

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

ALINE MONTEIRO DOS SANTOS

**SORÇÃO DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  E  $As^{5+}$  EM SOLO TRATADO COM CIMENTO PARA  
USO EM BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS.**

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017

ALINE MONTEIRO DOS SANTOS

**SORÇÃO DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  E  $As^{5+}$  EM SOLO TRATADO COM CIMENTO PARA  
USO EM BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S237s  
2017

Santos, Aline Monteiro dos, 1992-  
Sorção de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>. em solo tratado com  
cimento para uso em barreiras reativas permeáveis / Aline Monteiro  
dos Santos. – Viçosa, MG, 2017.  
xv, 60f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Izabel Christina D Almeida Duarte de Azevedo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f.58-60.

1. Solos - Descontaminação. 2. Metais pesados. 3. Solos -  
Permeabilidade. 4. Adsorção. I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22 ed. 628.55

ALINE MONTEIRO DOS SANTOS

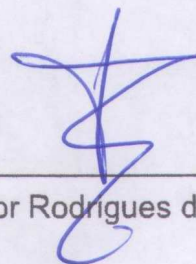
**SORÇÃO DE  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  E  $As^{5+}$  EM SOLO TRATADO COM CIMENTO PARA  
USO EM BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

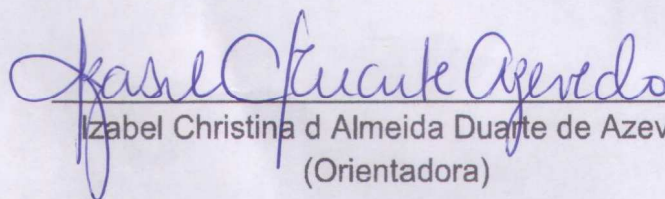
APROVADA: 16 de fevereiro de 2017.



Rejane Nascentes  
(Coorientadora)



Igor Rodrigues de Assis



Izabel Christina d Almeida Duarte de Azevedo  
(Orientadora)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao fim de mais uma etapa concluída, tenho a imensa alegria de agradecer a Deus por me permitir alcançar todas as coisas que almejo e que com perseverança busco em minha vida.

Agradeço de todo o meu coração aos meus pais, Santília e José Humberto, por todas as noites que passaram em claro cuidando de mim ou simplesmente preocupados com meu futuro, e para que eu chegasse até aqui não mediram esforços, e não desistiram de lutar ao meu lado, sempre me incentivando, dando amor, e apoio incondicional.

À minha irmã, Isabela e ao meu cunhado Cássio por sempre estarem de braços abertos quando eu precisei e além de tudo pelas palavras de incentivo e carinho nos dias difíceis.

Ao meu noivo, Paulo Henrique por todas as palavras de consolo quando batia o desespero, por entender e aceitar a minha ausência e principalmente por todo o amor a mim dedicado.

À minha querida orientadora, professora Izabel, por todos os conhecimentos compartilhados, pela paciência, competência e amor pelo que faz.

Ao professor Igor, por estar sempre disposto a ajudar, sobretudo nas interpretações dos resultados de laboratório.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil, em especial, Eduardo Marques pelas valiosas contribuições.

Ao técnico do laboratório de Mecânica dos Resíduos, Paulo Capelão, pela disponibilidade e ajuda, sendo essencial para a realização desta pesquisa.

Aos queridos amigos do laboratório de Mecânica dos Resíduos, Eduardo, Carol Arêdes, Carol Menezes e Ângelo, sempre dispostos a ajudar e alegrar os meus dias. Vocês estarão sempre em meu coração.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFV, Alane, Laís, Agnes, Maria Fernanda, Marcela, Anselmo e Marcos pelos momentos de descontração e por todo conhecimento compartilhado.

À todas as pessoas que sempre estiveram ao meu lado quando mais precisei.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, por me proporcionarem a oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

## **BIOGRAFIA**

ALINE MONTEIRO DOS SANTOS, filha de José Humberto Monteiro dos Santos e Santília Almeida Campos dos Santos, nasceu em 05 de janeiro de 1992, em Coromandel, Minas Gerais.

Em dezembro de 2009, concluiu o Ensino Médio na Escola Estadual Marcolino de Barros, em Patos de Minas - MG.

Em março de 2010, iniciou o curso de Engenharia Civil na Universidade Federal de Viçosa - Campus de Rio Paranaíba, concluindo-o em fevereiro de 2015. Durante a graduação foi monitora e desenvolveu projetos de pesquisa no laboratório de Geotecnia Ambiental.

Em março de 2015, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, área de concentração em Geotecnia, especificamente na linha de pesquisa "Geotecnia Ambiental".

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT .....	xiv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo geral .....	3
2.2. Objetivos específicos .....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA .....	4
3.1. Barreiras reativas permeáveis (BRP).....	4
3.2. Estabilização do solo .....	9
3.3. Cimento Portland .....	10
3.4 Transporte de massa em meios porosos .....	13
3.4.1 Sorção .....	13
3.4.1.1 Isotermas de sorção .....	14
3.5 Ensaio de equilíbrio em lote .....	17
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	18
4.1. Solos .....	18
4. 2. Cimento.....	18
4.3. Caracterização Geotécnica.....	18
4.4. Análises químicas e mineralógicas dos solos e misturas solo-cimento .....	20
4. 5. Solução contaminante.....	20
4.6. Ensaio de Equilíbrio em Lote .....	21
4.7. Análise estatística .....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1. Caracterização Geotécnica.....	23

5. 2. Análises químicas e mineralógicas .....	26
5.2.1. Análises Químicas .....	26
5.2.2. Análises mineralógicas .....	28
5. 3. Ensaio de equilíbrio em lote .....	29
5.3.1. Soluções monoespécie .....	29
5.3.2 Soluções multiespécie $Pb^{2+}$ e $Cd^{2+}$ .....	44
5.3.3. Soluções multiespécie $As^{5+}$ e $Cr^{3+}$ .....	50
6. CONCLUSÕES .....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 - Remediação de águas subterrâneas utilizando uma barreira reativa permeável.....	8
Figura 3. 2 - Isoterma de Langmuir .....	16
Figura 3. 3 - Isoterma de Freundlich .....	16
Figura 5. 1 - Curvas de compactação solo argiloso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.....	25
Figura 5. 2 - Curvas de compactação solo arenoso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.....	25
Figura 5. 3 - Sorção de arsênio pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.....	30
Figura 5. 4 - Sorção de arsênio pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	30
Figura 5. 5 - Curvas de regressão da adsorção máxima de arsênio para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie .....	31
Figura 5. 6 - Curvas de regressão da adsorção máxima de arsênio para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie .....	32
Figura 5. 7 - Sorção de chumbo pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.....	33
Figura 5. 8 - Sorção de chumbo pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	33
Figura 5. 9 - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.....	34
Figura 5. 10 - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	35
Figura 5. 11 - Sorção de cádmio pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.....	36
Figura 5. 12 - Sorção de cádmio pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	36
Figura 5. 13 - Curvas de regressão da adsorção máxima de cádmio para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.....	37

Figura 5. 14 - Curvas de regressão da adsorção máxima de cádmio para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	38
Figura 5. 15 - Sorção de cromo pelo solo argiloso e arenoso - solução monoespécie.....	39
Figura 5.16 - Sorção de chumbo pelo solo argiloso e suas misturas - solução multiespécie.....	44
Figura 5.17 - Sorção de chumbo pelo solo arenoso e suas misturas - solução multiespécie.....	45
Figura 5. 18 - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo argiloso e suas misturas - soluções multiespécie.....	46
Figura 5. 19 - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo arenoso e suas misturas - soluções multiespécie .....	46
Figura 5. 20 - Sorção de cádmio pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie.....	47
Figura 5. 21 - Sorção de arsênio pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie $As^{5+}$ e $Cr^{3+}$ .....	51
Figura 5. 22 - Sorção de cromo pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie $As^{5+}$ e $Cr^{3+}$ .....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Faixas aproximadas da proporção dos principais componentes de uma amostra de cimento.....	11
Tabela 3. 2 - Composição dos vários tipos de Cimento Portland.....	12
Tabela 4. 1 - Normas Brasileiras para caracterização e compactação dos solos.....	19
Tabela 4. 2 - Relação sólido-solução de cada grupo de ensaio.....	21
Tabela 5. 1 - Caracterização geotécnica do solo argiloso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.....	24
Tabela 5. 2 - Caracterização geotécnica do solo arenoso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.....	24
Tabela 5. 3 - Valores de peso específico seco máximo e umidade ótima para os solos argiloso, arenoso e misturas.....	26
Tabela 5. 4 - Resultados das análises químicas do solo argiloso e suas misturas...	27
Tabela 5. 5 - Resultados das análises químicas do solo arenoso e suas misturas...	28
Tabela 5. 6 - Composição mineralógica do solo argiloso e suas misturas.....	29
Tabela 5. 7 - Composição mineralógica do solo arenoso e suas misturas.....	29
Tabela 5. 8 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de arsênio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	30
Tabela 5. 9 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de arsênio nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.....	32
Tabela 5. 10 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de chumbo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie. ....	33
Tabela 5. 11 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de chumbo nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.....	35
Tabela 5. 12 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de cádmio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	36
Tabela 5. 13 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de cádmio nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.....	38
Tabela 5. 14 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de cromo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.....	39

Tabela 5. 15 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - solução monoespécie.....	41
Tabela 5. 16 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - solução monoespécie.....	42
Tabela 5. 17 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento - solução monoespécie.....	42
Tabela 5. 18 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - solução monoespécie.....	43
Tabela 5. 19 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - solução monoespécie.....	43
Tabela 5. 20 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento - solução monoespécie.....	44
Tabela 5. 21 - Adsorção máxima (Sm) de chumbo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie.....	45
Tabela 5. 22 - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de chumbo nos solos argiloso, arenoso e misturas - soluções multiespécie. ....	47
Tabela 5. 23 - Adsorção máxima (Sm) de cádmio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie .....	47
Tabela 5. 24 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	48
Tabela 5. 25 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	48
Tabela 5. 26 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento em soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	49
Tabela 5. 27 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	49
Tabela 5. 28 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	49
Tabela 5. 29 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento em soluções multiespécie - Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> .....	50
Tabela 5. 30 - Adsorção máxima (Sm) de arsênio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie .....	51

Tabela 5. 31 - Adsorção máxima (Sm) de cromo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie .....	52
Tabela 5. 32 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	53
Tabela 5. 33 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	53
Tabela 5. 34 - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	53
Tabela 5. 35 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	54
Tabela 5. 36 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	54
Tabela 5. 37 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento - soluções multiespécie - Cr <sup>3+</sup> e As <sup>5+</sup> .....	54

## RESUMO

SANTOS, Aline Monteiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Sorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $As^{5+}$  em solo tratado com cimento para uso em barreiras reativas permeáveis.** Orientadora: Izabel Christina d Almeida Duarte de Azevedo. Coorientadores: Rejane Nascentes e Eduardo Antônio Gomes Marques.

A contaminação do meio ambiente tem diversas origens, entre elas a constante exploração de recursos naturais e a produção industrial em larga escala, o que gera grandes volumes de resíduos, com elevado potencial de contaminação dos solos. Diversos métodos podem ser utilizados na remediação de solos contaminados, podendo ser utilizados *in situ* e *ex situ*. Estas tecnologias, entretanto, estão associadas a um consumo elevado de energia e, por vezes, dão origem a novos problemas ambientais. Por este motivo, se adotam soluções que consistem em isolar a região contaminada com barreiras, ou criar barreiras que interceptem o movimento da pluma contaminante. E na busca de soluções viáveis, tanto construtiva como economicamente, surge o conceito de solo estabilizado quimicamente, sendo que um dos principais compostos utilizado para este fim o cimento Portland. Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de retenção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), cromo ( $Cr^{3+}$ ) e arsênio ( $As^{5+}$ ) por dois diferentes solos, um argiloso e outro arenoso, com doses crescentes de cimento Portland. As doses de cimento utilizadas foram 1, 2 e 4%. Os ensaios de equilíbrio em lote foram realizados com soluções monoespécie de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  na forma de nitrato, e  $As^{5+}$  na forma de arsenato de sódio. Ainda, para analisar a competição entre os elementos, foi realizado o ensaio em soluções multiespécie de ( $Pb^{2+}+Cd^{2+}$ ) e ( $Cr^{3+}+As^{5+}$ ). As concentrações das soluções foram definidas de forma a não haver precipitação dos elementos, em estudo. Para tal, foram utilizados os dados das análises químicas dos solos e das misturas de solo tratado com cimento e auxílio do *software Visual Minteq*. Com os dados de concentração de equilíbrio do soluto na solução ( $C_e$ ) e massa de soluto sorvida por massa de solo (S) – foram ajustadas isotermas de sorção, segundo o modelo de Langmuir ou Freundlich. A elevação do pH, provocada pela adição de cimento, fez com que não fosse possível ajustar os modelos teóricos de Freundlich ou Langmuir para a maioria dos resultados experimentais. A elevação do pH resultou na precipitação preponderante dos metais, confirmado pelas análises realizadas por meio do *software Visual Minteq*. Através da análise estatística de

regressão e da comparação dos valores de adsorção máxima para ambos os solos, constatou-se que na maior parte das vezes a combinação de cimento com solo argiloso apresenta maior sorção que cimento com solo arenoso, e que a permeabilidade final dos dois solos manteve-se quase a mesma. Assim, do ponto de vista geotécnico se torna ideal o uso do solo argiloso em comparação com o arenoso, devido tanto ao potencial de sorção quanto a sua maior estabilidade quando em condições adversas.

## ABSTRACT

SANTOS, Aline Monteiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Sorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e and  $As^{5+}$  in soil treated with cement for use in permeable reactive barriers.** Adviser: Izabel Christina d Almeida Duarte de Azevedo. Co-advisers: Rejane Nascentes and Eduardo Antônio Gomes Marques.

Contamination of the environment has several origins, including the constant exploitation of natural resources and industrial production on a large scale, which generates large volumes of waste, with a high potential for soil contamination. Several methods can be used in the remediation of contaminated soils, and can be used in situ and ex situ. These technologies, however, are associated with high energy consumption and sometimes give rise to new environmental problems. For this reason, solutions are adopted that consist of isolating the region contaminated with barriers, or creating barriers that intercept the movement of the contaminating pen. And in the search for viable solutions, both constructively and economically, the concept of chemically stabilized soil arises, and one of the main compounds used for this purpose is Portland cement. Thus, the objective of this work was to evaluate the capacity of retention of lead ( $Pb^{2+}$ ), cadmium ( $Cd^{2+}$ ), chromium ( $Cr^{3+}$ ) and arsenic ( $As^{5+}$ ) by two different soils, one clayey and one sandy, with increasing doses of Portland cement. The cement doses used were 1, 2 and 4%. The batch equilibrium assays were performed with monospecific solutions of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  in the form of nitrate, and  $As^{5+}$  in the form of sodium arsenate. In order to analyze the competition among the elements, the assay was performed in multispecies solutions of ( $Pb^{2+}+Cd^{2+}$ ) and ( $Cr^{3+}+As^{5+}$ ). The concentrations of the solutions were defined in order to avoid precipitation of the elements under study. For that, the data of the chemical analyzes of the soils and of the mixtures of treated soil with cement and of the Visual Minteq software were used. With equilibrium concentration of solute in the solution (Ce) and mass of solute sorbed by soil mass (S) - sorption isotherms were adjusted according to the Langmuir or Freundlich model. The elevation of pH, caused by the addition of cement, made it impossible to adjust the theoretical Freundlich or Langmuir models for most of the experimental results. The elevation of pH resulted in the predominant precipitation of the metals, confirmed by the analyzes carried out using *Visual Minteq software*. Through the statistical analysis of regression and the comparison of the maximum adsorption values for both soils, it was found that in

most cases the combination of cement with clay soil presents higher sorption than cement with sandy soil, and that the final permeability of Two soils remained almost the same. Thus, from the geotechnical point of view, the use of clayey soil is ideal compared to sandy soil, due to both the sorption potential and its greater stability under adverse conditions.

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente impulsionada, principalmente, pelo crescimento populacional urbano, tem diversas origens, dentre elas a constante exploração de recursos naturais e a produção industrial em larga escala, com consequente geração de grandes volumes de resíduos, muitas vezes perigosos. (COSTA, 2002)

Tem-se constatado através de estudos que a contaminação dos solos e sedimentos por metais pesados altamente móveis, pode representar graves riscos para saúde humana e selvagem, assim como para o meio ambiente em geral, sendo que as principais fontes de contaminação tem sido a ação antropogenica, como por exemplo, aterros e/ou lixões de resíduos químicos, galvanoplastia e eletrônica, assim como resíduos provenientes de processos farmacêuticos (MOGHAL, 2016).

Apesar de ser muitas vezes generalizada a definição de que os metais são sempre prejudiciais, sabe-se que existem vários deles que em baixas concentrações são essenciais, tanto na nutrição de plantas, como na saúde animal e humana. Já outros metais como o Cd, Hg, Pb mesmo sendo abundantes no meio ambiente não são essenciais, ou seja, quando em níveis elevados podem causar danos severos a estes organismos (ADRIANO et al, 2004).

Os produtos químicos orgânicos descartados inadequadamente no meio ambiente tendem a passar por processos naturais de diminuição de concentração e toxicidade, ou seja, o ambiente atua de maneira natural sobre os resíduos contaminantes degradando-os e/ou modificando-os, no entanto, quando se trata de metais e metalóides pode ocorrer transformação na espécie química disponível, mas não na concentração total do contaminante, evidenciando a persistência do mesmo no ambiente (ADRIANO et al, 2004).

Quando um resíduo contaminante passa por modificações químicas, que o torna menos móvel ou apenas menos tóxico podemos dizer que este foi estabilizado. A mobilidade é substancialmente reduzida quando o contaminante passa de uma fase dissolvida para uma fase sólida (BATCHELOR, 2006).

A imobilização de metais pesados, presentes em solos contaminados, principalmente por resíduos industriais, reduz a toxicidade desses metais, uma vez

que é um processo de conversão de um resíduo altamente tóxico em formas fisicamente ou quimicamente mais estável (CHEN et al., 2009).

Diversos métodos podem ser utilizados na remediação de solos contaminados, normalmente divididos em térmicos, físico-químicos e biológicos, e que podem ser utilizados *in situ* e *ex situ*.

Por meio dos métodos *in situ*, como o próprio nome indica, a descontaminação é realizada no próprio local onde se encontra o depósito de solo contaminado. Neste caso, destacam-se as técnicas de ventilação (injeção de ar), a dessorção térmica, e técnicas biológicas de inoculação de microorganismos.

