

8

Sorção/precipitação de Cd, Cu e Zn em misturas de solos tropicais com o estabilizante químico RBI Grade 81

Resumo. Este artigo apresenta os resultados da caracterização de três solos da Zona da Mata de Minas Gerais, Brasil, e de suas misturas com o estabilizante químico RBI Grade 81, com vistas a aplicações em obras de engenharia de caráter ambiental. Trabalhou-se com: (i) solos: um solo residual maduro e com dois solos residuais jovens de gnaiss; (ii) teores de estabilizante químico: 2%, 4% e 6% em relação ao peso de solo seco; (iii) período de cura: sete dias em câmara úmida; (iv) ensaios de equilíbrio em lote: soluções mono-espécie contendo Cd, Cu e Zn na forma de nitratos, preparadas em CaCl_2 0,002 mol/L, nas concentrações de 0, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L; e (v) condutividade hidráulica dos solos e de suas misturas com 6% de estabilizante: corpos-de-prova compactados nas energias dos ensaios Proctor Normal e Modificado. Os resultados do presente estudo permitiram concluir que: (i) a adição do estabilizante químico e o aumento da energia de compactação foram responsáveis por reduções nos valores de condutividade hidráulica saturada, provavelmente devido à diminuição dos vazios gerada pela aplicação de um maior esforço de compactação e pela formação de núcleos de cimentação via solubilização de minerais; (ii) o estabilizante em estudo promoveu incrementos significativos nos valores de pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e ponto de carga zero por efeito salino (PCZES), bem como redução nos valores de acidez potencial e elevação da capacidade de tamponamento dos solos analisados; (iii) a estabilização dos solos com o aditivo químico aumentou significativamente as suas capacidades de retenção (sorção/precipitação) dos íons metálicos avaliados; (iv) as misturas em estudo mostraram potencial de uso como sistemas de impermeabilização de bases de aterros sanitários e outras obras de caráter ambiental.

Palavras-chave: Solos tropicais; Estabilização química; Estabilizante químico RBI Grade 81; Metais pesados; Ensaio de equilíbrio em lote; Aplicações ambientais.

Abstract. *This paper presents data on the characterization of three soils from the Zona da Mata of Minas Gerais State, Brazil, and on their admixtures with the chemical stabilizer RBI Grade 81 for geoenvironmental engineering applications. The laboratory testing program is described as follows: (i) soils: a mature and two young residual gneiss soils; (ii) stabilizer contents: 2%, 4% and 6% related to soils dry weight; (iii) samples curing time: seven days in a conditioning chamber; (iv) batch equilibrium tests: Cd, Cu and Zn nitrate mono-component solutions prepared in CaCl₂ 0.002 ml/L in the concentrations 0, 20, 50, 100, 200, 500 and 1000 mg/L; (v) saturated hydraulic conductivity of soils and theirs admixtures with 6% of stabilizer: soil specimens compacted at the standard and modified Proctor compaction efforts. Conclusions drawn from the study are as follows: (i) addition of stabilizer to soils significantly increased theirs pH, cation exchange of charge (CEC), zero point charge determination by saline effect (ZPCSE) and buffering capacity, as well as decreased theirs potential acidity; (ii) addition of the stabilizer led to significant gain in the metallic ions retention capacities (sorption/precipitation) of soils; (iii) addition of the stabilizer to soils and increase in the compaction effort led to drops in their hydraulic conductivity, probably due to void reduction caused by application of a higher compaction effort and formation of cementitious nuclei through minerals solubilization; (iv) the soil mixtures have potential use as impermeable hydraulic barriers for landfills and others geoenvironmental containment systems.*

Keywords: *Tropical soils; Chemical stabilization; RBI Grade 81 chemical stabilizer; Heavy metals; Batch equilibrium test; Geoenvironmental applications.*

8.1. Introdução

A contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas constitui hoje uma das grandes preocupações dos profissionais envolvidos com os problemas relacionados ao meio ambiente, principalmente, levando-se em consideração o fato de que os processos de descontaminação são muito caros, trabalhosos e, até certo ponto, pouco eficientes.

