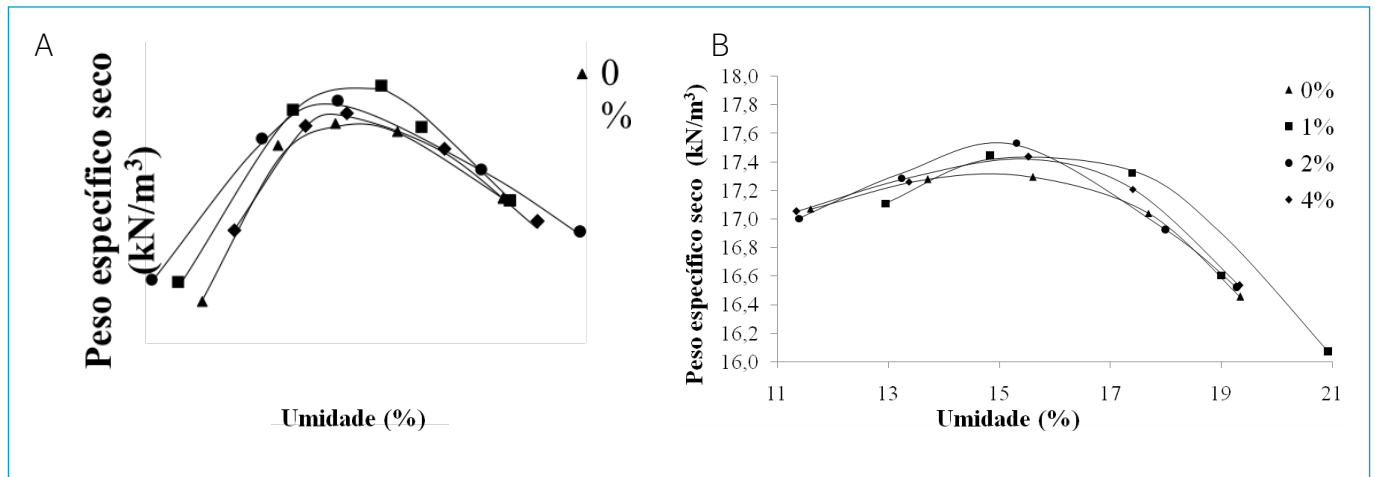


Figura 1 - (A) Curvas de compactação do solo argiloso e misturas com 1, 2 e 4% de cimento e (B) curvas de compactação do solo arenoso e misturas com 1, 2 e 4% de cimento.

Tabela 3 - Resultados das análises químicas dos solos e suas misturas.

| Parâmetro | Argiloso | | | | Arenoso | | | |
|--|----------|------|-------|-------|---------|-------|------|-------|
| | 0 | 1% | 2% | 4% | 0 | 1% | 2% | 4% |
| pH H ₂ O | 4,92 | 7,1 | 8,55 | 8,19 | 4,94 | 8,53 | 9,03 | 9,18 |
| pH KCl | 4,5 | 8,29 | 8,6 | 8,79 | 4,18 | 8,59 | 8,83 | 8,87 |
| P (mg dm ⁻³) | 0,6 | 3,9 | 8,7 | 6,3 | 0,7 | 9,8 | 16,9 | 10,1 |
| K (mg dm ⁻³) | 6 | 65 | 115 | 188 | 59 | 136 | 185 | 219 |
| Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) | 0,14 | 5,74 | 7,36 | 10,85 | 0,08 | 4,75 | 7,73 | 10,22 |
| Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) | 0,01 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,43 | 0,12 | 0,09 | 0,06 |
| Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,86 | 0 | 0 | 0 |
| H+Al (cmol _c dm ⁻³) | 0,6 | 0 | 0,2 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 |
| CTC _e (cmol _c dm ⁻³) | 0,17 | 5,91 | 7,66 | 11,34 | 1,52 | 5,22 | 8,29 | 10,84 |
| CTC _T (cmol _c dm ⁻³) | 0,77 | 5,91 | 7,86 | 11,34 | 2,56 | 5,22 | 8,29 | 10,84 |
| MO (dag kg ⁻¹) | 0,13 | 1,03 | 0,65 | 0,52 | 0,13 | 0,52 | 0,26 | 0,39 |
| Cu (mg dm ⁻³) | 0,31 | 0,79 | 0,88 | 0,82 | 0,25 | 0,68 | 1 | 0,81 |
| Mn (mg dm ⁻³) | 0,8 | 6,9 | 10 | 10,2 | 1,5 | 8 | 13,5 | 9,4 |
| Fe (mg dm ⁻³) | 21,4 | 98,7 | 136,5 | 110,6 | 3,2 | 131,7 | 294 | 189,9 |
| Zn (mg dm ⁻³) | 0,36 | 2,36 | 3,29 | 2,9 | 0,83 | 3,15 | 4,66 | 3,83 |
| Cr (mg dm ⁻³) | 0,21 | 0,59 | 1,02 | 1,39 | 0,19 | 0,64 | 1,32 | 1,83 |
| Ni (mg dm ⁻³) | 0,39 | 1,62 | 2,2 | 2,37 | 0,48 | 1,79 | 2,28 | 2,86 |
| Cd (mg dm ⁻³) | 0,11 | 0,53 | 0,65 | 0,71 | 0,16 | 0,51 | 0,59 | 0,77 |
| Pb (mg dm ⁻³) | 0,59 | 1,82 | 1,74 | 1,26 | 0 | 1,79 | 1,82 | 1,29 |