Nas técnicas *ex situ*, o solo e/água contaminados são retirados do local, tratados e posteriormente recolocados onde foi escavado.

Estas tecnologias, entretanto, estão associadas a um consumo elevado de energia e, por vezes, dão origem a novos problemas ambientais (SIMON & MEGGYES, 2000). Por este motivo, se adotam soluções que consistem em isolar a região contaminada com barreiras, ou criar barreiras que interceptem o movimento da pluma contaminante bloqueando, deste modo, a continuação da sua migração.

Assim, na busca de soluções viáveis tanto construtiva como economicamente surge o conceito de solo estabilizado quimicamente, ou seja, um solo que anteriormente não possuía propriedades adequadas para servir de barreira, como por exemplo, permeabilidade e capacidade de retenção dos metais, quando acrescido de algum composto, passa a ter estas propriedades melhoradas. Um dos compostos utilizado para este fim é o cimento Portland.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Propõe-se avaliar a capacidade de retenção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), cromo ( $Cr^{3+}$ ) e arsênio ( $As^{5+}$ ) por dois solos da Zona da Mata Mineira; um com granulometria argilosa e outro arenosa, com doses crescentes de cimento Portland. As doses de cimento Portland foram 1, 2 e 4% em relação a massa de solo seco. E escolher qual o melhor solo e a quantidade de cimento a ser utilizada, tendo em vista o uso destes materiais em barreiras de proteção ambiental.

### 2.2. Objetivos específicos

- Determinar, a capacidade de sorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $As^{5+}$  em soluções monoespécie por dois solos e misturas destes com cimento;
- Determinar, a capacidade de sorção dos mesmos elementos quando combinados em soluções chumbo-cádmio e cromo-arsênio, e avaliar a competição entre cada par de elementos por sítios de troca nos diferentes sorventes;
- Identificar os mecanismos de atuação do solo-cimento que influenciam o processo sortivo de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $As^{5+}$  nos solos estudados, considerando que o cimento não só altere o potencial hidrogeniônico (pH), mas, também, a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos;
- Estimar os possíveis minerais precipitados em decorrência dos ensaios, com o auxílio do software *Visual Minteq*;

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. Barreiras reativas permeáveis (BRP)

Uma barreira reativa permeável (BRP) é uma zona de tratamento permeável *in situ*, construída com o objetivo de interceptar e remediar uma pluma contaminante. A zona de tratamento pode ser construída de forma direta, em que se utilizam materiais reativos, como o ferro, ou indiretamente, utilizando-se materiais concebidos para estimular processos secundários, como a adição de substrato de carbono e de nutrientes para aumentar a atividade microbiana (ITRC, 2011).

O termo barreira pode passar a ideia de que a migração de contaminantes fica impedida. No entanto, as BRPs são idealizadas para serem mais permeáveis do que o aquífero em análise, para que as águas subterrâneas possam fluir facilmente através da estrutura sem alterar significativamente a hidrologia (ITRC, 2011).

O funcionamento passivo de uma BRP significa que há relativamente pouco consumo de energia e/ou insumo, sendo o único gasto elevado o de monitoramento local. Assim, a tecnologia tem uma vantagem potencial sobre os sistemas de tratamento de águas subterrâneas convencionais, como o bombeamento, por exemplo, apresentando boa relação custo-benefício (ITRC, 2011).

Vários mecanismos físicos e químicos estão envolvidos na captura de poluentes nas águas subterrâneas, dentre eles os principais são precipitação, adsorção e troca iônica (EVERS, 1998).

A precipitação, processo comumente utilizado no tratamento de águas residuárias, também é utilizada em BRPs para diminuir a concentração de metais pesados nas águas subterrâneas (SIMON & MEGGYES, 2000). A precipitação química é usada principalmente para eliminar os metais pesados dissolvidos, como ferro, níquel, cobre, chumbo, cromo trivalente e cromo hexavalente (EVERS, 1998).

Frequentemente, os precipitantes utilizados são os hidróxidos, sulfuretos, fosfatos e carbonatos. A solubilidade de hidróxidos, sulfetos e carbonatos metálicos é dependente do pH. Hidróxidos metálicos apresentam solubilidade elevada, tanto

em pH baixo quanto elevado. A solubilidade mínima para a maioria dos metais pesados é observada entre pH 9 e 11 (SIMON & MEGGYES, 2000).

Estratégias que envolvem o controle de pH podem ser uma forma eficaz de remediação de águas subterrâneas, visto que a solubilidade dos metais é dependente do pH, do potencial redox, da concentração da espécie presente na solução, e da cinética da reação. É bem conhecido que a solubilidade e, assim, a mobilidade de muitos compostos inorgânicos catiônicos é amplamente reduzida numa faixa de pH neutro a ligeiramente alcalino, enquanto que a solubilidade e a mobilidade podem aumentar em soluções de pH ácido (ITRC, 2011).

Os coloides do solo são compostos predominantemente por partículas de argila e matéria orgânica, com tamanhos extremamente reduzidos. O material de origem e o grau de intemperização do solo definem os tipos de argilas, e a matéria orgânica define o tipo e a qualidade do húmus. A reatividade do solo, portanto, depende das características do material de origem (LOPES, 2004).

A estimativa do tipo de carga predominante nos colóides de um solo pode ser definida em função do pH da solução do solo em água (H<sub>2</sub>O) e em cloreto de potássio (KCl). Por meio da diferença entre o pH em H<sub>2</sub>O e o pH em KCl, denominada  $\Delta\text{pH}$ , fica estabelecida a tendência do solo em adsorver cátions, se  $\Delta\text{pH}$  for negativo, e em adsorver ânions se for positivo. Se  $\Delta\text{pH}$  é igual a zero, o balanço de cargas é nulo e o solo possui igual tendência em adsorver ânions e cátions.

As cargas presentes nos coloides do solo podem ser distinguidas em cargas permanentes e cargas dependentes do pH. As cargas permanentes são herdadas do processo de formação das estruturas dos minerais e, portanto, estão sempre atuantes, enquanto as cargas dependentes do pH atuam ou não, de acordo com o pH do meio (LOPES, 2004).

De maneira geral, as cargas negativas são dominantes em relação às positivas, devido, principalmente, à substituição isomórfica e à dissociação do grupo OH. Na substituição isomórfica, átomos de maior valência são substituídos por átomos de menor valência na estrutura do mineral, resultando em uma valência negativa e, portanto, em uma carga negativa permanente. Já as cargas negativas

dependentes de pH são geradas na dissociação do  $H^+$ , que ocorre nas bordas do mineral quando há presença do grupo OH (LOPES, 2004).

Devido à predominância de cargas negativas nos coloides do solo, cátions podem ser amplamente retidos no solo, podendo ser uns substituídos por outros a qualquer momento, dependendo apenas da mudança das condições de equilíbrio, fato que os caracterizam como cátions trocáveis. A quantidade total de cátions presentes no solo é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC) (LOPES, 2004).

A mudança nos valores de pH pode influenciar significativamente o comportamento do solo, devido às diversas cargas dependentes do pH. Quando os valores de pH estão abaixo de 5,5 que é a faixa em que a maioria dos solos se enquadra, a CTC do solo não é elevada. Entretanto, com a elevação do pH a 7,0 ocorre um aumento significativo na CTC, pois acontece uma liberação maior de cargas dependentes do pH, deixando cargas livres para a retenção de cátions no solo (LOPES, 2004).

Os carbonatos de cálcio como o 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).

A adsorção é um mecanismo físico-químico que tem como fundamento as propriedades atrativas dos materiais porosos e das moléculas de poluentes. A superfície específica governa este mecanismo, visto que as moléculas de poluentes se fixam na superfície dos materiais porosos (EVERS, 1998).

A troca de íons é um mecanismo utilizado na remoção de ânions e cátions dissolvidos em águas subterrâneas poluídas. O processo pode ser realizado por meio da percolação das águas através de resinas ou argilas específicas. Este mecanismo é amplamente aplicado na eliminação de cianetos (EVERS, 1998).

O aspecto hidráulico dos projetos de barreiras reativas permeáveis baseia-se na permeabilidade hidráulica de todo o sistema de construção. Paredes permeáveis devem apresentar, pelo menos, o dobro da permeabilidade do aquífero. É aconselhável escolher um fator de permeabilidade dez vezes maior para o sistema

de parede, devido a fatores limitantes que poderão reduzir a permeabilidade com o tempo (BEITINGER, 1998). Entre os principais fatores limitantes relacionam-se:

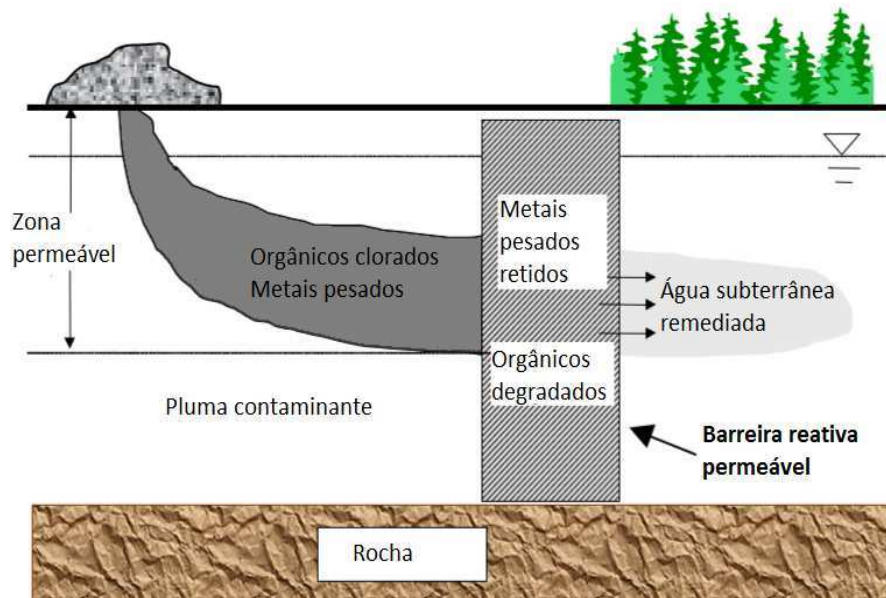
- O carreamento de partículas finas do solo que poderão bloquear os vazios da barreira, reduzindo a porosidade e, conseqüentemente, sua permeabilidade;
- A precipitação de carbonatos, como os de cálcio e magnésio, óxidos/hidróxidos de ferro e carbonato ferroso, ou outros precipitados de metal na camada de filtro ou meio de tratamento;
- O crescimento descontrolado de microrganismos, causando o bio-entupimento.

Ainda, segundo Beitinger (1998), dentre os principais objetivos de um projeto de uma barreira reativa permeável estão:

- Impedir o carreamento de partículas finas do solo, por meio da instalação de uma camada de filtro entre o solo e o meio de tratamento, de acordo com os critérios de filtro bem conhecidos;
- Conceber um sistema de parede que permita a remoção e substituição dos meios de tratamento com o passar do tempo;
- Projetar um sistema de tubulação na parede com o intuito de permitir a injeção de água ou ar para a eliminação de precipitados e/ou lodos;
- Projetar aberturas para inspeção, remoção ou amostragem dos meios de tratamento.

Beitinger (1998) destaca que nem sempre todos os objetivos de projeto poderão ser cumpridos, variando caso a caso em função da natureza da contaminação e das metas estipuladas para a remediação.

As BRPs são instaladas por meio da construção de trincheiras transversais à direção do fluxo de água subterrânea contaminada. As trincheiras, posicionadas a jusante da pluma de contaminação, são, então, preenchidas com material reativo, capaz de eliminar os contaminantes do percolado, conforme ilustra a Figura 3.1.



**Figura 3. 1** - Remediação de águas subterrâneas utilizando uma barreira reativa permeável.

**Fonte:** Adaptado de Simon & Meggyes (2000).

Como a descontaminação por meio de BRPs é um método com baixa demanda de energia, é importante que os precipitados não sejam remobilizados para a solução (SIMON & MEGGYES, 2000).

Os contaminantes ao serem removidos da água subterrânea pelos materiais reativos são decompostos em outros compostos menos perigosos, ou eficientemente fixados ao material reativo. A sua mobilidade, disponibilidade e toxicidade podem ser altamente reduzidas em ambos os casos.

As BRPs podem ser constituídas apenas de solo compactado, que deve apresentar algumas características básicas, como capacidade de retenção dos contaminantes, permeabilidade adequada e trabalhabilidade. Como nem sempre é possível dispor de solos que atendam às exigências necessárias a este tipo de construção, materiais reativos devem ser adicionados ao solo (RIZZO, 2004).

Solos tropicais compactados têm sido amplamente utilizados em barreiras de proteção ambiental, aliados ou não a geomembranas. No Brasil, o uso de geossintéticos ainda é limitado, tendo em vista o custo elevado do material e a necessidade de mão de obra especializada para a sua colocação. Com isso, o

desenvolvimento de barreiras de solo misturado a outros materiais se apresenta como uma alternativa interessante aos materiais sintéticos (COSTA e LOLLO, 2007).

### **3.2. Estabilização do solo**

Grande parte dos solos em seu estado natural não apresentam os requisitos necessários para sua utilização no setor construtivo, sendo necessário o emprego de soluções que melhorem suas características (MACHADO *et al.*, 1998).

Tendo em vista custos menores, redução de impactos ambientais, sustentabilidade e canteiros de obras mais ágeis para a construção em geral, estudam-se novos métodos e materiais, entre eles a estabilização do solo com cimento (ALEXANDRE *et al.*, 2006).

A Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP (2002) considera como solo-cimento a mistura em quantidades ajustadas de solo, água e cimento, curada e compactada, sendo que o produto final deve apresentar boa resistência à compressão, impermeabilidade, baixa retração e durabilidade.

A estabilização do solo com cimento pode ser mecânica quando se pretende aumentar a resistência do solo, e química quando é importante controlar a permeabilidade do solo (RIZZO, 2006).

O aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do solo por meio do uso de aditivos tem registro na antiguidade, quando se aplicavam produtos naturais, como óleo de baleia, palha e asfalto natural para tal finalidade. Recentemente, os aditivos mais empregados com esse objetivo são o cimento Portland, a cal e o asfalto (VITALI, 2008).

Uma característica importante do cimento é o fato de suas partículas serem eletricamente carregadas, o que gera um aumento da condutividade elétrica do composto de solo tratado com cimento. Em solos com presença de argila, ocorre atração entre esta fração e o cimento, possibilitando maior associação entre os dois materiais (FERREIRA, 2003).

O solo acrescido de cimento pode ser classificado em dois tipos: solo-cimento e solo tratado com cimento. O primeiro apresenta uma porcentagem de cimento capaz de melhorar propriedades mecânicas e de durabilidade, desde que a umidade

presente durante a compactação seja suficiente para que haja a hidratação do cimento. O solo tratado com cimento não consegue atingir níveis significativos de melhoramento das propriedades mecânicas e de durabilidade devido à baixa porcentagem de cimento adicionada (VITALI, 2008).

### 3.3. Cimento Portland

O cimento Portland tem origem na moagem de um composto de calcário, argilas e minério de ferro que passam por um processo denominado clínquerização e que, por isso, recebe o nome de clínquer.

Para se obter o clínquer, a mistura de rocha calcária e argila moídas é levada ao forno sob alta temperatura, dando origem ao novo material, que é moído e transformado em um pó fino (ABCP, 2002).

Entre as principais matérias-primas adicionadas ao clínquer moído para dar origem ao cimento, a mais importante é o gesso, que regula o tempo de pega do cimento, ou seja, o tempo de início do endurecimento do clínquer quando hidratado. O gesso garante a plasticidade do cimento, visto que se ele não estivesse presente no composto, este endureceria quase que imediatamente após o início da hidratação, impossibilitando sua utilização (ABCP, 2002). Pode ocorrer ainda o acréscimo de outras substâncias, pelas quais o cimento passa a ser caracterizado (GRANDE, 2003).

Os principais compostos químicos presentes no clínquer e que, em diferentes proporções (Tabela 3.1), definem as propriedades físicas do cimento são:

- Silicato tricálcico ou alita ( $C_3S$ );
- Silicato dicálcico ou belita ( $C_2S$ );
- Aluminato tricálcico ( $C_3A$ );
- Ferroaluminato tetracálcico ou ferrita ( $C_4AF$ ).

**Tabela 3. 1** - Faixas aproximadas da proporção dos principais componentes de uma amostra de cimento.

COMPONENTE	PROPORÇÃO %
C <sub>3</sub> S	35 a 65
C <sub>2</sub> S	10 a 40
C <sub>3</sub> A	0 a 15
C <sub>4</sub> AF	5 a 15

**Fonte:** Metha & Monteiro (1994 apud Grande, 2003)

As principais características dos compostos químicos do cimento (GRANDE, 2003) são:

- C<sub>3</sub>S - é responsável pelo acréscimo inicial da resistência; apresenta uma reação exotérmica com muita liberação de calor e produz cerca de 40%, em massa, de hidróxido de cálcio (CH);
- C<sub>2</sub>S - é responsável pelo acréscimo de resistência em idades intermediárias e avançadas, libera pouco calor e produz, aproximadamente, 18% em massa de CH;
- C<sub>3</sub>A - responsável pelo início da hidratação do cimento, sendo o primeiro composto a reagir. No entanto, apresenta pouca participação no acréscimo de resistência e provoca grande liberação de calor;
- C<sub>4</sub>AF - responsável pela resistência ao ataque por sulfatos.

A hidratação do cimento ocorre em decorrência do grande número de reações químicas, sendo estas influenciadas, principalmente, pelo tamanho dos grãos do cimento (superfície específica), temperatura, quantidade de água adicionada e processos de mistura utilizados. Os principais tipos de cimento Portland fabricados atualmente são (ABCP, 2002):

- CP I - Cimento Portland comum;
- CP I - S - Cimento Portland comum com adição;
- CP II - E - Cimento Portland composto com escória de alto forno;
- CP II - F - Cimento Portland composto com fíler (calcáreo);
- CP II - Z - Cimento Portland composto com pozolana;
- CP III - Cimento Portland de alto forno;
- CP IV - Cimento Portland pozolânico;

- CP V - ARI - Cimento Portland de alta resistência inicial.

Todos os tipos de cimento Portland devem seguir as normas da ABNT (Tabela 3.2) em relação à composição, em massa, de cada aditivo (ABCP, 2002).