Diversas atividades humanas constituem fontes potenciais de poluição por diferentes grupos de compostos. Como principais atividades geradoras de fontes de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas podem-se citar: o esgoto, o lixo,

as atividades industriais diversas, a construção civil e a agricultura (MAIA, 2004). Mas vale lembrar, que nos últimos anos também tem sido bastante comum a ocorrência de poluição do subsolo por derivados de petróleo em atividades de extração, refino e distribuição.

Dentre os poluentes mais comuns e que são motivo de maior preocupação se encontram os metais pesados (*e.g.* Cd, Cr, Cu, Pb, Zn), os hidrocarbonetos aromáticos, os óleos e gorduras e os sólidos suspensos totais. Com relação a esses contaminantes, merece destaque o grupo dos metais pesados, que são comumente encontrados dissolvidos ou associados a partículas de menores dimensões. Quando solubilizados, esses produtos podem movimentar-se no solo e serem conduzidos até às águas subterrâneas, oferecendo um risco adicional, devido à sua elevada toxicidade e ao fato de se acumularem nos seres vivos e serem transmitidos pela cadeia alimentar.

Embora amplamente utilizado, o termo “metal pesado”, não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Ao se questionar um toxicologista sobre esta definição, este provavelmente dará ênfase aos elementos químicos tóxicos aos mamíferos superiores (zootoxicidade). Ao agrônomo, a ênfase será dada principalmente aos elementos químicos tóxicos às culturas vegetais (fitotoxicidade), cuja contaminação no solo possa diminuir a produtividade agrícola. Um químico poderá enfatizar os elementos cuja densidade atômica é maior que $6,0 \text{ g/cm}^3$ ou massa atômica maior que 20 e que são pertencentes aos grupos de transição e não-transição da tabela periódica dos elementos químicos (ALLOWAY, 1990a). A idéia comum de metais pesados a estas diversas áreas é a de serem metais ou metalóides que estão associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que são essenciais para os seres vivos em baixas concentrações. O termo “metais tóxicos” é uma alternativa ao termo metais pesados, mas é mais emotivo e aplicável somente aos elementos não essenciais, como Pb, Cd, Hg, As, Ti e U e não é apropriado para os elementos que são biologicamente essenciais, como Co, Cu, Mn, Ni, Se e Zn (ALLOWAY, 1990a). Segundo esse autor, os metais pesados também podem ser chamados de “elementos traços”, tendo em vista as pequenas concentrações (frequentemente abaixo de 0,01%) que esses elementos se encontram na crosta terrestre. McBride (1994) considera que tanto os metais essenciais quanto os não essenciais causam problemas ao metabolismo dos seres vivos, se absorvidos acima de certas quantidades.

Diversos estudos têm demonstrado que os metais Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (MATOS et al., 1996; MATOS et al., 2001; FONTES et al., 2000; GOMES et al., 2001; FONTES e GOMES, 2003; AZEVEDO et al., 2003; NASCENTES, 2003). Em contrapartida, encontra-se documentado na literatura relato de experimentos conduzidos em laboratório onde o Cu apresentou elevada mobilidade (REID e BROOKS, 1999; MCKINLEY et al., 2001).

Sendo assim, optou-se por conduzir o presente trabalho com os metais Cd, Cu e Zn. Nos solos, a mobilidade destes elementos depende, fundamentalmente, das reações de sorção-dessorção e precipitação que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema. Estas reações são influenciadas por vários fatores, merecendo destaque a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos (ALLOWAY, 1990b; MCBRIDE, 1994). No que diz respeito aos ligantes inorgânicos, estudos recentes demonstram que a adição produtos como a cal hidratada, o cimento Portland e outros produtos inorgânicos semelhantes têm sido particularmente eficientes na redução da mobilidade de metais pesados no solo (REID e BROOKS, 1999; MCKINLEY et al., 2001; MULLIGAN et al., 2001; BAYAT, 2002a, 2002b; DERMATAS e MENG, 2003; HARTLEY et al., 2004), principalmente pelo fato de que esses produtos elevam muito o pH e favorecem a transformação dos cátions metálicos em hidróxidos, carbonatos e sulfatos insolúveis. Em alguns casos, também é muito comum à incorporação desses íons metálicos à estrutura cristalina da matriz cimentante formada após adição desses produtos ao solo (ALBINO et al., 1996a, 1996b; REID e BROOKS, 1999; MCKINLEY et al., 2001; MULLIGAN et al., 2001).