CTC_e: capacidade de troca catiônica efetiva; CTC_T: capacidade de troca catiônica a pH 7,0; MO: matéria orgânica.

e arenoso (Figura 3), bem como os valores dos coeficientes de determinação (Tabela 5), o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo raiz quadrada para ambos os solos, sendo os coeficientes de determinação, respectivamente, 97,82 e 99,00%.

De acordo com o comportamento da curva de regressão raiz quadrada tanto para o solo argiloso quanto para o solo arenoso e suas

misturas, para que haja acréscimo de adsorção máxima, o cimento deve ser acrescentado em quantidades superiores a 2%.

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o chumbo estão apresentadas na Figura 4. Os valores de adsorção máxima (b_L), assim como os coeficientes de determinação de cada curva, são apresentados na Tabela 6.

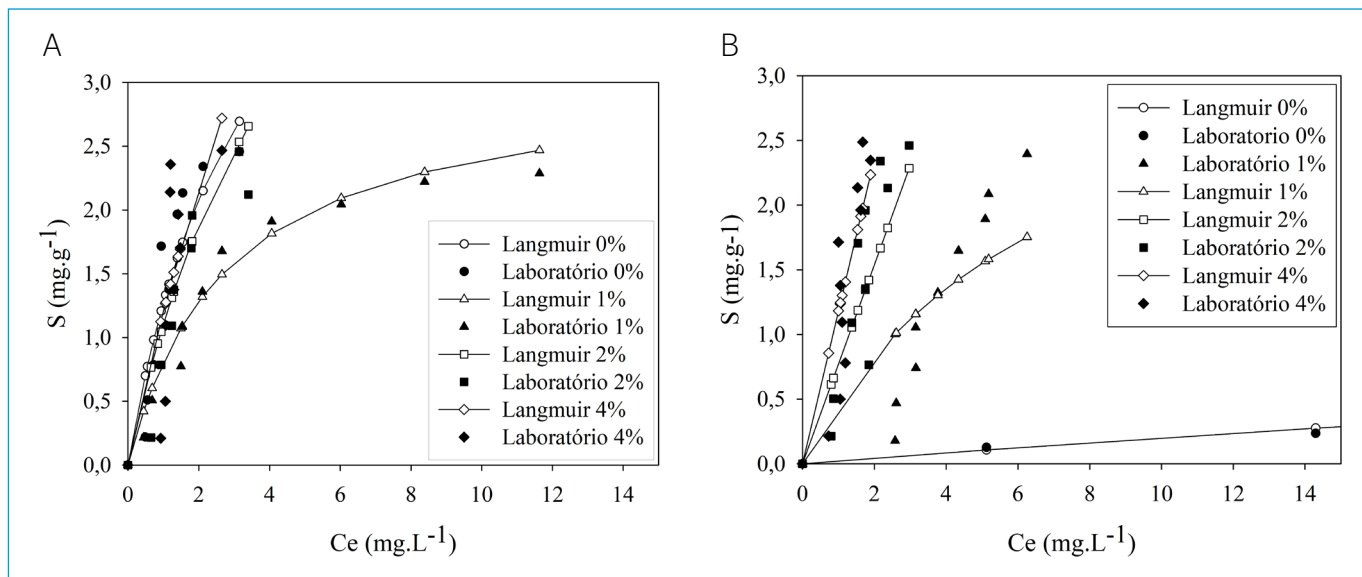


Figura 2 - Isotermas de adsorção de arsênio pelo (A) solo argiloso e suas misturas e pelo (B) solo arenoso e suas misturas.