**Tabela 3. 2 - Composição dos vários tipos de Cimento Portland**

Tipo de Cimento Portland	Sigla	COMPOSIÇÃO (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Escória Granulada de alto forno (sigla E)	Material Pozolânico (sigla Z)	Material Carbonático (sigla F)	
Comum	CP I	100		-		NBR 5732
	CPI - S	99 - 95	-	1 5	-	
Composto	CP II - E	94 - 56	6 - 34	-	0 - 10	NBR 11578
	CP II - Z	94 - 76	-	6 - 14	0 - 10	
	CP II - F	94 - 90	-	-	6 - 10	
Alto - Forno	CP III	65 - 25	35 - 70	-	0 - 5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85 - 45	-	15 - 50	0 - 5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V - ARI	100 - 95	-	-	0 - 5	NBR 5733

**Fonte:** ABCP (2002)

Existem, ainda, os cimentos Portland resistentes aos sulfatos, sendo que qualquer um dos tipos mencionados na Tabela 3.2 pode apresentar esta característica. Para isso, é necessário atender as seguintes especificações (ABCP, 2002):

- Teor de aluminato tricálcio do clínquer e teor de adições carbonáticas de, no máximo, 8 e 5% em massa, respectivamente;
- Cimentos do tipo alto-forno que contenham entre 60 e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa;
- Cimentos do tipo pozolânico que contenham entre 25 e 40% de material pozolânico, em massa;
- Cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos.

### **3.4 Transporte de massa em meios porosos**

O transporte de massa em meios porosos é governado por processos físicos, químicos e bioquímicos.

Nos solos, os processos físicos principais são: a advecção (o fluido em movimento carrega o soluto); a dispersão mecânica (mistura mecânica que ocorre durante a advecção, devido às variações da velocidade média de percolação no meio poroso); e a difusão (ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido).

Os processos químicos de interação entre solo e soluto que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação de soluto no solo, por sua transferência do fluido percolante para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção.

#### **3.4.1 Sorção**

Sorção é o processo em que um contaminante é removido da solução, independente da natureza do processo, que pode incluir precipitação, adsorção e troca iônica ou partição de compostos orgânicos na matéria orgânica sólida (ROWE et al., 1995). Deste modo, a sorção incluiria os processos de adsorção, absorção, sorção química e troca iônica (BOSCOV, 2008).

Durante a troca iônica ocorre a substituição de uma espécie iônica da fase sólida por outra espécie iônica, de maior atração, existente na solução contaminante presente no meio (FREIRE, 2007). O fato das argilas possuírem um grande potencial de troca iônica faz com que a quantidade de soluto retida no solo seja proporcional à quantidade de argila existente nele (NASCENTES, 2003).

A adsorção ocorre devido ao fato de existirem forças físicas e químicas que fazem com que o adsorvato seja atraído para a superfície do adsorvente, sendo denominado adsorvato o soluto removido da solução e de adsorvente o sólido sobre o qual o soluto será depositado (BOSCOV, 2008).

Existem alguns materiais que agem como adsorventes, são eles: minerais de argila, oxi-hidróxidos de Fe e Al e as substâncias orgânicas, pois possuem grande

capacidade de fixar e trocar cátions, devido ao fato de possuírem cargas superficiais negativas (NASCENTES, 2003).

A adsorção específica acontece por ação de forças físicas e fundamenta-se na lei da atração e repulsão eletrostática. Já a adsorção não específica ou ainda adsorção química é regida pelos tipos de ligações químicas que acontecem entre a molécula do adsorvato e os átomos superficiais, sendo que a adsorção física pode ser mais facilmente desfeita (BOSCOV, 2008).

A dessorção é considerada o oposto da adsorção, visto que na adsorção há a ligação do soluto nas partículas de solo e na dessorção ocorre a liberação desse soluto (NASCENTES, 2006).

Quando a concentração de soluto em uma solução, for maior do que a mesma consegue solubilizar, poderá ocorrer a precipitação de soluto, que é o processo de desprendimento do soluto que inicialmente estava dissolvido. Assim, tal soluto será depositado sobre as partículas de solo. Caso haja uma redução na concentração da solução, pode ocorrer uma dissolução dos sais precipitados, ou seja, a dissolução acontece de forma inversa à precipitação (COSTA, 2002).

A precipitação é amplamente controlada pela variação do pH, sendo que a maioria dos metais precipita na forma de hidróxidos, ocorrendo principalmente quando há um aumento significativo do mesmo. Quando um lixiviado ácido infiltra em um meio com pH relativamente alto, ocorre uma situação de desequilíbrio e o com o objetivo de restabelecer o equilíbrio, há formação de precipitado insolúvel (EVERS, 1998).

A extensão da sorção de um dado soluto é, frequentemente, estimada por uma função de distribuição conhecida como isoterma de sorção, obtida em laboratório a partir de ensaios de equilíbrio em lote.

#### **3.4.1.1 Isotermas de sorção**

Isotermas de sorção definem a partição do soluto, em temperatura constante, entre as fases líquida e sólida em equilíbrio, para diversas concentrações de soluto e podem assumir formas variadas – linear, côncava ou convexa. Uma isoterma, portanto, indica a variação da sorção com a concentração de soluto na solução, para temperatura constante (BOSCOV, 2008).

Na situação mais simples, o processo de sorção pode ser modelado como linear e reversível. Neste caso, a massa de soluto adsorvida por massa de solo ( $S$ ) é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução ( $C_e$ ). A relação linear é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes (ROWE et al., 1995).

$$S = K_d C_e \quad (3.1)$$

em que  $K_d$  ( $L^3M^{-1}$ ) é o coeficiente de distribuição e corresponde à inclinação da reta ajustada.

Para concentrações de soluto elevadas, a isoterma de sorção passa a ter comportamento não linear, de modo que a relação  $S$  versus  $C_e$  é representada pelo coeficiente de partição,  $K_p$  ( $L^3M^{-1}$ ), dado por:

$$K_p = \frac{\partial S}{\partial C} \quad (3.2)$$

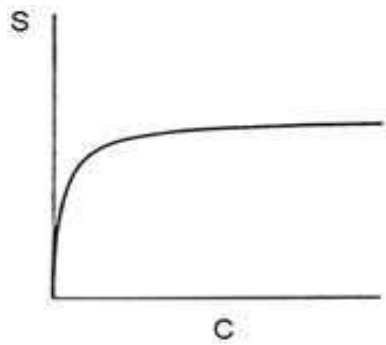
$K_p$  está relacionado com a concentração de equilíbrio e é representado pela tangente à isoterma para dado valor de  $C_e$  (SHACKELFORD, 1993).

As isotermas de Langmuir e de Freundlich (REDDI et al., 2000) são duas das relações mais comumente utilizadas para representar a sorção não-linear.

A isoterma de Langmuir, (Figura 3.2), é representada matematicamente pela expressão:

$$S = \frac{S_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.3)$$

Onde:  $S_m$  é a capacidade máxima de sorção do solo em relação à substância de interesse ( $MM^{-1}$ );  $b$  é um parâmetro que representa a energia de ligação ( $ML^{-1}$ )<sup>-1</sup>;  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto ( $ML^{-3}$ ).



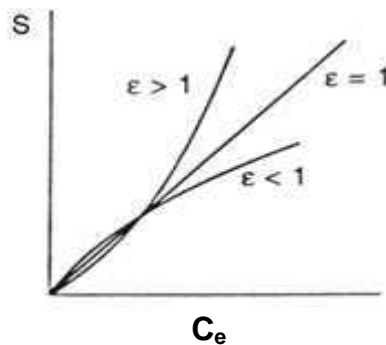
**Figura 3. 2** - Isoterma de Langmuir

**Fonte:** ROWE *et al.*, 1995.

O modelo empírico de Freundlich, ilustrado na Figura 3.4, é representado pela equação:

$$S = K_f C_e^\varepsilon \quad (3.4)$$

em que,  $K_f$  ( $L^3M^{-1}$ ) e  $\varepsilon$  (adimensional) são parâmetros do modelo e dependem do soluto, natureza do meio poroso e condições do ambiente. Para  $\varepsilon=1$ , a equação (3.4) descreve uma relação linear para a sorção. Neste caso, a massa de soluto sorvida por massa de solo é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução.



**Figura 3. 3** - Isoterma de Freundlich

**Fonte:** ROWE *et al.*, 1995.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich variam com o solo, o soluto e com as condições ambientais. Por serem determinados experimentalmente, estes valores só se aplicam nas condições de ensaio que, de maneira geral, não representam o que ocorre no campo. Portanto, as isotermas

devem ser usadas apenas como uma representação qualitativa da situação de campo. Ainda, como cada modelo baseia-se em hipóteses diferentes, uma isoterma poderá ser uma boa representação em alguns casos e não ser adequada a outros. Para cada situação deve-se identificar a curva que melhor se ajuste aos resultados obtidos dos ensaios (YONG et al., 1992).

### 3.5 Ensaio de equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote permite determinar a relação entre a massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo empregada no ensaio,  $S$ , e a concentração de equilíbrio,  $C_e$ , considerando-se diferentes valores de concentração da solução.

Em um frasco de reação mistura-se determinado volume,  $V$ , do soluto de interesse com concentração inicial conhecida,  $C_0$ , à dada massa de solo seco,  $m_s$ , por um período de tempo, usualmente de 24 horas; centrifuga-se a amostra para separação das fases líquida e sólida; e, analisa-se uma parcela do líquido sobrenadante para determinar a concentração de equilíbrio. A partir da equação 3.5 determina-se o valor de  $S$  (SHACKELFORD e ROWE, 1998).

$$S = \frac{(C_0 - C_e) V}{m_s} \quad (3.5)$$

Este processo deve ser repetido, à mesma temperatura, para diferentes valores de concentração inicial do soluto. Ao final, os pares de valores ( $C_e$ ,  $S$ ) deverão ser colocados em um gráfico  $C_e$  versus  $S$  e, ajustando-se um modelo de isoterma, é possível determinar os parâmetros do modelo.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Solos**

Os solos avaliados em relação à capacidade de retenção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $As^{5+}$  com grande ocorrência na Zona da Mata mineira, foram:

- Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) - representativo do manto superior maduro, com granulometria argilosa. Foi coletado no horizonte C de um talude de corte no município de Viçosa - MG, 20° 45' 36"S e 42° 52' 28"W e foi denominado solo argiloso.
- Solo residual de gnaiss jovem - com granulometria areno-argilosa e coloração acinzentada. Foi coletado também no horizonte C de um talude de corte do município de Viçosa - MG, 20° 45' 57"S e 42° 51' 33"W e foi denominado arenoso.

### **4. 2. Cimento**

O cimento utilizado foi o Portland de Alta Resistência Inicial CP V – ARI por ser considerado o mais reativo, da marca Holcim. Do qual foram utilizados os teores de 1, 2 e 4% em relação a massa de solo seco.

### **4.3. Caracterização Geotécnica**

A fim de se caracterizar geotecnicamente o solo e as misturas de solo tratado com cimento foram realizados os ensaios de granulometria, limites de Atterberg (limite de liquidez e de plasticidade), peso específico dos sólidos, compactação (Energia Proctor Normal) e permeabilidade.

Os ensaios seguiram as recomendações específicas das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (Tabela 4.1), tanto para os solos quanto para as misturas de solos tratados com cimento.

**Tabela 4. 1 - Normas Brasileiras para caracterização e compactação dos solos**

<b>Ensaio</b>	<b>Normas Brasileiras</b>
Granulometria	NBR 7181/84
Limites de Atterberg (LL e LP)	NBR 6459/84 e NBR 7180/84
Peso Específico dos Sólidos	NBR 6508/84
Compactação (solo)	NBR 7182/86
Compactação (solo-cimento)	NBR 12023/92
Permeabilidade Carga Variável	NBR 14545

Com base nos valores de massa específica seca máxima e umidade ótima determinadas por meio dos ensaios de compactação, realizados na energia Proctor Normal, das misturas de solo tratado com cimento, calculou-se a quantidade de água suficiente para garantir a hidratação do cimento após a mistura. Prepararam-se as amostras com teores de cimento de 1, 2 e 4% em relação a massa de solo seco.

Solo, cimento e água foram misturados e deixados para curar por, no mínimo, 7 dias, visto que este é o tempo necessário para o desenvolvimento das principais reações de hidratação do cimento de alta resistência inicial. Decorrido o tempo de cura as amostras foram secas ao ar, homogeneizadas, destorroadas e peneiradas para os ensaios de granulometria, limites de Atterberg, peso específico dos sólidos, análises químicas e mineralógicas.

Para o ensaio de permeabilidade, se misturaram o solo, cimento e água em quantidade necessária para a hidratação do cimento e determinada de acordo com os dados obtidos através dos ensaios de compactação. Os teores de cimento das misturas foram 1, 2 e 4% em relação à massa de solo seco. Os corpos de prova das misturas foram compactados analogamente àqueles dos ensaios de compactação e deixados curar por, no mínimo 7 dias, para garantir as reações de hidratação do cimento. Posteriormente, procedeu-se ao ensaio, de acordo com a norma pertinente.

#### 4.4. Análises químicas e mineralógicas dos solos e misturas solo-cimento

As análises químicas consistiram na determinação de P, K<sup>+</sup> disponíveis, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e H+Al trocáveis e pH em água e em KCl, com base nestes resultados foi possível calcular, SB (soma de bases), capacidade de troca catiônica efetiva, capacidade de troca catiônica efetiva a pH 7,0, saturação por Al (m), saturação por bases (V). Determinou-se também teores de MO (matéria orgânica), fósforo remanescente (P-rem), e teores disponíveis de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, segundo metodologia da Embrapa (2011).

As análises mineralógicas foram realizadas por meio de difratometria de raios-x seguindo a metodologia proposta pela Embrapa (2011).

#### 4. 5. Solução contaminante

Foram preparadas soluções monoespécie de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> na forma de nitrato, e As<sup>5+</sup> na forma de arsenato de sódio, além de soluções multiespécie de Pb<sup>2+</sup>+Cd<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup>+As<sup>5+</sup>, estas para analisar a competição entre os elementos de cada par pelos sítios de troca dos diferentes tipos de solos e misturas de solo tratado com cimento.

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 e pH inicial de 3,0, não ocorria precipitação de qualquer dos metais na solução inicial. Assim, foram utilizadas as concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/L para todos os elementos, mantendo-se o pH em 3,0 com auxílio de soluções de hidróxido de sódio e ácido nítrico bidestilado.

O preparo das soluções teve por base a massa de sal necessária para cada concentração, não tendo sido realizadas diluições a partir de soluções iniciais.

Os teores de metais nas soluções iniciais foram determinados através da leitura em espectrofotômetro de absorção atômica.

#### 4.6. Ensaio de Equilíbrio em Lote

O procedimento seguido nos ensaios de equilíbrio em lote teve por base as recomendações da ASTM D4646/2008.

A preparação das amostras de solos e misturas ocorreu na seguinte sequência: (a) secagem ao ar; (b) destorroamento; (c) homogeneização; e, (d) peneiramento na peneira n°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: (1) apenas solo argiloso; (2) solo argiloso com 1% cimento; (3) solo argiloso com 2% de cimento; (4) solo argiloso com 4% de cimento; (5) apenas solo arenoso; (6) solo arenoso com 1% de cimento; (7) solo arenoso com 2% de cimento; (8) solo arenoso com 4% de cimento. Sendo o teor de cimento Portland calculado levando-se em consideração a massa de solo seco.

A relação sólido-solução foi de 1:20, conforme discriminado na Tabela 4.2.

**Tabela 4. 2 -** Relação sólido-solução de cada grupo de ensaio

Grupos	Solo seco	Cimento	Solução
1 e 5	1 g	-	20 mL
2 e 6	0,99 g	0,01 g	20 mL
3 e 7	0,98 g	0,02 g	20 mL
4 e 8	0,96 g	0,04 g	20 mL

Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada concentração de solução. Ensaios em dez amostras de referência, para cada bloco de sessenta amostras, contendo somente solução permitiram verificar se alguma parcela de metal ficou aderida ao frasco.

Em ambiente com temperatura média de 20 °C, as amostras foram acondicionadas em tubos de centrífuga de 50 mL, graduados e com tampa, e colocados para agitar horizontalmente em uma mesa agitadora orbital, a 100 oscilações/min, por um período de 24 horas. Em seguida, as amostras foram

centrifugadas a 3500 x g, por 15 minutos, para separação das fases. Após a filtração em papel filtro rápido, foi medido o pH do sobrenadante de cada amostra, sendo imediatamente acondicionado em frasco com tampa e armazenado em geladeira para posterior leitura dos metais por espectrofotometria de absorção atômica.

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. Os parâmetros das isotermas foram estimados utilizando-se o software Statistica, por regressão não linear.

#### **4.7. Análise estatística**

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, em que os tratamentos foram dispostos nas unidades de tratamento de forma inteiramente casual, com 3 repetições para cada tratamento.

Foram analisados 2 solos, sendo um argiloso e outro arenoso; para cada solo foram analisadas 4 doses de cimento, ou seja, o delineamento experimental considerado foi de um fatorial 2 x 4.

Utilizando-se os valores encontrados para adsorção máxima ( $S_m$ ) de cada metal em relação a cada tratamento, obtidos por meio das isotermas de Langmuir, realizaram-se análises de regressão, sendo elas lineares, quadráticas e raiz quadrada, com o objetivo de encontrar o melhor ajuste teórico para os dados de laboratório em questão.

Por meio da análise de regressão objetivou-se definir qual a melhor dose de cimento a ser utilizada, sendo que a escolha do melhor modelo de estimativa de adsorção máxima ( $S_m$ ) foi baseado no coeficiente de determinação  $R^2$ , o qual representa a porcentagem da variação da variável dependente explicada pela variável independente.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Caracterização Geotécnica**

Para o solo argiloso e suas misturas, os índices de atividade se mostraram inferiores a 0,75 (Tabela 5.1), enquanto que para o solo arenoso e suas misturas, estes valores ficaram acima de 1,25 (Tabela 5.2), demonstrando a baixa atividade da fração argila no primeiro caso e alta atividade no segundo (PINTO, 2006).

O coeficiente de permeabilidade variou com o acréscimo de cimento aos solos. 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 preenchimento dos vazios existentes entre os grãos de areia pelo cimento, diminuindo 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. Ou seja, formaram-se grumos, levando a uma variação no tamanho das partículas, devido à formação de agregados no solo (Tabela 5.1).

**Tabela 5. 1** - Caracterização geotécnica do solo argiloso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

<b>Amostra</b>	<b>Argiloso</b>	<b>Argiloso 1%</b>	<b>Argiloso 2%</b>	<b>Argiloso 4%</b>
$\emptyset > 2,0$ mm (%)	-	-	-	-
$0,06 < \emptyset \leq 2,0$ mm (%)	26,0	27,5	30,0	60,0
$0,002 < \emptyset \leq 0,06$ mm (%)	9,0	12,5	20,5	17,0
$\emptyset \leq 0,002$ 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
$\gamma_s$ (kN/m <sup>3</sup> )	27,32	27,72	27,74	28,56
$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m <sup>3</sup> )	14,84	15,18	15,02	14,91
$W_{\acute{o}timo}$ (%)	28,0	28,0	27,5	28,0
$K_{20}$ (m/s)	4,1E-07	2,7E-06	1,6E-06	1,1E-06

$\emptyset$  - diâmetro dos agregados; LL - limite de liquidez; LP - limite de plasticidade; IP - Índice de plasticidade;  $\gamma_s$  - peso específico dos sólidos;  $\gamma_{dm\acute{a}x}$  - peso específico máximo do solo seco;  $W_{\acute{o}timo}$  - teor de umidade ótimo;  $K_{20}$  - coeficiente de permeabilidade a 20°C.

**Tabela 5. 2** - Caracterização geotécnica do solo arenoso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

<b>Amostra</b>	<b>Arenoso</b>	<b>Arenoso 1%</b>	<b>Arenoso 2%</b>	<b>Arenoso 4%</b>
$\emptyset > 2,0$ mm (%)	-	-	-	-
$0,06 < \emptyset \leq 2,0$ mm (%)	68,0	65,0	65,5	83,0
$0,002 < \emptyset \leq 0,06$ mm (%)	28,5	29,0	30,0	14,0
$\emptyset \leq 0,002$ 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
$\gamma_s$ (kN/m <sup>3</sup> )	26,19	26,19	26,37	26,38
$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m <sup>3</sup> )	17,35	17,53	17,54	17,46
$W_{\acute{o}timo}$ (%)	14,9	15,8	15,2	15,6
$K_{20}$ (m/s)	4,6E-05	6,6E-06	1,8E-06	5,2E-06

$\emptyset$  - diâmetro dos agregados; LL - limite de liquidez; LP - limite de plasticidade; IP - Índice de plasticidade;  $\gamma_s$  - peso específico dos sólidos;  $\gamma_{dm\acute{a}x}$  - peso específico máximo do solo seco;  $W_{\acute{o}timo}$  - teor de umidade ótimo;  $K_{20}$  - coeficiente de permeabilidade a 20°C.

Na Figura 5. 1 apresentam-se as curvas de compactação do solo argiloso e de suas misturas, traçadas em conjunto para permitir comparar os resultados encontrados.

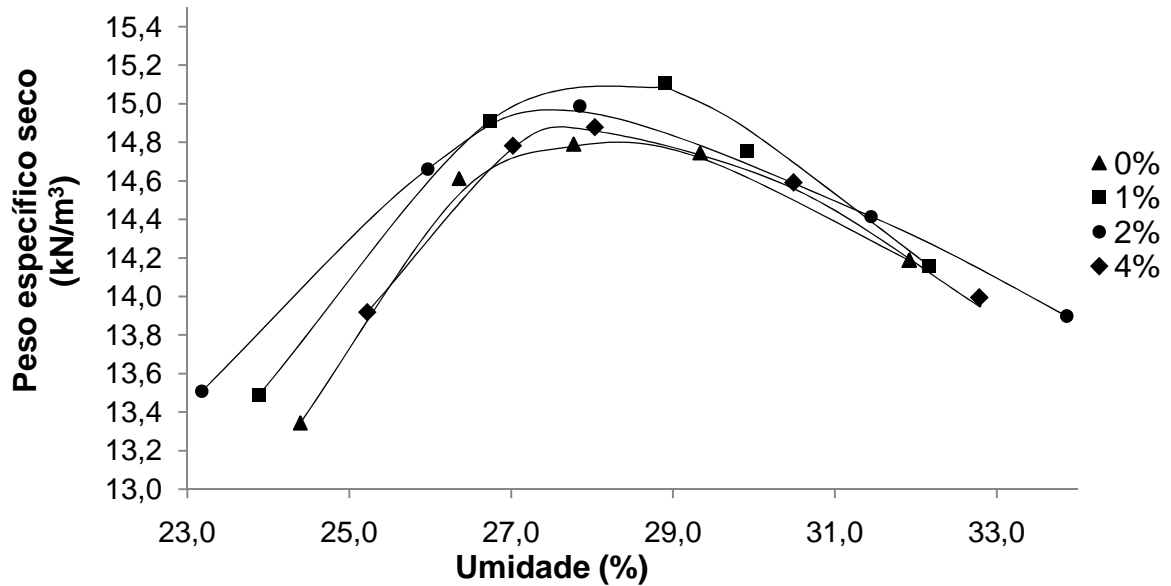


Figura 5. 1 - Curvas de compactação solo argiloso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

Do mesmo modo, apresenta-se o conjunto das curvas de compactação do solo arenoso e suas misturas na Figura 5.2.

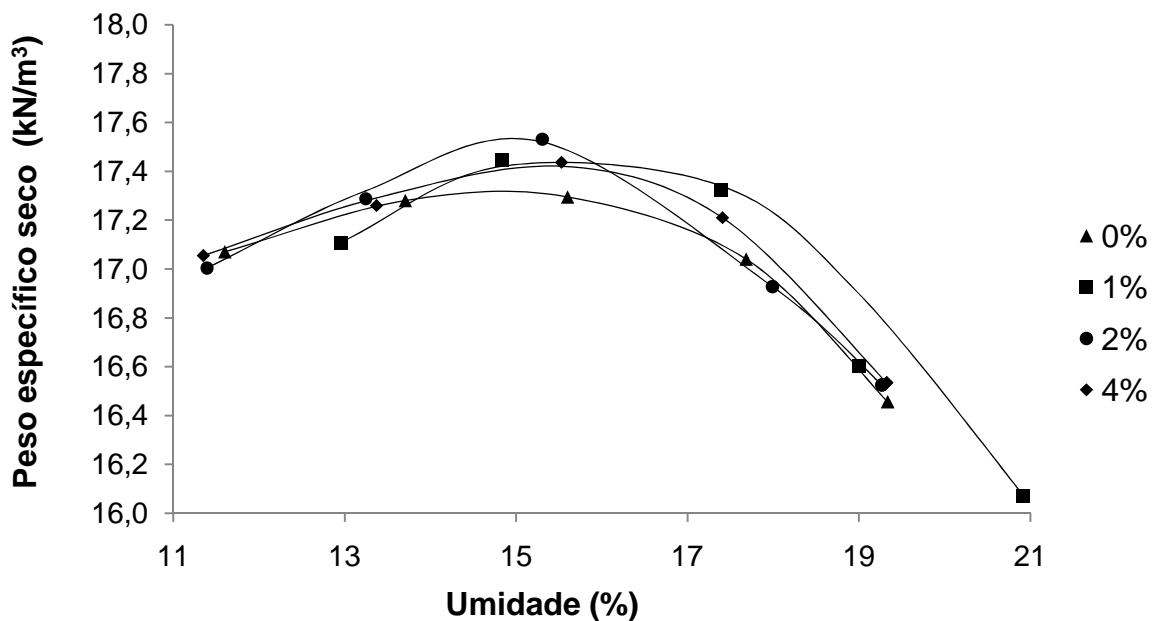


Figura 5. 2 - Curvas de compactação solo arenoso e misturas 1, 2 e 4% de cimento.

Os dois solos avaliados não apresentaram variação expressiva do peso específico seco máximo e da umidade ótima em função da adição de cimento (Tabela 5. 3).

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 que o solo argiloso apresenta textura fina e o solo arenoso textura mais grosseira.

**Tabela 5. 3** - Valores de peso específico seco máximo e umidade ótima para os solos argiloso, arenoso e misturas.

<b>Amostra</b>	$\gamma_d$ máx	$w_{ót}$ (%)
Argiloso	14,8	28,0
Argiloso 1%	15,2	28,0
Argiloso 2%	15,0	27,5
Argiloso 4%	14,9	28,0
Arenoso	17,3	14,9
Arenoso 1%	17,5	15,8
Arenoso 2%	17,5	15,2
Arenoso 4%	17,5	15,5

$\gamma_d$  máx - peso específico seco máximo;  
 $w_{ót}$  - teor de umidade ótima

## 5. 2. Análises químicas e mineralógicas

### 5.2.1. Análises Químicas

Os resultados de pH em água mostram a natureza altamente alcalina das amostras analisadas, assim como o aumento substancial de Ca com o aumento da porcentagem de cimento. Com base nos resultados de análises químicas (Tabela 5.4 e 5.5), percebem-se valores baixos de CTC para os dois tipos de solos e misturas. A baixa capacidade de troca catiônica do solo argiloso e suas misturas pode ser atribuída à baixa atividade da fração argila, enquanto que para o solo arenoso e misturas, apesar da alta atividade, a baixa CTC pode ser explicada pela baixa porcentagem da fração argila presente neste solo.

**Tabela 5. 4 - Resultados das análises químicas do solo argiloso e suas misturas.**

	<b>Argiloso</b>	<b>Argiloso 1%</b>	<b>Argiloso 2%</b>	<b>Argiloso 4%</b>
pH H <sub>2</sub> O	4,92	7,10	8,55	8,19
pH KCl	4,50	8,29	8,60	8,79
P (mg/dm <sup>3</sup> )	0,6	3,9	8,7	6,3
K (mg/dm <sup>3</sup> )	6	65	115	188
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,14	5,74	7,36	10,85
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,01	0	0,01	0,01
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0	0	0	0
H+Al (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,6	0	0,2	0
SB (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,17	5,91	7,66	11,34
CTC <sub>t</sub> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,17	5,91	7,66	11,34
CTC <sub>T</sub> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,77	5,91	7,86	11,34
V (%)	22,1	100	97,5	100
m (%)	0	0	0	0
MO (dag/kg)	0,13	1,03	0,65	0,52
P-rem (mg/L)	3,6	3,3	5,8	5,4
Cu (mg/dm <sup>3</sup> )	0,31	0,79	0,88	0,82
Mn (mg/dm <sup>3</sup> )	0,8	6,9	10	10,2
Fe (mg/dm <sup>3</sup> )	21,4	98,7	136,5	110,6
Zn (mg/dm <sup>3</sup> )	0,36	2,36	3,29	2,9
Cr (mg/dm <sup>3</sup> )	0,21	0,59	1,02	1,39
Ni (mg/dm <sup>3</sup> )	0,39	1,62	2,2	2,37
Cd (mg/dm <sup>3</sup> )	0,11	0,53	0,65	0,71
Pb (mg/dm <sup>3</sup> )	0,59	1,82	1,74	1,26

SB – soma de bases trocáveis; CTC<sub>t</sub> – capacidade de troca catiônica efetiva; CTC<sub>T</sub> – capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V – índice de saturação por bases; m – índice de saturação por alumínio; MO – matéria orgânica; P-rem – fósforo remanescente.

**Tabela 5. 5** - Resultados das análises químicas do solo arenoso e suas misturas.

	<b>Arenoso</b>	<b>Arenoso 1%</b>	<b>Arenoso 2%</b>	<b>Arenoso 4%</b>
pH H <sub>2</sub> O	4,94	8,53	9,03	9,18
pH KCl	4,18	8,59	8,83	8,87
P (mg/dm <sup>3</sup> )	0,7	9,8	16,9	10,1
K (mg/dm <sup>3</sup> )	59	136	185	219
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,08	4,75	7,73	10,22
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,43	0,12	0,09	0,06
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,86	0	0	0
H+Al (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	1,9	0	0	0
SB (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	0,66	5,22	8,29	10,84
CTC <sub>t</sub> (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	1,52	5,22	8,29	10,84
CTC <sub>T</sub> (cmol <sub>e</sub> /dm <sup>3</sup> )	2,56	5,22	8,29	10,84
V (%)	25,8	100	100	100
m (%)	56,6	0	0	0
MO (dag/kg)	0,13	0,52	0,26	0,39
P-rem (mg/L)	50,5	17,1	10,8	8,2
Cu (mg/dm <sup>3</sup> )	0,25	0,68	1	0,81
Mn (mg/dm <sup>3</sup> )	1,5	8	13,5	9,4
Fe (mg/dm <sup>3</sup> )	3,2	131,7	294	189,9
Zn (mg/dm <sup>3</sup> )	0,83	3,15	4,66	3,83
Cr (mg/dm <sup>3</sup> )	0,19	0,64	1,32	1,83
Ni (mg/dm <sup>3</sup> )	0,48	1,79	2,28	2,86
Cd (mg/dm <sup>3</sup> )	0,16	0,51	0,59	0,77
Pb (mg/dm <sup>3</sup> )	0	1,79	1,82	1,29

SB – soma de bases trocáveis; CTC<sub>t</sub> – capacidade de troca catiônica efetiva; CTC<sub>T</sub> – capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V – índice de saturação por bases; m – índice de saturação por alumínio; MO – matéria orgânica; P-rem – fósforo remanescente.

### 5.2.2. Análises mineralógicas

A composição mineralógica da fração argila dos solos argiloso e arenoso e suas misturas encontram-se nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente.

Observa-se a presença predominante do mineral caulinita na fração argila de ambos os solos e suas respectivas misturas. Além da caulinita, a haloisita também

aparece com grande intensidade na composição mineralógica do solo arenoso e suas misturas.

**Tabela 5. 6** - Composição mineralógica do solo argiloso e suas misturas

	<b>Argiloso</b>	<b>Argiloso 1%</b>	<b>Argiloso 2%</b>	<b>Argiloso 4%</b>
<b>Fração Argila</b>	Caulinita	Caulinita	Caulinita	Caulinita
	Gibbsita	Gibbsita	Gibbsita	Gibbsita
	Calcita	Calcita	Calcita	Calcita
	Covelita	Covelita	Covelita	Covelita
	Halita	Halita	Halita	Halita

**Tabela 5. 7** - Composição mineralógica do solo arenoso e suas misturas

	<b>Arenoso</b>	<b>Arenoso 1%</b>	<b>Arenoso 2%</b>	<b>Arenoso 4%</b>
<b>Fração Argila</b>	Caulinita	Caulinita	Caulinita	Caulinita
	Haloisita	Haloisita	Haloisita	Haloisita
	-	Halita	Muscovita	Gibbsita
	-	-	-	Calcita
	-	-	-	Halita

### 5. 3. Ensaio de equilíbrio em lote

O modelo de sorção que melhor ajustou os pares de valores ( $C_e$ , S) (concentração de equilíbrio do soluto na solução e massa de soluto sorvida por massa de solo) obtidos experimentalmente foi o de Langmuir.

#### 5.3.1. Soluções monoespécie

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o arsênio em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas nas Figuras 5. 3 e 5.4, enquanto que os valores de adsorção máxima ( $S_m$ ) determinados por meio das curvas teóricas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva, encontram-se na Tabela 5. 8.

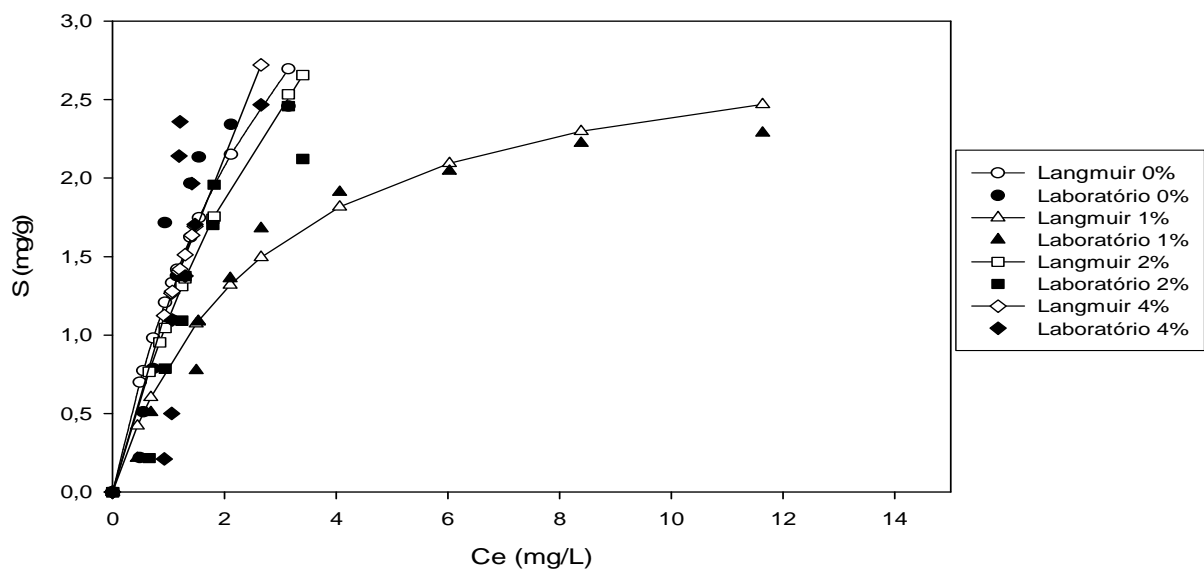


Figura 5. 3 - Sorção de arsênio pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.