Tabela 4 - Adsorção máxima (b_L) de arsênio ($mg\ g^{-1}$) nos solos argiloso, arenoso e suas misturas.

| Amostra | 0% | | 1% | | 2% | | 4% | |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-----------|-------|
| | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 |
| Argiloso | 5,653 | 0,787 | 3,059 | 0,833 | 6,419 | 0,872 | 11,490 | 0,423 |
| Arenoso | 2,229 | 0,872 | 3,694 | 0,423 | 2525,169 | 0,959 | 14241,512 | 0,595 |

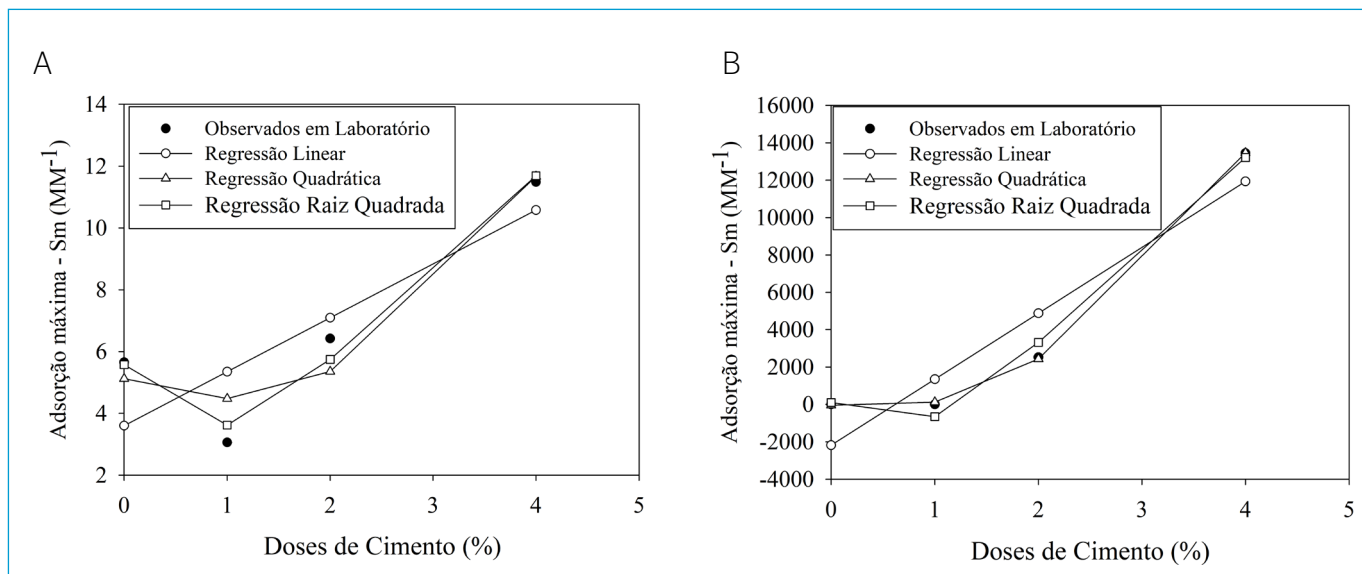


Figura 3 - Curvas de regressão da adsorção máxima de arsênio para (A) solo argiloso e suas misturas e (B) para solo arenoso e suas misturas.

A adsorção máxima (b_L) de chumbo em função das doses de cimento (Figura 5) melhor se ajustou ao modelo quadrático para o solo argiloso

e ao modelo raiz quadrático para o solo arenoso, e os coeficientes de determinação foram, respectivamente, 96,07 e 87,05% (Tabela 7).

Tabela 5 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de arsênio nos solos argiloso, arenoso e misturas.

| Solo | Equação | B_0 | B_1 | B_2 | R^2 (%) |
|----------|-------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| Argiloso | $y = B_0 + B_1x$ | 3,60 | 1,75 | - | 71,32 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2X^2$ | 5,12 | -1,40 | 0,76 | 90,74 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$ | 5,57 | 5,01 | -6,96 | 97,82 |
| Arenoso | $y = B_0 + B_1x$ | -2181,10 | 3.528,61 | - | 88,34 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2X^2$ | 43,68 | -898,91 | 1.068,71 | 99,98 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$ | 98,34 | 7.308,12 | 8.059,04 | 99,09 |