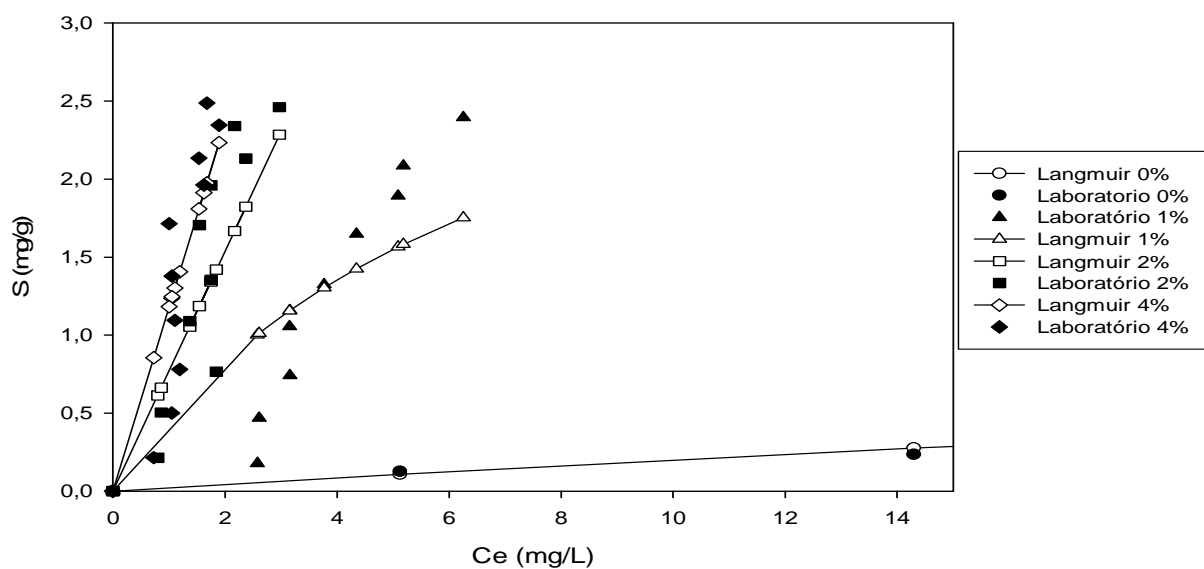


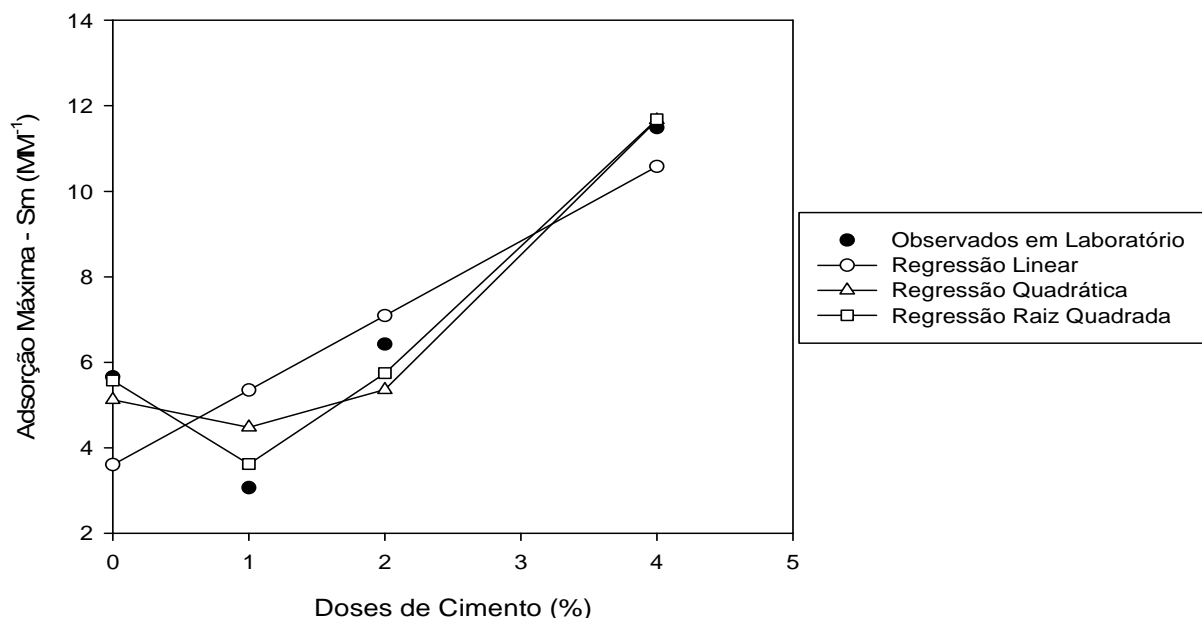
Figura 5. 4 - Sorção de arsênio pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

Tabela 5. 8 - Adsorção máxima (Sm) de arsênio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

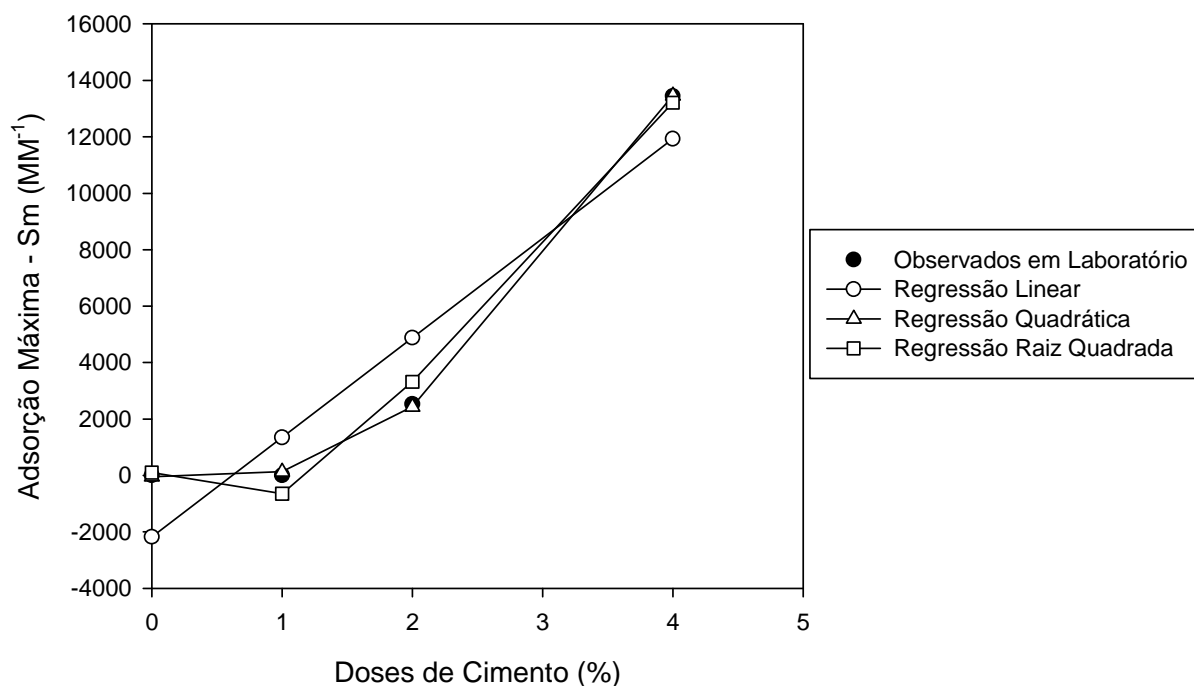
AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>
Argiloso	5,653	0,787	3,059	0,833	6,419	0,872	11,490	0,423
Arenoso	2,229	0,872	3,694	0,423	2525,169	0,959	14241,512	0,595

Observando-se as curvas de regressão linear, quadrática e raiz quadrada, utilizadas para comparar as variações de adsorção máxima ( $S_m$ ) de arsênio provocadas pelas variações das doses de cimento, no solo argiloso (Figura 5.5) e arenoso (Figura 5.6), e os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (Tabela 5.9), foi possível perceber que dentre as três análises de regressão, a que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a raiz quadrada, tanto para as comparações de doses de cimento adicionadas ao solo argiloso quanto ao solo arenoso, sendo que os coeficientes de determinação foram respectivamente 97,82 e 99,02%.

De acordo com o comportamento da curva de regressão raiz quadrada tanto para o solo argiloso quanto para o solo arenoso e suas misturas, notou-se que quando houve a variação da dose de cimento de 0 para 1% houve um decréscimo na adsorção máxima de arsênio. No entanto, quando adicionaram-se 2% começou a ocorrer o acréscimo da adsorção máxima, sendo o acréscimo muito mais expressivo quando foram acrescentados 4% de cimento. Portanto, para que haja acréscimo de adsorção máxima, o cimento deve ser acrescentado em quantidades superiores a 2%.



**Figura 5. 5** - Curvas de regressão da adsorção máxima de arsênio para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie



**Figura 5. 6** - Curvas de regressão da adsorção máxima de arsênio para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie

**Tabela 5. 9** - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de arsênio nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.

Solo	equação	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> (%)
Argiloso	$y = B_0 + B_1x$	3,602	1,745048	-	71,32
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^2$	5,121242	-1,40196	0,759621	90,74
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$	5,57148	5,010614	-6,963162	97,82
Arenoso	$y = B_0 + B_1x$	-2181,102	3528,608	-	88,34
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^2$	43,681091	-898,906	1068710455	99,98
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$	98,339768	7308,119	8059,043657	99,09

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o chumbo em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas nas Figuras 5. 7 e 5.8. Os valores de adsorção máxima (Sm) determinados por meio destas curvas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva, aparecem na Tabela 5. 10.

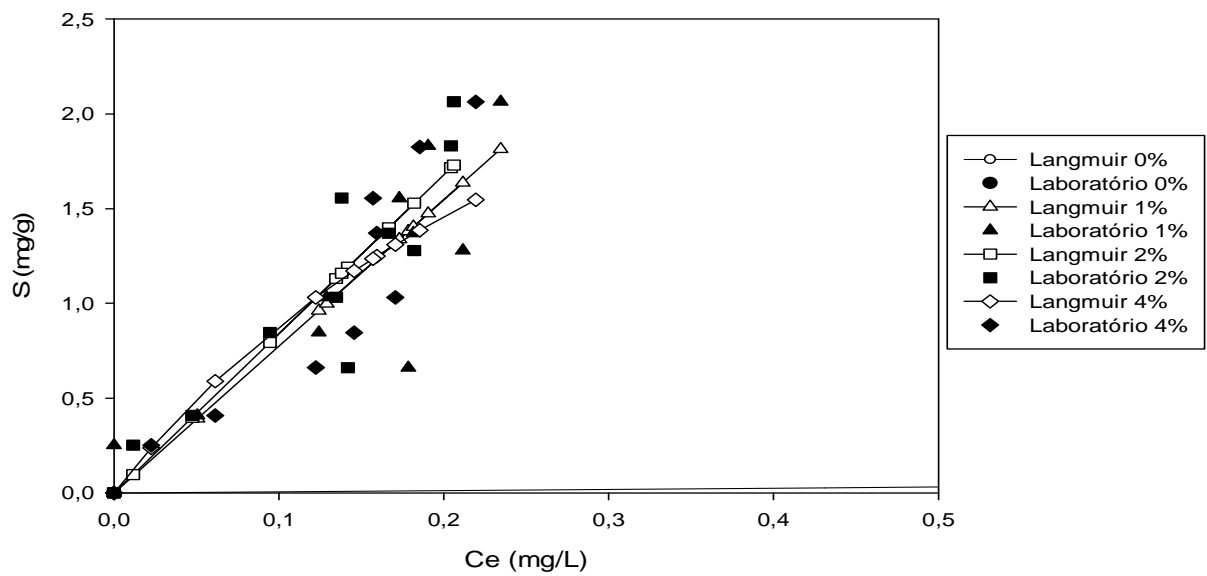


Figura 5. 7 - Sorção de chumbo pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie

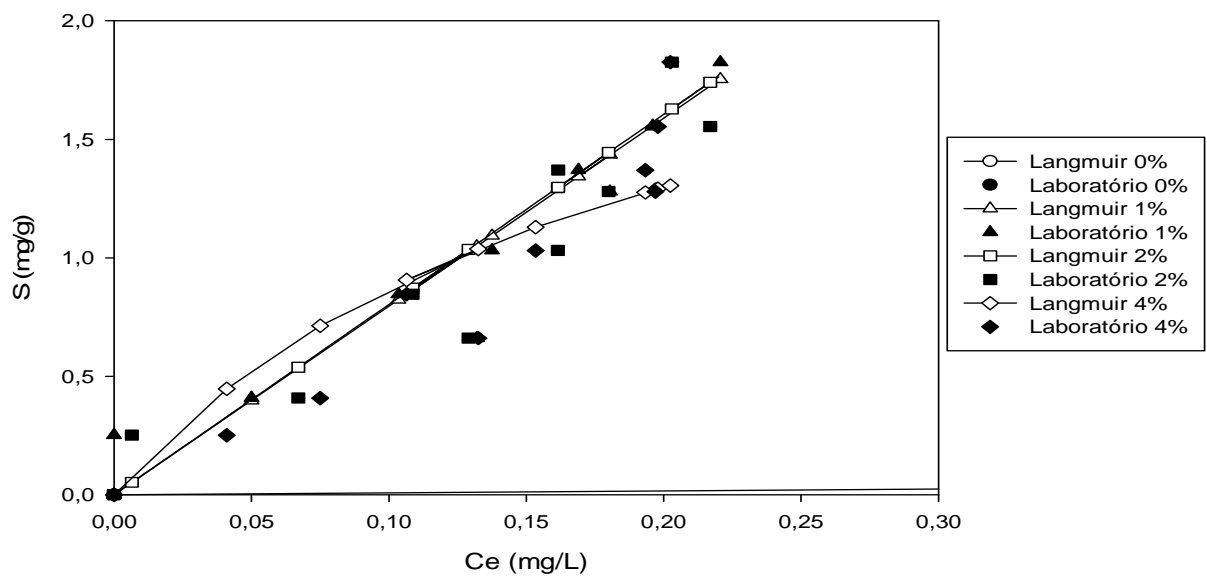


Figura 5. 8 - Sorção de chumbo pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

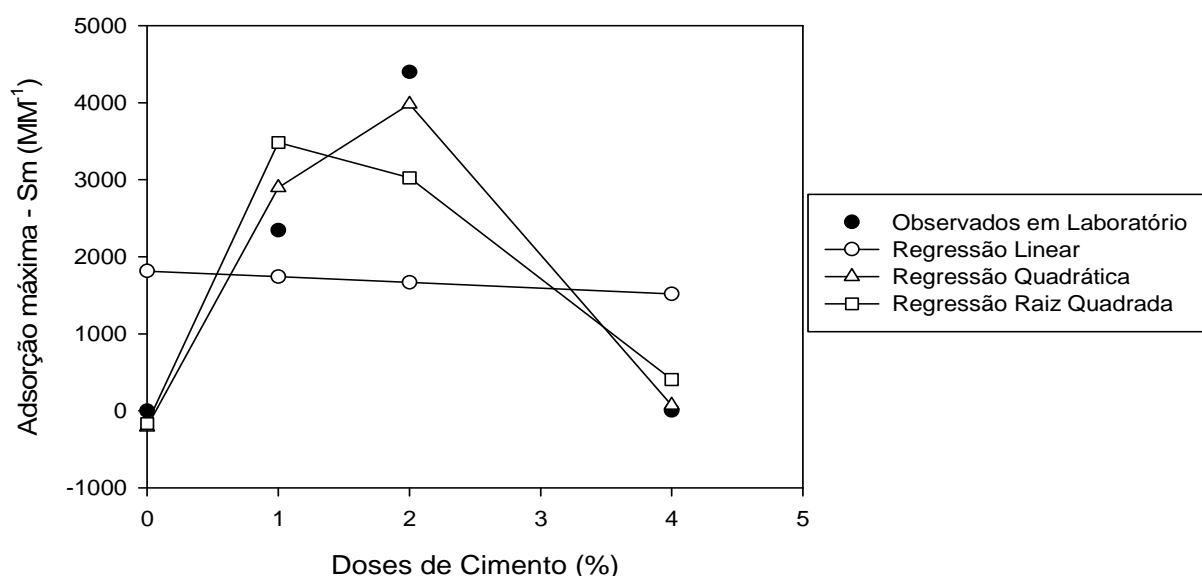
Tabela 5. 10 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de chumbo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

Amostra	0%		1%		2%		4%	
	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>
argiloso	0,484	0,358	2344,75	0,730	4398,476	0,788	4,737	0,629
arenoso	0,565	0,571	16343,470	0,894	7085,587	0,794	2,551	0,791

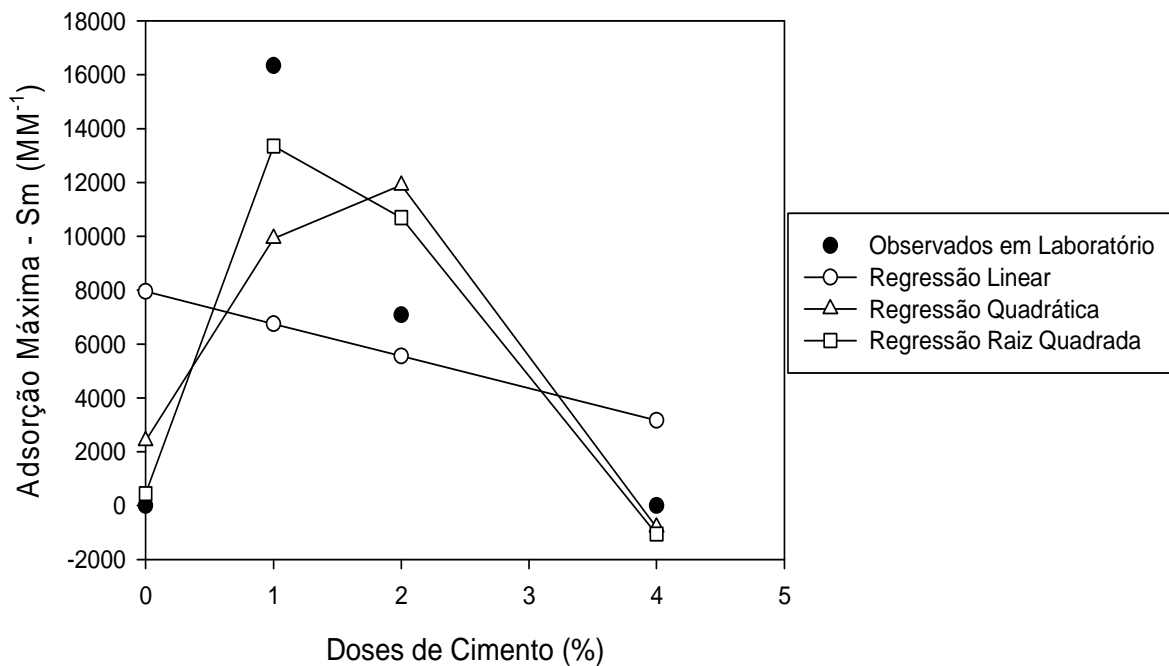
Por meio das curvas de regressão linear, quadrática e raiz quadrada, utilizadas para comparar as variações de adsorção máxima ( $S_m$ ) de chumbo provocadas pelas variações das doses de cimento, no solo argiloso (Figura 5.9) e arenoso (Figura 5.10), e os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (Tabela 5.11) foi possível perceber que dentre as três análises de regressão, a que melhor se ajustou aos dados experimentais do solo argiloso foi a regressão quadrática e aos dados experimentais do solo arenoso foi a regressão raiz quadrada, sendo que os coeficientes de determinação foram respectivamente 96,07 e 87,05%.

Pelo comportamento da curva de regressão quadrática para o solo argiloso percebeu-se que quando adicionou-se 1% de cimento houve um acréscimo na adsorção máxima, sendo ainda mais expressivo quando adicionaram-se 2%. No entanto, quando acrescentados 4% ocorreu um decréscimo na adsorção máxima. Neste caso, o acréscimo de cimento se mostra vantajoso apenas até a dose de 2%.

Uma análise da curva de regressão raiz quadrada para o solo arenoso permitiu verificar um acréscimo da adsorção máxima quando acrescentado 1% cimento. Para as doses de 2 e 4%, ocorre um decréscimo sucessivo da adsorção máxima. Neste caso, o acréscimo de cimento é vantajoso somente para a dose de 1% de cimento somente.



**Figura 5.9** - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.



**Figura 5. 10** - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie

**Tabela 5. 11** - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de chumbo nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.

Solo	equação	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> (%)
	$y = B_0 + B_1x$	1816,94	-74,1871	-	0,36
<b>Argiloso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2x^2$	-207,59288	4119,488	1012,266439	96,07
	$y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$	-166,18273	-3362,38	7011,397648	74,94
	$y = B_0 + B_1x$	7954,33133	-1197,88	-	6,97
<b>Arenoso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2x^2$	2406,97452	10293,07	2773,678409	60,69
	$y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$	438,810081	-13659,3	26571,38021	87,05

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o cádmio em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas nas Figuras 5. 11 e 5.12, enquanto os valores de adsorção máxima (Sm) determinados por meio destas curvas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva aparecem na Tabela 5. 12.

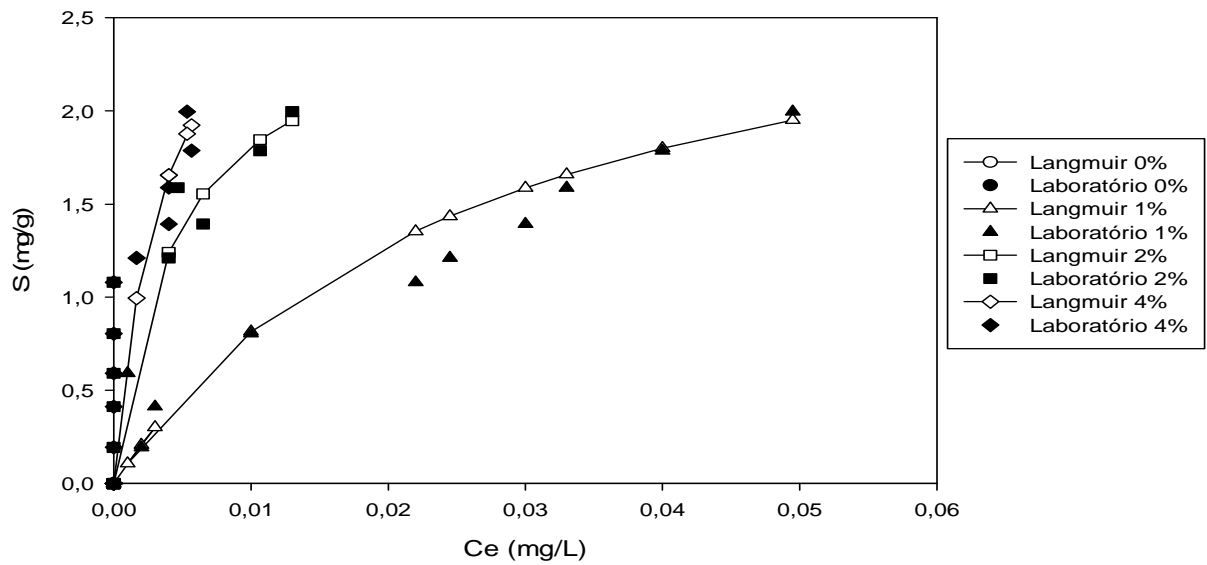


Figura 5. 11 - Sorção de cádmio pelo solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie

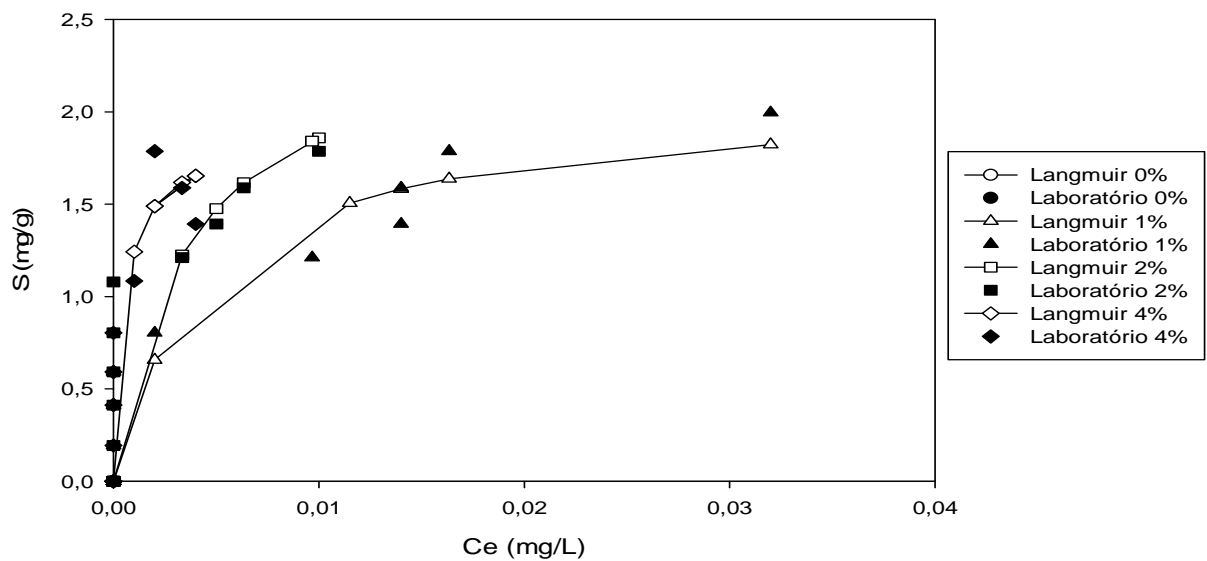


Figura 5. 12 - Sorção de cádmio pelo solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

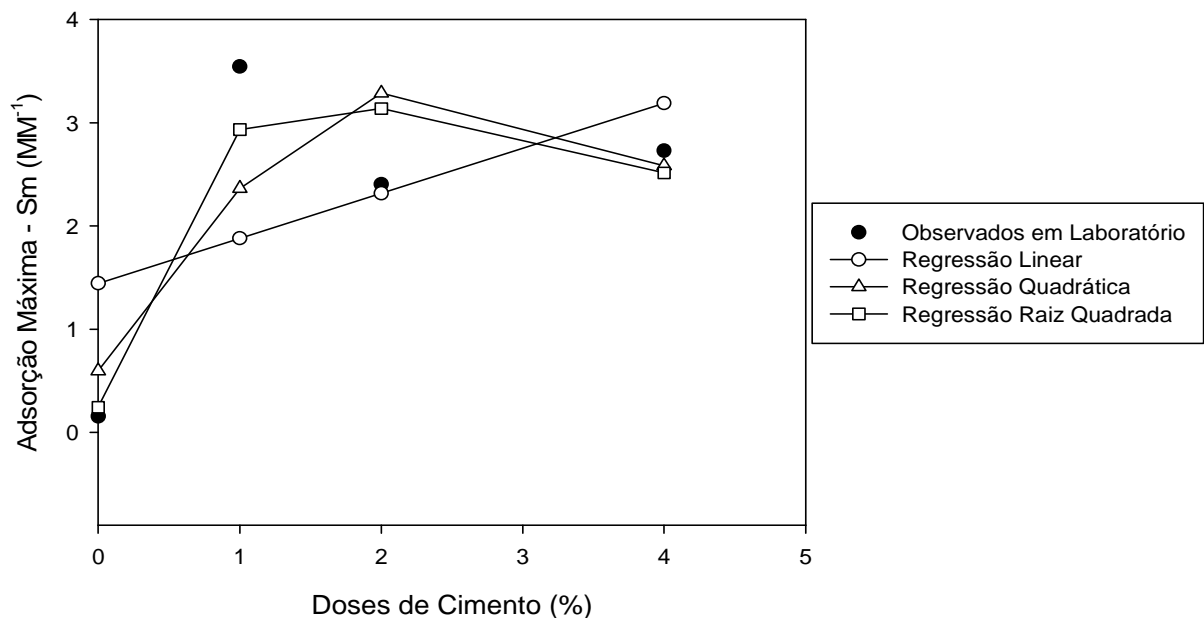
Tabela 5. 12 - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de cádmio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie

AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>
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

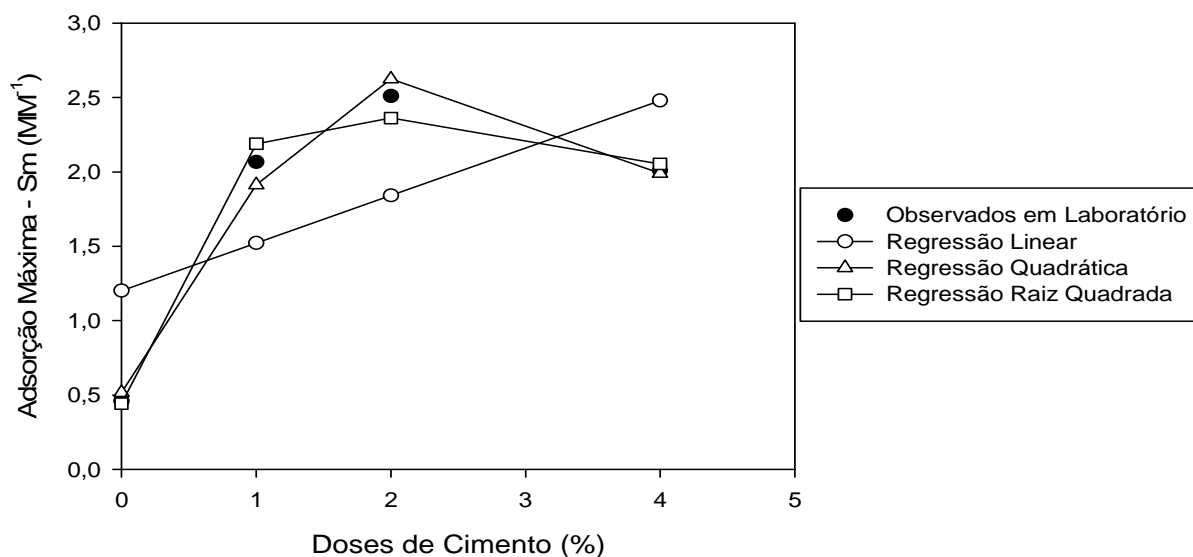
Analisando-se curvas de regressão linear, quadrática e raiz quadrada, utilizadas para comparar as variações de adsorção máxima ( $S_m$ ) de cádmio provocadas pelas variações das doses de cimento, no solo argiloso (Figura 5.13) e arenoso (Figura 5.14), e os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) (Tabela 5.13), a curva regressão raiz quadrada foi a que melhor ajustou os resultados experimentais, para os solos argiloso e arenoso, com coeficientes de determinação 84,72 e 98,37%.

Com base na curva de regressão para o solo argiloso, distingue-se que há acréscimo na adsorção máxima para a dose de 1% de cimento, enquanto que para doses de 2 e 4% a adsorção máxima decresceu. Neste caso, só é vantajoso acrescentar cimento em doses de até 1% de cimento.

Já para o solo arenoso, adsorção máxima aumenta para doses de 1 e 2% de cimento, ocorrendo decréscimo quando adicionados 4%. Nesta situação, a dose de cimento deve ficar limitada a, no máximo, 2%.



**Figura 5. 13** - Curvas de regressão da adsorção máxima de cádmio para solo argiloso e suas misturas - solução monoespécie.



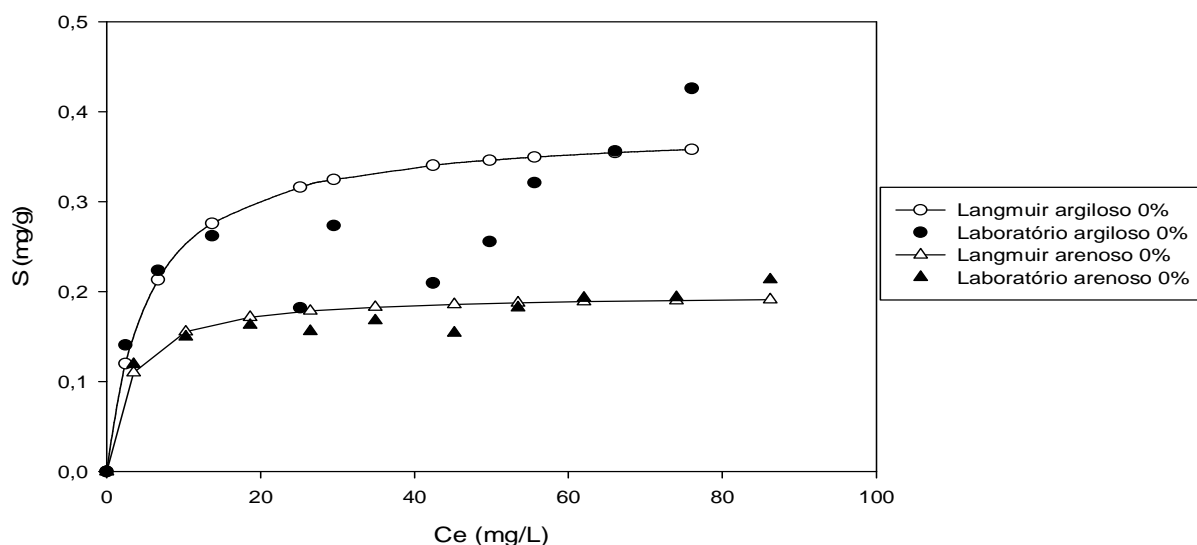
**Figura 5. 14** - Curvas de regressão da adsorção máxima de cádmio para solo arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

**Tabela 5. 13** - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de cádmio nos solos argiloso, arenoso e misturas - solução monoespécie.

Solo	equação	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> (%)
	$y = B_0 + B_1x$	1,444	0,436286	-	26,37
<b>Argiloso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2x^2$	0,595061	2,194803	-0,42447	62,24
	$y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$	0,242488	-1,55593	4,247988	84,72
	$y = B_0 + B_1x$	1,202667	0,319429	-	37,06
	$y = B_0 + B_1X + B_2x^2$	0,517364	1,738985	-0,342652	98,33
<b>Arenoso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2x^{0,5}$	0,442006	-0,94181	2,68934	98,37

Com base nas curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o cromo (Figuras 5. 15) e nos valores de adsorção máxima (Sm) determinados por meio destas curvas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva (Tabela 5.14), verificou-se que só houve ajuste aos resultados experimentais para os solos sem adição de cimento. Este 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.



**Figura 5. 15** - Sorção de cromo pelo solo argiloso e arenoso - solução monoespécie

**Tabela 5. 14** - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de cromo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução monoespécie.

AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$
<b>Argiloso</b>	0,383	0,825	-	-	-	-	-	-
<b>Arenoso</b>	0,197	0,822	-	-	-	-	-	-

Realizadas as análises de regressão, foi possível identificar a dose de cimento que possibilitava a maior adsorção máxima para cada tipo de solo. Deste modo, foi possível estabelecer qual solo apresentava maior poder de adsorção, 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 (2525,169) em relação ao solo argiloso (6,419).

Em relação ao 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 7085,587, enquanto que para o argiloso essa capacidade foi de 4398,476.

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

Apesar de não ter sido possível realizar análises de regressão para o cromo, devido à 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, nesta 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, devido à predominância do mineral caulinita, que caracteriza a baixa atividade da fração argila, isto 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 (Tabelas 5. 4 e 5. 3).

O fato de o cimento ser composto predominantemente por carbonatos explica o aumento expressivo do pH e da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  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 5. 4 e 5.5).

O pH do solo determina a maior ou menor disponibilidade de metais, uma vez que regula a capacidade de complexação de metais na água e define quando o metal estará em solução ou precipitado. Em condições elevadas de pH ocorre maior precipitação de metais e, conseqüentemente, sua menor disponibilidade em solução e sua maior adsorção aos argilominerais presentes (ALLOWAY, 1995).

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 (Tabelas 5. 15 a 5. 20).

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 se mostrou inadequado em todas as situações analisadas.