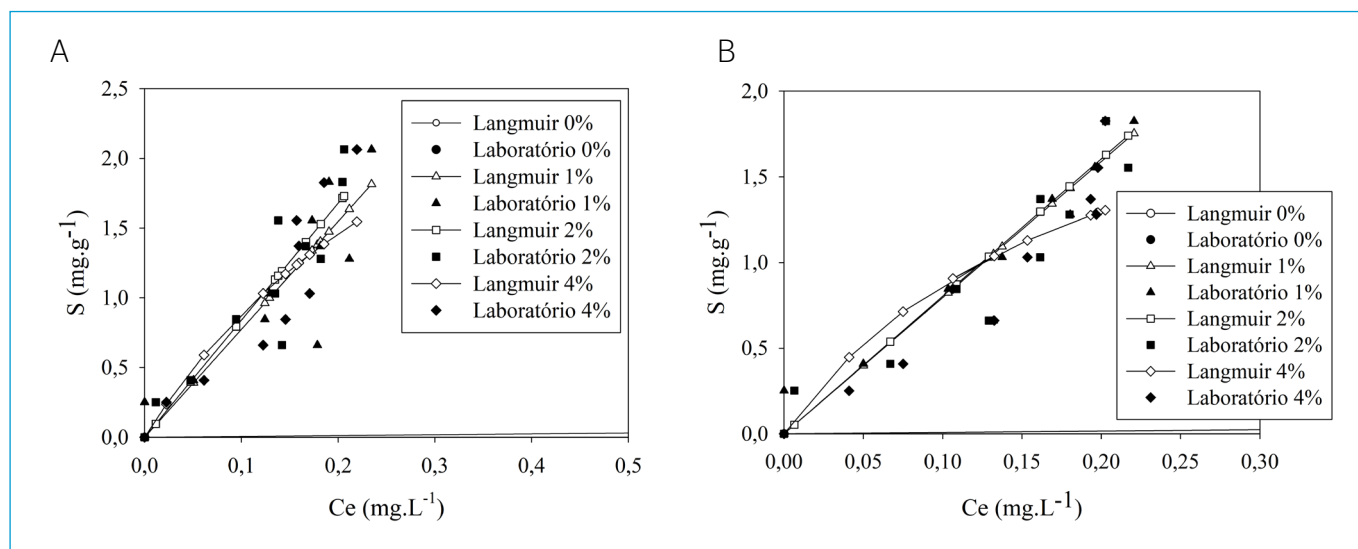


Figura 4 - Sorção de chumbo pelo (A) solo argiloso e suas misturas e pelo (B) solo arenoso e suas misturas.

Tabela 6 - Adsorção máxima (b_L) de chumbo ($mg\ g^{-1}$) nos solos argiloso, arenoso e suas misturas.

| Amostra | 0% | | 1% | | 2% | | 4% | |
|----------|-------|-------|------------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 |
| Argiloso | 0,484 | 0,358 | 2.344,75 | 0,730 | 4.398,476 | 0,788 | 4,737 | 0,629 |
| Arenoso | 0,565 | 0,571 | 16.343,470 | 0,894 | 7.085,587 | 0,794 | 2,551 | 0,791 |

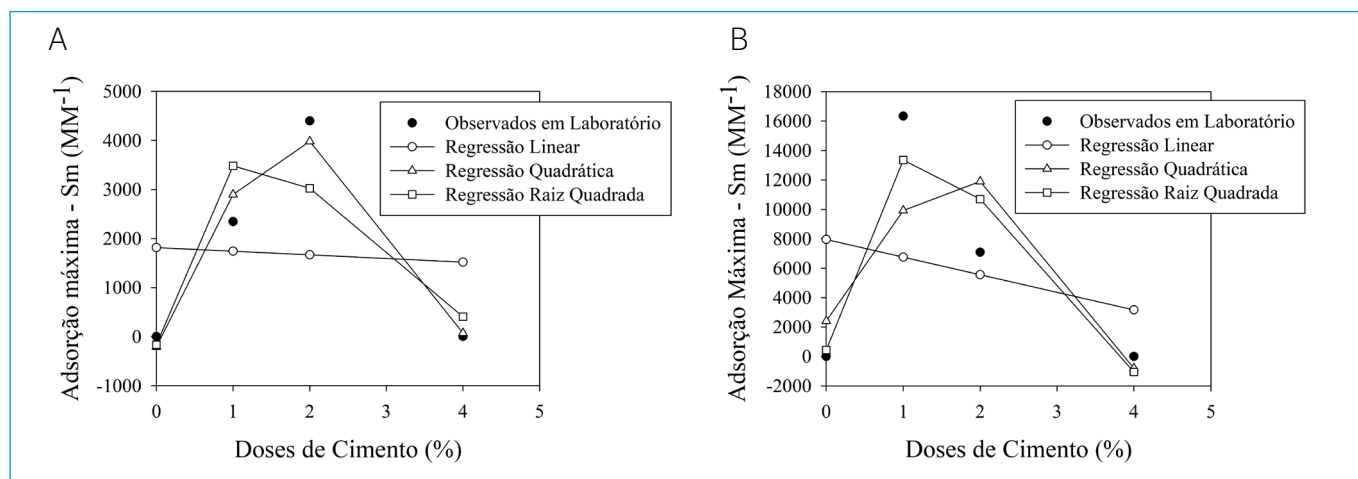


Figura 5 - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para (A) solo argiloso e suas misturas e para (B) o solo arenoso e suas misturas.

Para o solo argiloso houve acréscimo na adsorção máxima até a dose de 2%, reduzindo até a dose de 4%.

Para o solo arenoso, o acréscimo na adsorção máxima ocorreu apenas para a dose de 1% de cimento, decrescendo a partir desse ponto.

As curvas ajustadas pelo modelo de Langmuir para o cádmio são mostradas na Figura 6, enquanto os valores de adsorção máxima

(b_L) e os coeficientes de determinação de cada curva são apresentados na Tabela 8.