**Tabela 5. 15** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - solução monoespécie.

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo	7,58	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	4,098
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	8,537
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	12,043
Cádmio	8,68	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	0,28
		Fosfato de cádmio	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	4,448
Chumbo	9,64	Hydroxylpyromorphita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$	15,04
		Litharge	PbO	0,265
		Massicot		0,065
		Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	4,805
		Fosfato de chumbo	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	7,378
		óxido de chumbo	$\text{PbO} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	0,101
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)(\text{OH})$	9,323
Arsênio	9,2	Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	1,443
		Metaarseniato de cobre	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	1,101
		Metaarseniato de manganês	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	3,878
		Metaarseniato de chumbo	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$	3,034

**Tabela 5. 16** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - solução monoespécie

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cromo	10,35	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	4,095
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	8,531
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	16,874
		Magnésio Cromita	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	6,996
Cádmio	11,16	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	3,537
		Fosfato de cádmio	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	0,641
Chumbo	11,08	Hydroxylpyromorphita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$	5,118
		Litharge	PbO	0,684
		Massicot		0,484
		Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	5,223
		Fosfato de chumbo	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	0,624
		óxido de chumbo	$\text{PbO}:0,3\text{H}_2\text{O}$	0,394
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)(\text{OH})$	5,551
		Óxi-hidróxido de chumbo	$\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$	0,057
Arsênio	10,9	Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	4,731
		Metaarseniato de manganês	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	0,605

**Tabela 5. 17** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento - solução monoespécie

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cromo	11,53	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	3,734
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7,809
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	15,893
		Magnésio Cromita	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	8,4
Cádmio	11,54	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	3,568
Chumbo	11,44	Litharge	PbO	0,434
		Massicot		0,234
		Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	4,973
		óxido de chumbo	$\text{PbO}:0,3\text{H}_2\text{O}$	0,144
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)(\text{OH})$	3,327
		Óxi-hidróxido de chumbo	$\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$	0,057
Arsênio	11,59	Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	4,731

**Tabela 5. 18 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - solução monoespécie**

<b>Solução</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo	8,48	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	4,128
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	8,596
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	14,012
		Magnésio Cromita	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	4,456
Cádmio	10,89	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	3,498
		Fosfato de cádmio	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	2,19
Chumbo	10,89	Hydroxylpyromorphita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$	7,819
		Litharge	$\text{PbO}$	0,759
		Massicot		0,559
		Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	5,299
		Fosfato de chumbo	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	2,4
		óxido de chumbo	$\text{PbO}:0,3\text{H}_2\text{O}$	0,469
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)(\text{OH})$	6,534
Arsênio	10,73	Óxi-hidróxido de chumbo	$\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$	0,708
		Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	1,122
		Metaarseniato de manganês	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	4,162

**Tabela 5. 19 - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - solução monoespécie**

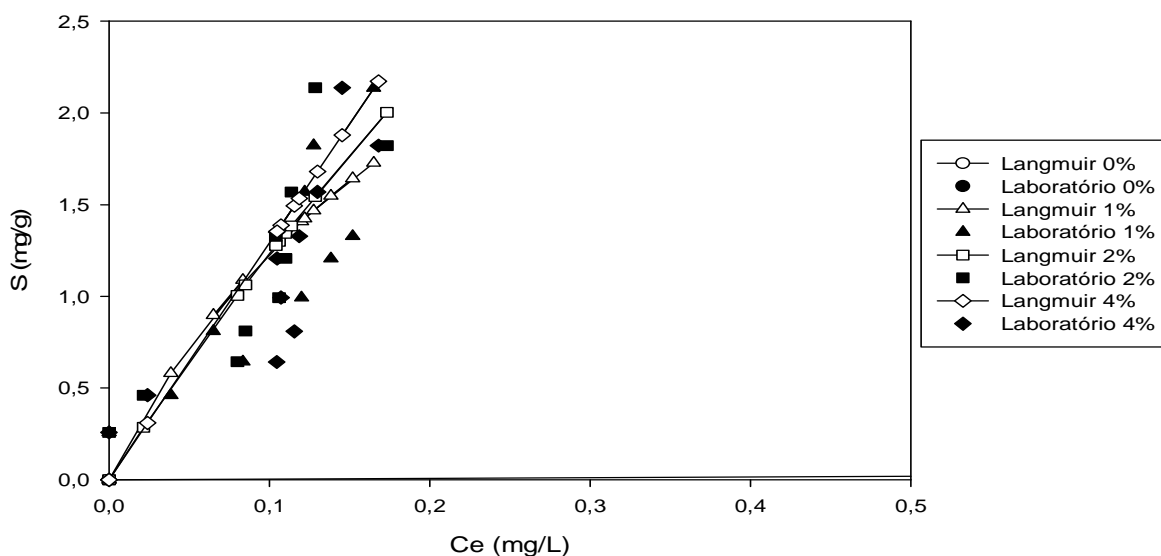
<b>Solução</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo	11,16	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	3,981
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	8,303
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	17,178
		Magnésio Cromita	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	8,936
Cádmio	11,16	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	3,537
		Fosfato de cádmio	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	1,194
Chumbo	11,38	Hydroxylpyromorphita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$	2,291
		Litharge	$\text{PbO}$	0,488
		Massicot		0,288
		Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	5,028
		óxido de chumbo	$\text{PbO}:0,3\text{H}_2\text{O}$	0,198
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)(\text{OH})$	4,321
		Óxi-hidróxido de chumbo	$\text{Pb}_2\text{O(OH)}_2$	0,166
Arsênio	11,15	Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	5,043

**Tabela 5. 20** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento - solução monoespécie

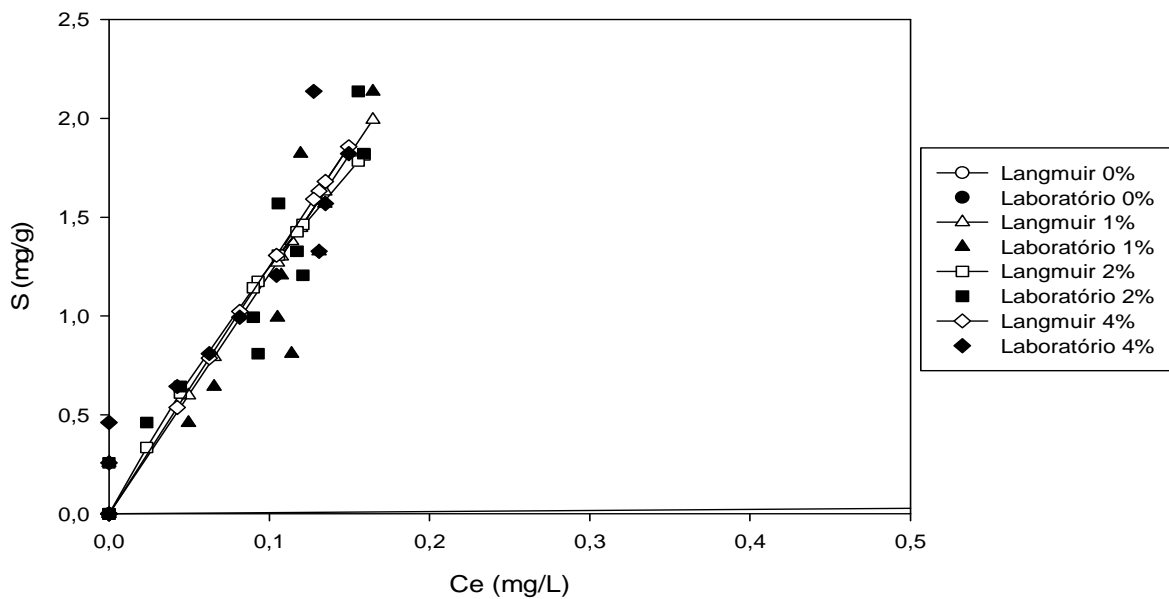
Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cromo	11,61	Hidróxido de cromo	$\text{Cr(OH)}_3$	3,686
		Óxido de cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	7,714
		Ferro Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	15,963
		Magnésio Cromita	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	9,213
Cádmio	11,86	Hidróxido de cádmio	$\text{Cd(OH)}_2$	3,562
		Litharge	PbO	0,339
		Massicot		0,139
Chumbo	11,56	Hidróxido de chumbo	$\text{Pb(OH)}_2$	4,878
		óxido de chumbo	$\text{PbO} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$	0,049
		Tsumebita	$\text{Pb}_2\text{Cu(PO}_4)_3(\text{OH})$	2,885
Arsênio	11,61	Metaarseniato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,581

### 5.3.2 Soluções multiespécie $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o chumbo em solução multiespécie, em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas nas Figuras 5. 16 e 5. 17, e os valores de adsorção máxima ( $S_m$ ) determinados através destas curvas teóricas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva, aparecem na Tabela 5. 21.



**Figura 5.16** - Sorção de chumbo pelo solo argiloso e suas misturas - solução multiespécie



**Figura 5.17** - Sorção de chumbo pelo solo arenoso e suas misturas - solução multiespécie

**Tabela 5. 21** - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de chumbo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie

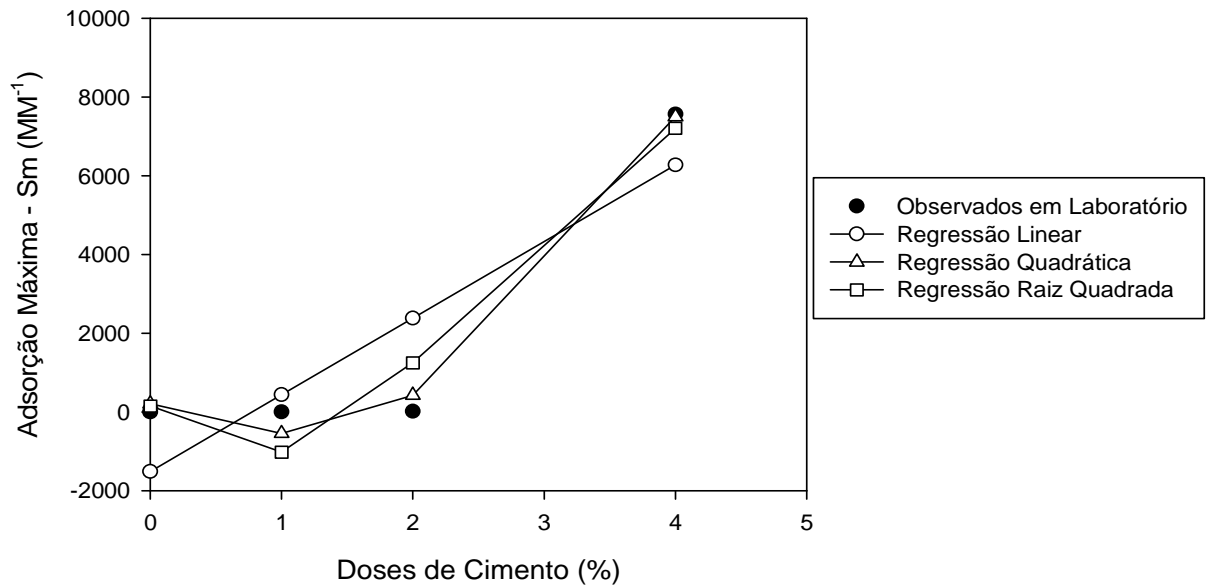
AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$
<b>Argiloso</b>	0,642	0,757	4,329	0,636	13,449	0,756	5318,734	0,693
<b>Arenoso</b>	0,495	0,624	7399,829	0,785	7,754	0,755	75,639	0,822

Entre as curvas de regressão linear, quadrática e raiz quadrada para o chumbo em solução multiespécie, a que melhor ajustou os dados experimentais, tanto para o solo argiloso (Figura 5. 18) quanto para o arenoso e suas misturas (Figura 5.19) foi a raiz quadrada, com os coeficientes de determinação 93,65 e 48,36, nesta ordem (Tabela 5.22).

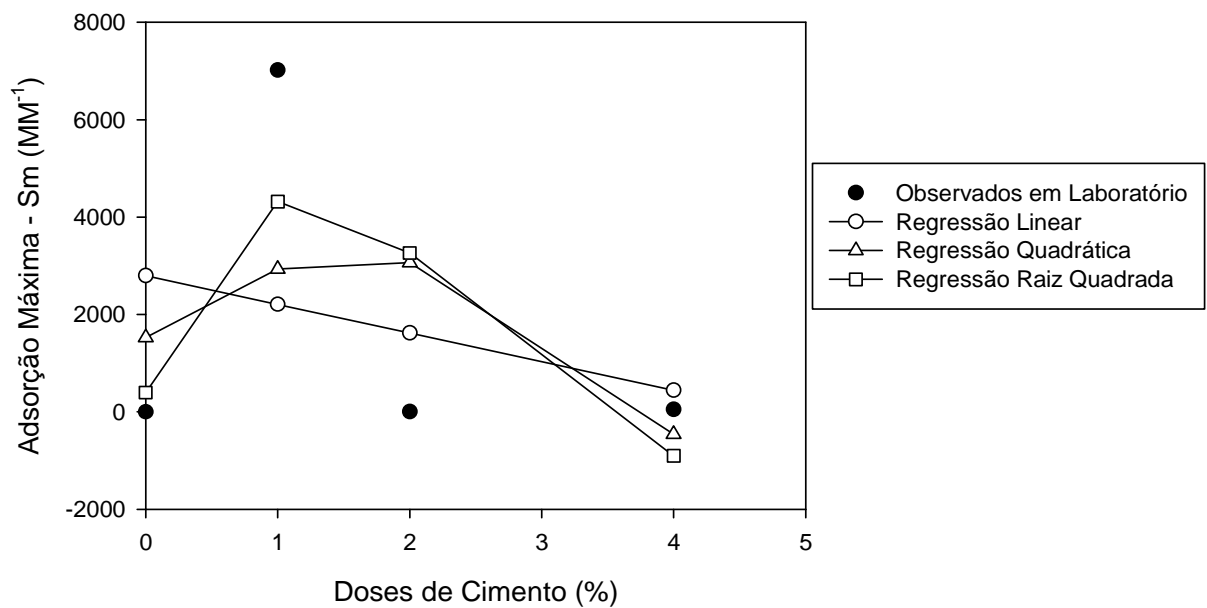
Como o solo argiloso e suas misturas apresentaram um valor adequado para o coeficiente de determinação no ajuste da regressão raiz quadrada, verificou-se que a adição de 1% cimento produzia pequeno decréscimo na adsorção máxima, enquanto que a adição de 2 e 4% provocava o aumento da adsorção máxima. Ou seja, mostrou-se ideal a utilização de doses de cimento acima de 2%.

Já para o solo arenoso e suas misturas, apesar de o melhor ajuste, dentre as curvas de regressão, ter sido raiz quadrada, o coeficiente de determinação foi baixo,

considerando-se assim que a adsorção máxima não pode ser explicada com segurança com base nas doses de cimento analisadas.



**Figura 5. 18** - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo argiloso e suas misturas - soluções multiespécie

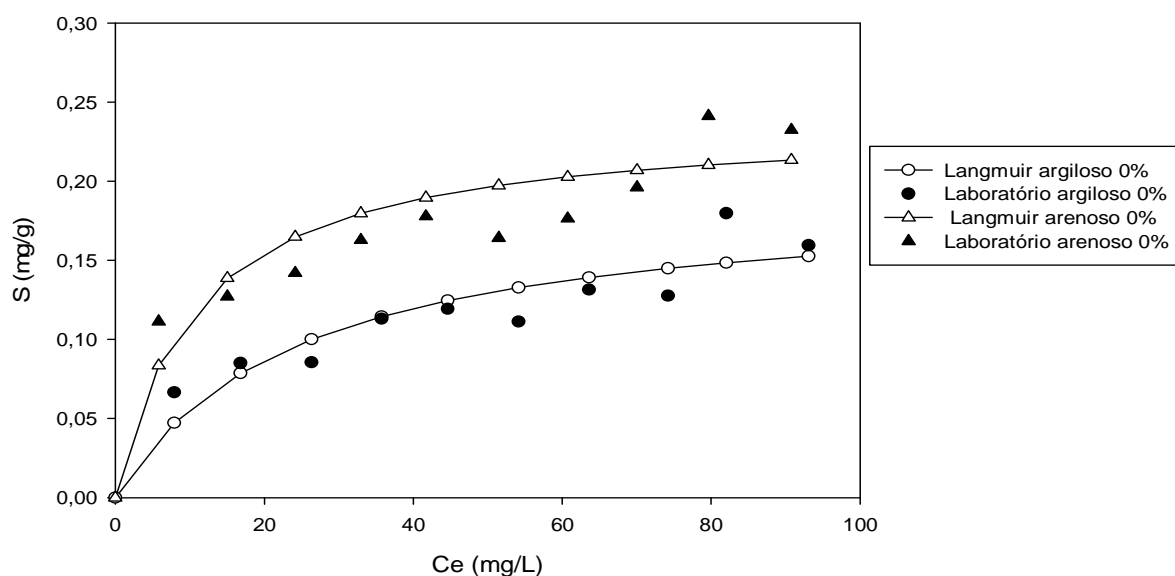


**Figura 5. 19** - Curvas de regressão da adsorção máxima de chumbo para solo arenoso e suas misturas - soluções multiespécie

**Tabela 5. 22** - Parâmetros das curvas de regressão para adsorção máxima de chumbo nos solos argiloso, arenoso e misturas - soluções multiespécie.

Solo	equação	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> (%)
	$y = B_0 + B_1x$	-1508,87267	1945,933905	-	77,26
<b>Argiloso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2X^2$	205,674606	1605,628303	857,273636	98,8
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$	150,455734	4697,243028	5866,611821	93,65
	$y = B_0 + B_1x$	2799,712667	-588,372	-	8,24
<b>Arenoso</b>	$y = B_0 + B_1X + B_2X^2$	1532,451758	2036,668455	-633,630455	21,97
	$y = B_0 + B_1X + B_2X^{0,5}$	395,926774	4574,055638	8498,666525	48,36

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o cádmio em soluções multiespécie em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas na Figuras 5. 20 e os valores de adsorção máxima (Sm) determinados através destas curvas teóricas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva aparecem na Tabela 5. 23.



**Figura 5. 20** - Sorção de cádmio pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie

**Tabela 5. 23** - Adsorção máxima (Sm) de cádmio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie

AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>
<b>Argiloso</b>	0,193	0,683	-	0	-	0	-	0
<b>Arenoso</b>	0,239	0,637	-	0	-	0	-	0

Tendo em vista a impossibilidade em se alcançar ajustes teóricos para as curvas de Langmuir para o cádmio em soluções multiespécie e acrescentadas as doses de 1, 2 e 4% de cimento aos solos argiloso e arenoso, não foi possível avaliar estatisticamente qual a dose de cimento mais vantajosa no ganho de adsorção máxima.

Analogamente ao que foi realizado para as soluções monoespécie, simularam-se as condições de equilíbrio em laboratório utilizando o programa *Visual Minteq* que indicou a não ocorrência de precipitação de cádmio frente aos solos argiloso e arenoso, bem como a precipitação de várias espécies frente às misturas (Tabelas 5.24 a 5.29).