A adsorção máxima (b_L) de cádmio em função das doses de cimento foi mais bem ajustado pelo modelo raiz quadrático, para ambos os solos (Figura 7). Os valores dos coeficientes de determinação foram 84,72 e 98,37% (Tabela 9) para os solos argiloso e arenoso,

Tabela 7 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de chumbo nos solos argiloso, arenoso e misturas.

| Solo | equação | B_0 | B_1 | B_2 | R^2 (%) |
|----------|-------------------------------|----------|------------|-----------|-----------|
| Argiloso | $y = B_0 + B_1x$ | 1.816,94 | -74,19 | - | 0,36 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^2$ | -207,59 | 4.119,49 | 1.012,27 | 96,07 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$ | -166,18 | -3.362,38 | 7.011,40 | 74,94 |
| Arenoso | $y = B_0 + B_1x$ | 7.954,33 | -1.197,88 | - | 6,97 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^2$ | 2.406,97 | 10.293,07 | 2.773,68 | 60,69 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$ | 438,81 | -13.659,30 | 26.571,38 | 87,05 |

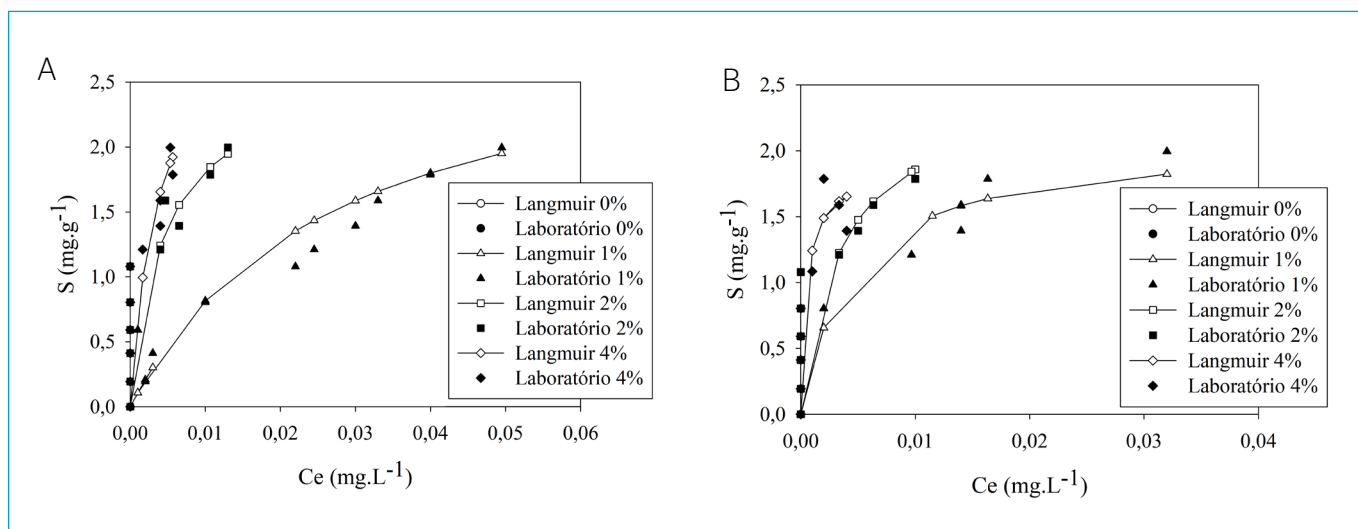


Figura 6 - Sorção de cádmio pelo (A) solo argiloso e suas misturas e pelo (B) solo arenoso e suas misturas.

Tabela 8 - Adsorção máxima (b_L) de cádmio ($mg\ g^{-1}$) nos solos argiloso, arenoso e suas misturas.

| Amostra | 0% | | 1% | | 2% | | 4% | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 |
| Argiloso | 0,155 | 0,553 | 3,543 | 0,893 | 2,403 | 0,249 | 2,730 | 0,251 |
| Arenoso | 0,460 | 0,859 | 2,067 | 0,713 | 2,510 | 0,248 | 2,010 | 0,507 |

Tabela 9 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de cádmio nos solos argiloso, arenoso e misturas.

| Solo | equação | B_0 | B_1 | B_2 | R^2 (%) |
|----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-----------|
| Argiloso | $y = B_0 + B_1x$ | 1,44 | 0,44 | - | 26,37 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^2$ | 0,59 | 2,20 | -0,42 | 62,24 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$ | 0,24 | -1,56 | 4,25 | 84,72 |
| Arenoso | $y = B_0 + B_1x$ | 1,20 | 0,32 | - | 37,06 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^2$ | 0,52 | 1,74 | -0,34 | 98,33 |
| | $y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$ | 0,44 | -0,94 | 2,69 | 98,37 |

respectivamente. De acordo com o ajuste obtido para o solo argiloso, observa-se que há acréscimo na adsorção máxima para a dose de 1% de cimento, enquanto para doses de 2 e 4% a adsorção máxima decresceu. Nesse caso, só é vantajoso acrescentar cimento em doses de até 1% de cimento.