**Tabela 5. 24** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - soluções multiespécie -  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio + Chumbo	9,02	Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	0,951
		Fosfato de cádmio	$Cd_3(PO_4)_2$	4,765
		Hydroxylpyromorphita	$Pb_5(PO_4)(OH)$	18,032
		Hidróxido de chumbo	$Pb(OH)_2$	4,385
		Fosfato de chumbo	$Pb_3(PO_4)_2$	9,513
		Hidrogênio fosfato de chumbo	$PbHPO_4$	0,462
		Tsumebita	$Pb_2Cu(PO_4)(OH)$	9,916

**Tabela 5. 25** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - soluções multiespécie -  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio + Chumbo	10,79	Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	3,548
		Fosfato de cádmio	$Cd_3(PO_4)_2$	0,692
		Hydroxylpyromorphita	$Pb_5(PO_4)(OH)$	3,913
		Litharge	$PbO$	0,58
		Massicot		0,38
		Hidróxido de chumbo	$Pb(OH)_2$	5,12
		óxido de chumbo	$PbO:0,3H_2O$	0,29
		Tsumebita	$Pb_2Cu(PO_4)(OH)$	5,015
		Óxi-hidróxido de chumbo	$Pb_2O(OH)_2$	0,351

**Tabela 5. 26** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento em soluções multiespécie - Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio + Chumbo	11,36	Hidróxido de cádmio	Cd(OH) <sub>2</sub>	3,56
		Hydroxylpyromorphita	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)	4,581
		Hidróxido de chumbo	Pb(OH) <sub>2</sub>	5,03
		óxido de chumbo	PbO:0,3H <sub>2</sub> O	0,2
		Tsumebita	Pb <sub>2</sub> Cu(PO <sub>4</sub> )(OH)	3,755
		Óxi-hidróxido de chumbo	Pb <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	0,17

**Tabela 5. 27** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - soluções multiespécie - Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio + Chumbo	10,56	Hidróxido de cádmio	Cd(OH) <sub>2</sub>	3,333
		Fosfato de cádmio	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,024
		Hydroxylpyromorphita	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)	10,743
		Litharge	PbO	0,752
		Massicot		0,552
		Hidróxido de chumbo	Pb(OH) <sub>2</sub>	5,12
		Fosfato de chumbo	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,351
		óxido de chumbo	PbO:0,3H <sub>2</sub> O	0,462
		Tsumebita	Pb <sub>2</sub> Cu(PO <sub>4</sub> )(OH)	7,742
		Óxi-hidróxido de chumbo	Pb <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	0,695

**Tabela 5. 28** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - soluções multiespécie - Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio + Chumbo	11,25	Hidróxido de cádmio	Cd(OH) <sub>2</sub>	3,548
		Fosfato de cádmio	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,692
		Hydroxylpyromorphita	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> )(OH)	3,913
		Litharge	PbO	0,58
		Massicot		0,38
		Hidróxido de chumbo	Pb(OH) <sub>2</sub>	5,12
		óxido de chumbo	PbO:0,3H <sub>2</sub> O	0,29
		Tsumebita	Pb <sub>2</sub> Cu(PO <sub>4</sub> )(OH)	5,015
		Óxi-hidróxido de chumbo	Pb <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	0,351

**Tabela 5. 29** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento em soluções multiespécie -  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$

Solução	pH	Mineral	fórmula	Índice de saturação
Cádmio	11,66	Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	3,569
		Litharge	$PbO$	0,28
+		Massicot		0,08
Chumbo		Hidróxido de chumbo	$Pb(OH)_2$	4,82
		Tsumebita	$Pb_2Cu(PO_4)(OH)$	2,49

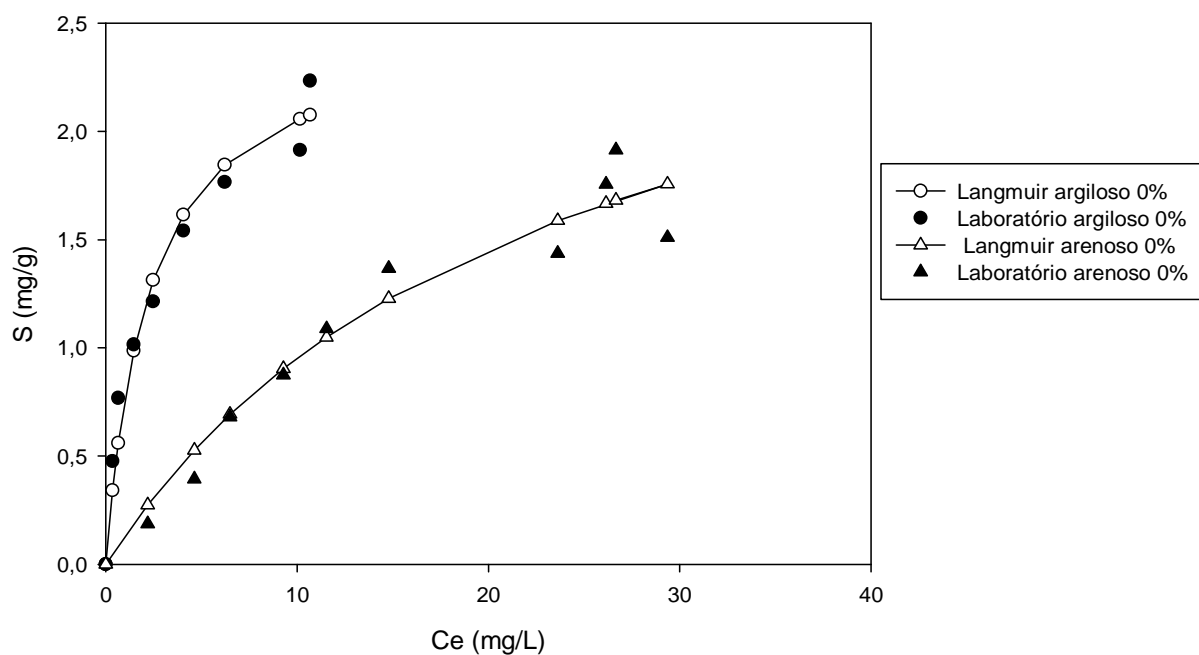
Comparando-se os valores de adsorção máxima para o chumbo e para o cádmio, nas doses ideais definidas de acordo com as análises de regressão, em soluções monoespécie (Tabela 5. 10) e em soluções multiespécie (Tabela 5.21), foi possível perceber que as maiores adsorções de ambos os metais ocorreram em soluções monoespécie, fato já esperado visto que em soluções multiespécie ocorre uma disputa dos metais em solução pelos sítios de troca do solo.

Mesmo não sendo possível ajustar modelos teóricos para o cádmio em soluções multiespécie pode-se imaginar que tal fato não esteja relacionado com um aumento muito expressivo na adsorção, mas sim num aumento na precipitação de tal metal quando em contato com o chumbo.

### 5.3.3. Soluções multiespécie $As^{5+}$ e $Cr^{3+}$

As curvas do modelo teórico de Langmuir para o arsênio em soluções multiespécie estão apresentadas na Figura 5. 21, e os valores de adsorção máxima com seus respectivos coeficientes de determinação estão na Tabela 5. 30.

Os valores de concentrações de equilíbrio, para as amostras com adição de cimento, foram muito baixos, evidenciando adsorção e/ou precipitação muito alta deste metal, fato que impossibilitou o ajuste de curvas teóricas para as misturas, assim como a análise estatística de regressão para determinar a melhor dose de cimento.

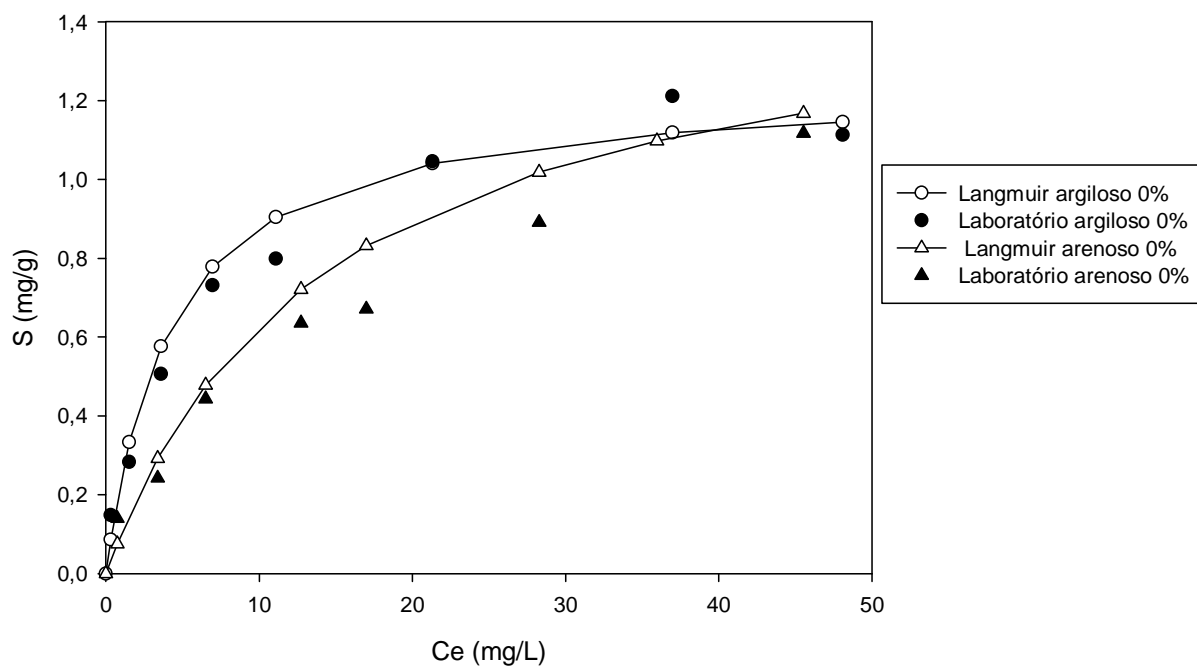


**Figura 5. 21** - Sorção de arsênio pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie  $As^{5+}$  e  $Cr^{3+}$

**Tabela 5. 30** - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de arsênio nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie

AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$	$S_m$	$R^2$
<b>Argiloso</b>	2,5157	0,6301	-	0	-	0	-	0
<b>Arenoso</b>	3,1170	0,9343	-	0	-	0	-	0

As curvas teóricas de ajustes do modelo de Langmuir para o cromo em soluções multiespécie de  $As^{5+}$  e  $Cr^{3+}$  em relação a todos os sorventes analisados estão apresentadas nas Figuras 5. 22 e os valores de adsorção máxima ( $S_m$ ) determinados por meio destas curvas teóricas, assim como os coeficientes de determinação de cada curva aparecem na Tabela 5. 31.



**Figura 5. 22** - Sorção de cromo pelo solo argiloso e arenoso - solução multiespécie  $As^{5+}$  e  $Cr^{3+}$

**Tabela 5. 31** - Adsorção máxima ( $S_m$ ) de cromo nos solos argiloso, arenoso e suas misturas - solução multiespécie

AMOSTRA	0%		1%		2%		4%	
	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>	Sm	R <sup>2</sup>
<b>Argiloso</b>	1,244	0,500	-	0	-	0	-	0
<b>Arenoso</b>	1,537	0,501	-	0	-	0	-	0

Assim como para as amostras em solução monoespécie, não foi possível realizar ajustes teóricos do modelo de Langmuir para as amostras de cromo com acréscimo de cimento devido, sobretudo, aos baixos valores de concentrações de equilíbrio, que podem ser justificados pela expressiva precipitação desse metal.

As espécies químicas precipitadas que foram estimadas através do software Visual *Minteq* estão apresentadas nas Tabelas de 5. 32 a 5. 37.

**Tabela 5. 32** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 1% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	7,25	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	4,035
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,41
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,252
		Metaarseniato de cobre	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O	2,966
		Metaarseniato de manganês	Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :8H <sub>2</sub> O	0,037
		Metaarseniato de chumbo	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,105

**Tabela 5. 33** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 2% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	10,04	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	4,115
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,572
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16,586
		Magnésio Cromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,424
		Metaarseniato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,261

**Tabela 5. 34** - Espécies precipitadas para a mistura solo argiloso + 4% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	11,39	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	3,813
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,968
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16,168
		Magnésio Cromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,322
		Metaarseniato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,489

**Tabela 5. 35** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 1% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	7,58	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	4,129
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,599
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,27
		Magnésio Cromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,795
		Metaarseniato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	1,16
		Metaarseniato de cobre	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O	1,141
		Metaarseniato de manganês	Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :8H <sub>2</sub> O	4,064
		Metaarseniato de chumbo	Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,137

**Tabela 5. 36** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 2% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	10,72	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	4,047
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,435
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17,323
		Magnésio Cromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,555
		Metaarseniato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	4,464

**Tabela 5. 37** - Espécies precipitadas para a mistura solo arenoso + 4% cimento - soluções multiespécie - Cr<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>

<b>Metal</b>	<b>pH</b>	<b>Mineral</b>	<b>fórmula</b>	<b>Índice de saturação</b>
Cromo + Arsênio	11,63	Hidróxido de cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	3,672
		Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,686
		Ferro Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,916
		Magnésio Cromita	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,213
		Metaarseniato de cálcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	5,586

No solo argiloso, a adsorção de cromo aumentou quando em solução multiespécie, enquanto que a de arsênio apresentou comportamento oposto. Em

competição, o cromo substitui o arsênio nos sítios de troca devido, sobretudo, ao seu menor raio hidratado.

No solo arenoso ocorreu aumento expressivo na adsorção de  $\text{As}^{5+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  em soluções multiespécie, que pode ser atribuído ao menor valor de pH das soluções multiespécie (3,30) na concentração de equilíbrio, quando comparado com o pH das soluções monoespécie também no equilíbrio, 3,5 para cromo e 4,5 para o arsênio.

## 6. CONCLUSÕES

Como conclusão geral deste estudo pode-se afirmar, com base nas análises dos resultados de ensaios de equilíbrio em lote, que as misturas dos dois tipos de solo estudados – um com granulometria argilosa e o outro com granulometria arenosa – com cimento demonstram grande capacidade de retenção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), cromo ( $Cr^{3+}$ ) e arsênio ( $As^{5+}$ ), tendo em vista que a adição de cimento aos solos implica na elevação do pH do meio, devido, sobretudo, à presença significativa de carbonatos em sua composição química.

Como conclusões específicas apresentam-se:

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, confirmado pelas análises realizadas por meio do *software Visual Minteq*.

Além da grande precipitação dos metais devido à presença de carbonatos provenientes da adição de cimento, a falta de ajuste dos modelos teóricos de Freundlich ou de Langmuir é também atribuída à competição entre íons pelos sítios de troca do solo, quando analisadas as soluções multiespécie.

Os coeficientes de permeabilidade de ambos os solos foram alterados com a adição de cimento. No solo argiloso houve um acréscimo do coeficiente de permeabilidade de uma ordem e no solo arenoso, um decréscimo também de uma ordem de grandeza, ficando ambos os solos ao final com coeficientes de mesma ordem de grandeza.

Por meio de uma análise estatística de regressão, determinaram-se as doses de cimento ideais para a adsorção de cada metal e, por comparação de valores de adsorção máxima, determinou-se o melhor solo. Para o arsênio, o sorvente analisado que melhor satisfizes às condições de sorção foi o solo arenoso com adição de 2% de cimento; para o chumbo, foi o solo argiloso com 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 devido à completa precipitação do metal.

Para este elemento, o sorvente com melhor sorção foi o solo argiloso, considerados ambos os solos sem a adição de cimento.

Assim a dose ideal de cimento vai depender do metal a ser analisado.

Constatou-se que, na maioria das vezes, a combinação de cimento com solo argiloso gera maior sorção do que a de cimento com solo arenoso, e que a permeabilidade final dos dois tipos de solos manteve-se quase a mesma. Assim, do ponto de vista geotécnico, se torna ideal o uso do solo argiloso em comparação com o arenoso, devido tanto ao potencial de sorção quanto a sua maior estabilidade quando em condições adversas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C.; WENZEL, W.W.; VANGRONSVELD, J.; BOLAN, N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, 122 (2004), pp. 121–142
- ALEXANDRE, J.; ALVES, M. G.; LIMA, T. V. Estudo de estabilização de um solo argiloso com adição de cimento. **Revista Vértices**, v. 8, n. 1/3, jan./dez. 2006.
- ALLOWAY, B. J. (ed). Heavy metal in soils: Trace Metals and metalloids in soils and their bioavailability, **Environmental Pollution 22**. London: Blackie Academic & Professional, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7.ed. São Paulo, 2002, 28 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D4646-03**: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. Pennsylvania, United States, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostras de solo: Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6508**: Grãos de solo que passam na peneira de 4,8 mm: Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180**: Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo - Análise Granulométrica - Procedimento. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7182**: Solo - Ensaio de Compactação - Procedimento. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12023**: Solo-Cimento - Ensaio de Compactação- Procedimento. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14545**: Solo - Determinação do Coeficiente de Permeabilidade de Solos Argilosos a Carga Variável. Rio de Janeiro, 2000.
- BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste Management**, (26) 2006, pp. 689–698

BEITINGER, E. Permeable treatment walls—design, construction, and cost. **EPA 542-R-98-003**, Vienna, Austria, 1998. Disponível em <<https://clu-in.org/download/partner/walls.pdf>>. Acesso em 22 de novembro de 2016.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

CHEN, Q.Y.; TYRER, M.; HILLS, C.D.; YANG, X.M.; CAREY, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. **Waste Manage.**, 29 (2009), pp. 390–403.

COSTA, P. O. S. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

COSTA, O. P.; LOLLO, J. A. Comportamento contrátil de barreiras selantes de solo estabilizado para base de lagoas de tratamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11 n.1, p. 115-120, 2007.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 2011. 230p.

EVERS, G. Practical solutions for the treatment of polluted groundwater. **EPA 542-R-98-003**, Vienna, Austria, 1998. Disponível em <<https://clu-in.org/download/partner/walls.pdf>>. Acesso em 22 de novembro de 2016.

FERREIRA, R. C. **Desempenho físico-mecânico e propriedades termofísicas de tijolos e mini-painéis de terra crua tratada com aditivos químicos**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FREIRE, C. B. **Estudo de sorção de céσιο e estrôncio em argilas nacionais para sua utilização como barreira em repositórios de rejeitos radioativos**. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2007.

GRANDE, F. M. **Fabricação de Tijolos modulares de solo-cimento por prensagem manual com e sem adição de sílica ativa**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL - ITRC. **Permeable Reactive Barriers: Technology Update**. 2011. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/PRB-5-1.pdf>>. Acesso em: 22 de novembro de 2016.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L.R.G. **Boletim Técnico No2: interpretação de análise de solo**, Lavras, 2004.

MACHADO, C. C.; LIMA, D. C.; ALMEIDA, R. M. Estudo do comportamento da mistura solo-cimento reforçado com fibra sintética para uso em estradas florestais. **Revista Cerne**, v. 4, n. 1, p. 123-128, 1998.

MOGHAL, A. A. B. et al. Lime-Amended semi-arid soils in retaining copper, lead, and zinc from aqueous solutions. **Water Air Soil Pollut** (2016) 227: 372.

NASCENTES, C. R. **Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado.** Viçosa, MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa. 2003.

NASCENTES, R. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa. 2006.

PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos.** São Paulo: Oficina de Texto, 2006.

REDDI, L. N.; INYANG, H. I. **Geoenvironmental Engineering - Principles and Applications.** Marcel Dekker. 2000. 494 p.

RIZZO, R. P.; LOLLO, J. A. Capacidade de retenção de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n.3, 250-259, jul/set 2006.

RIZZO, R. P.; RIBEIRO, R. A. V.; LOLLO, J. A. Condutividade hidráulica de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Revista HOLOS Environment**, v.4 n.2, p.114, 2004.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BOOKER, J. R. Clayey barrier systems for waste disposal facilities, **E&FN Spon**, London. 1995. 320 p.

SHACKELFORD, C. D. Contaminant transport. Geotechnical practice for waste disposal. D. E. Daniel, ed., **Chapman & Hall**, Londres. 1993.p. 33-65.

SHACKELFORD, C. D.; ROWE, R. K. Contaminant transport modeling. In: **Congress on Environmental Geotechnics.** Proceedings. Lisboa. 1998. p. 939-956.

SIMON, F.; MEGGYES, T. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. **Land Contamination & Reclamation**, Vol. 8, Issue 2, p. 103-116. 2000.

VITALI, O. P. M. **Efeito da composição de misturas de solo-cimento nos parâmetros de rigidez e de resistência.** 2008. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of Contaminant Transport in Soils.** Developments in Geotechnical Engineering. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 1992. 327 p.