Já para o solo arenoso, a adsorção máxima aumenta até a dose de 2% de cimento, ocorrendo decréscimo quando adicionado 4%.

Com base nas curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o cromo (Figura 8) e nos valores de adsorção máxima (b_L) determinados por meio dessas curvas, assim como nos coeficientes de determinação de cada curva (Tabela 10), verificou-se que só houve ajuste aos resultados experimentais para os solos sem adição de cimento. Esse fato é atribuído à expressiva precipitação do cromo, provocada, sobretudo, pelo aumento de pH das soluções de equilíbrio quando era adicionado cimento.

A ausência de ajuste teórico do modelo de Langmuir para as misturas de ambos os solos com as doses de cimento não permitiu uma comparação estatística entre elas.

Realizadas as análises de regressão, foi possível identificar a dose de cimento que possibilitava a maior adsorção máxima para cada tipo de solo. Desse modo, foi possível estabelecer qual solo apresentava maior poder de adsorção em relação a cada metal analisado, comparando-se a dose ideal de cada um.

Na adsorção de arsênio, uma comparação entre os valores de adsorção máxima, na dose ideal de 2% de cimento, mostrou maior capacidade de adsorção do solo arenoso ($2.525,169 \text{ mg g}^{-1}$) em relação ao solo argiloso ($6,419 \text{ mg g}^{-1}$).

Para o chumbo, foi necessário comparar a dose ideal de 2% de cimento no solo argiloso com a de 1% no solo arenoso. O solo arenoso, com maior capacidade de adsorção do que o argiloso, apresentou capacidade de adsorção máxima de $7.085,59 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto para o argiloso essa capacidade foi de $4.398,476 \text{ mg g}^{-1}$.

Para o cádmio, as doses ideais de cimento foram de 1% para o solo argiloso e 2% para o arenoso, este último com capacidade de adsorção

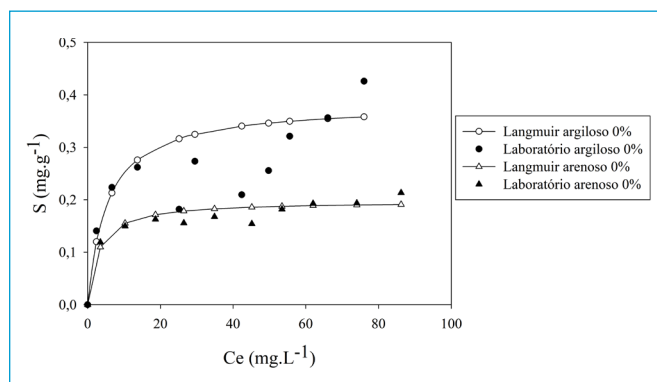


Figura 8 - Sorção de cromo pelo solo argiloso e arenoso.

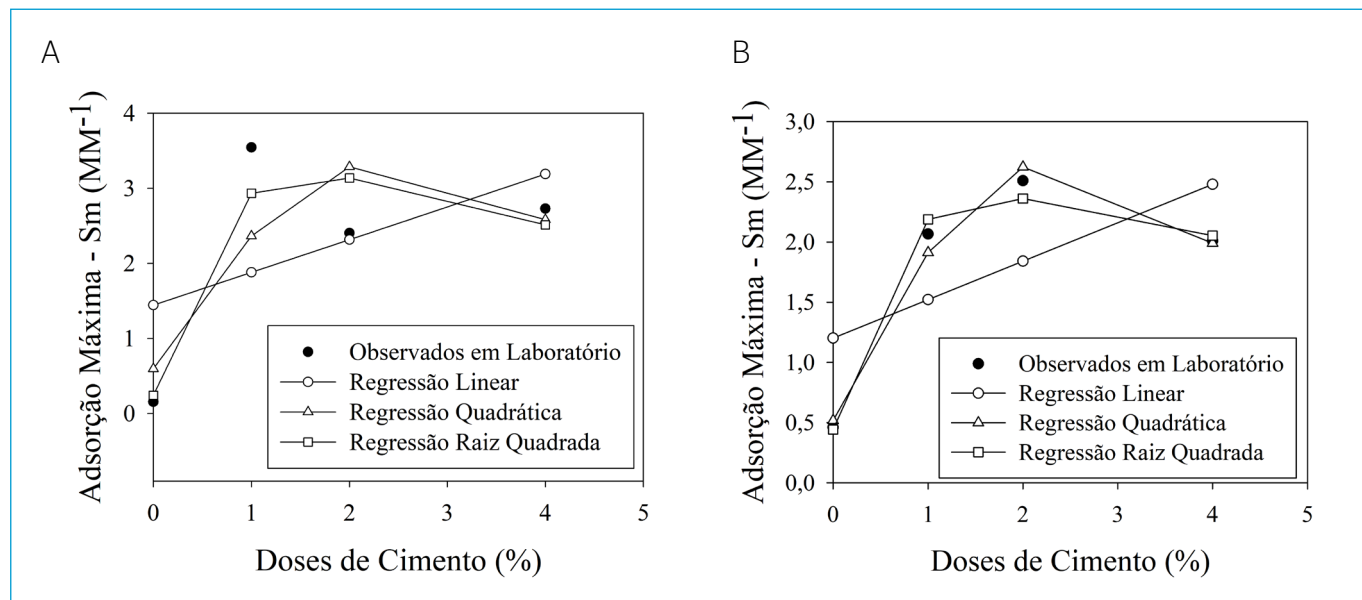


Figura 7 - Curvas de regressão da adsorção máxima de cádmio para (A) solo argiloso e suas misturas e para (B) solo arenoso e suas misturas.

Tabela 10 - Adsorção máxima (b_L) de cromo (mg g^{-1}) nos solos argiloso, arenoso e suas misturas.

| Amostra | 0% | | 1% | | 2% | | 4% | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 | b_L | R^2 |
| Argiloso | 0,383 | 0,825 | - | - | - | - | - | - |
| Arenoso | 0,197 | 0,822 | - | - | - | - | - | - |

máxima de 2,51 mg g⁻¹, menor do que o valor de 3,543 mg g⁻¹ determinado para o solo argiloso.

Apesar de não ter sido possível realizar análises de regressão para o cromo, por conta da ausência de ajustes teóricos para o modelo de Langmuir, foi possível comparar um solo com o outro sem adição de cimento. O solo argiloso apresentou maior capacidade de adsorção máxima do que o arenoso, com valores de 0,383 e 0,197 mg g⁻¹, nessa ordem.

Inicialmente, esperava-se que o solo argiloso e suas misturas apresentassem maior capacidade de sorção do que o arenoso, tendo em vista o percentual elevado de argila presente em sua composição granulométrica. Entretanto, em razão da predominância do mineral caulinita, que caracteriza a baixa atividade da fração argila, isso não ocorreu. Com isso, apesar de o solo arenoso possuir uma porcentagem menor de argila, esta é de alta atividade e exibe CTC próxima à do solo argiloso.

O fato de o cimento ser composto predominantemente de carbonatos explica o aumento expressivo do pH e da concentração de Ca²⁺ nas misturas, quando comparado aos dos solos sem adição de cimento. No caso das misturas, os valores de pH ficaram na faixa de precipitação dos metais analisados (Tabelas 3 e 4).

A sorção de íons metálicos é amplamente reduzida em faixas extremamente ácidas, pH abaixo de 2, sobretudo pela grande quantidade de íons H⁺ dissociada na solução do solo, competindo pelos sítios de troca. Aumentando-se ligeiramente o pH da solução, íons trocáveis do solo, como Ca²⁺, Na⁺ e Mg²⁺, são substituídos pelos cátions presentes na solução aquosa, como Pb²⁺, Cu²⁺, entre outros. Com valores de pH próximo ao neutro, é possível que ocorram grandes precipitações, tornando os níveis na solução praticamente indetectáveis (ALLOWAY, 2013; MELICHOVÁ; HROMADA, 2013)

A simulação das condições de laboratório no equilíbrio por meio do *software* Visual MINTEQ indicou não haver precipitação nas amostras que continham apenas solo e solução. No caso das amostras incluindo cimento, o programa estimou grande quantidade de metais

precipitados na forma de vários tipos de minerais, como Ca₃(AsO₄)₂ e Mn₃(AsO₄)₂ quando em solução de As⁵⁺; Pb₅(PO₄)(OH), PbO, Pb(OH)₂, Pb₃(PO₄)₂, PbO:0,3H₂O, Pb₂Cu(PO₄)(OH) e Pb₂O(OH)₂ em soluções de Pb²⁺; Cd(OH)₂ e Cd₃(PO₄)₂ em solução de cádmio; e Cr(OH)₃, Cr₂O₃, FeCr₂O₄ e MgCr₂O₄ em solução de cromo.

A precipitação expressiva dos metais explica o ajuste insatisfatório de algumas das curvas teóricas do modelo de Langmuir, bem como a ausência de ajuste para as doses de cimento de 1, 2 e 4% no caso do cromo. O modelo de Freundlich mostrou-se inadequado em todas as situações analisadas.

CONCLUSÃO

As misturas dos dois solos estudados com cimento demonstram grande capacidade de retenção de chumbo (Pb²⁺), cádmio (Cd²⁺), cromo (Cr³⁺) e arsênio (As⁵⁺), tendo em vista que a adição de cimento aos solos implica a elevação do pH do meio, em razão, sobretudo, da presença significativa de carbonatos em sua composição química.

A elevação do pH provocada pela adição de cimento fez com que não fosse possível, na maioria das vezes, ajustar os modelos teóricos de Freundlich ou Langmuir aos resultados experimentais, fato atribuído à precipitação preponderante dos metais, confirmada pelas análises realizadas por meio do *software* Visual MINTEQ.

O sorvente analisado que melhor satisfaz às condições de sorção, tanto para o arsênio quanto para o chumbo, foi o solo arenoso com adição de 2% de cimento; e, para o cádmio, foi o solo argiloso com 1% de cimento. Para o cromo não foi possível estabelecer a melhor dose de cimento por conta da completa precipitação do metal em todas as doses analisadas. Para esse elemento, o sorvente com melhor sorção foi o solo argiloso, considerados ambos os solos sem a adição de cimento. Não foi verificada diferença significativa entre a permeabilidade final para os dois solos.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. (2013) *Heavy metal in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Environmental Pollution 22. Londres: Blackie Academic & Professional.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). (2008) *D4646-03: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*. Pensilvânia: ASTM.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984a) *NBR 6459: Determinação do Limite de Liqueidez*. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984b) *NBR 6508: Grãos de solo que passam na peneira de 4,8 mm: Determinação da massa específica*. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984c) *NBR 7180: Determinação do Limite de Plasticidade*. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1984d) *NBR 7181: Solo - Análise Granulométrica - Procedimento*. Rio de Janeiro: ABNT.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1986a) *NBR 6457*: Amostras de solo: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1986b) *NBR 7182*: Solo - Ensaio de Compactação - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1992) *NBR 12023*: Solo-Cimento - Ensaio de Compactação- Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (2000) *NBR 14545*: Solo - Determinação do Coeficiente de Permeabilidade de Solos Argilosos a Carga Variável. Rio de Janeiro: ABNT.
- CECHINEL, M.A.P.; MAYER, D.A.; POZDNIAKOVA, T.A.; MAZUR, L.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U.; VILAR, V.J.P. (2016) Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. *Chemical Engineering Journal*, v. 286, p. 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.042>
- CHEN, J.S.; HSU, S.Y.; LI, M.H.; LIU, C.W. (2016) Assessing the performance of a permeable reactive barrier-aquifer system using a dual-domain solute transport model. *Journal of Hydrology*, v. 543, parte B, p. 849-860. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.11.002>
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (2011) *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA. 230 p.
- INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL (ITRC). (2011) *Permeable Reactive Barriers: Technology Update*. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/PRB-5-1.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2016.
- MACHADO, L.F.M.; CAVALCANTE, E.H.; ALBUQUERQUE, F.S.; SALES, A.T.C. (2017) Adição de uma associação polimérica a um solo argilo-arenoso com vistas à estabilização química de materiais para pavimentos. *Matéria*, v. 22, n. 3. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0204>
- MAJONE, M.; VERDINI, R.; AULENTA, F.; ROSSETTI, S.; TANDOI, V.; KALOGERAKIS, N.; AGATHOS, S.; PUIG, S.; ZANAROLI, G.; FAVA, F. (2015) In situ groundwater and sediment bioremediation: barriers and perspectives at European contaminated sites. *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, p. 133-146. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.02.011>
- MELICHOVÁ, Z.; HROMADA, L. (2013) Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions on natural bentonite. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 22, n. 2, p. 457-464.
- MOGHAL, A.A.B.; REDDY, K.R.; MOHAMMED, S.A.S.; AL-SHAMRANI, M.A.; ZAHID, W.M. (2016) Lime-Amended semi-arid soils in retaining copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Water Air and Soil Pollution*, v. 227, n. 10, p. 1-19.
- NASCENTES, R.; AZEVEDO, I.C.D.; MATOS, A.T.; AZEVEDO, R.F.; POSSATO, E.L.; JESUS, S.C. (2009) Parâmetros de transporte do manganês e do zinco em solo residual compactado - Método da massa acumulada. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 1., 2009. *Anais...* São Paulo.
- PINTO, C.S. (2006) *Curso básico de mecânica dos solos*. São Paulo: Oficina de Texto.
- POURCQ, K.; AYORA, C.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.; MISSANA, T.; CARRERA, J. (2015) A clay permeable reactive barrier to remove Cs-137 from groundwater: Column experiments. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 149, p. 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.029>
- R CORE TEAM. (2017) *R: A language and environment for statistical computing*. Viena: R Foundation for Statistical Computing. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 30 nov. 2018.
- SONG, B.; ZENG, G.; GONG, J.; LIANG, J.; XU, P.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; LIU, Y.; YE, S.; YI, H.; REN, X (2017) Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment International*, v. 105, p. 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.05.001>