Nesse sentido, buscou-se com a realização do presente trabalho avaliar o comportamento de três solos tropicais da Zona da Mata de Minas Gerais, Brasil, antes e após adição do estabilizante químico RBI Grade 81, via a realização de ensaios de permeabilidade, análises de caracterização química e eletroquímica e ensaios de equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*). Com relação ao estabilizante químico em estudo, sabe-se que seus constituintes químicos são semelhantes aos encontrados na cal hidratada e no cimento Portland, mas possui uma quantidade considerável de sulfato de cálcio e hidróxido de cálcio em sua massa, produtos que podem favorecer ainda mais as reações de sorção e precipitação de íons metálicos. Além disso, esse estabilizante

químico possui selo verde de qualidade fornecido pelo Ministério do Meio Ambiente de Israel, onde é atualmente produzido. Mas até a presente data, não se dispõe de informações sobre o seu emprego para fins geotécnico-ambientais, tanto ao nível nacional quanto internacional.

Ressalta-se que no presente trabalho, por englobar fenômenos como troca catiônica (adsorção física), absorção e adsorção específica (adsorção química), o termo “sorção” foi preferencialmente usado para se referir às reações aonde há um particionamento de solutos entre as fases líquida e sólida do sistema. As reações de sorção são, em geral, reações de superfície e não implicam na formação de uma nova substância. Já a dessorção é o fenômeno inverso, ou seja, a liberação de soluto para a fase líquida.

8.2. Ensaios de equilíbrio em lote

No presente trabalho utilizou-se apenas o ensaio de equilíbrio em lote para avaliar as concentrações dos íons Cd, Cu e Zn retidas na fase sólida em função da concentração das soluções com esses contaminantes adicionadas nos solos e nas misturas. Mas uma outra ferramenta utilizada para determinação da mobilidade de metais pesados no solo é o ensaio de coluna. Nesse ensaio, considera-se a imposição de gradientes hidráulicos, havendo, assim, velocidades de fluxo similares às de campo, o que torna o seu resultado próximo do real (SHACKELFORD, 1994; SHACKELFORD e REDMOND, 1995; NASCENTES, 2003; DEMUELENAERE et al., 2004). No entanto, para se executar um ensaio de coluna, demandam-se várias semanas ou até mesmo meses (REID e BROOKS, 1999; ELZAHABI e YONG, 2001; MCKINLEY et al., 2001), sendo que esse tempo depende de vários fatores, como por exemplo: energia de compactação, gradiente hidráulico, textura do solo, viscosidade do fluido, entre outros. Shackelford e Redmond (1995) relatam que a estimativa de parâmetros de transporte realísticos em solos argilosos através de ensaios de coluna pode ser alcançada apenas quando se trabalha com velocidades de fluxo relativamente baixas; certamente associadas a ensaios que se processam por um longo período de tempo e, conseqüentemente, trazendo à tona uma maior possibilidade de exposição dos solutos a possíveis processos de degradação química e/ou bioquímica, que podem afetar significativamente a acurácia na determinação dos parâmetros de transporte.

Os resultados obtidos por meio dos ensaios de equilíbrio em lote apresentam, em geral, valores limites máximos, correspondentes à velocidade nula, já que nesses ensaios não ocorre fluxo através do solo. Além disso, como o solo está em suspensão durante o ensaio, a superfície exposta, onde ocorrem reações de sorção e/ou precipitação-dissolução, é máxima, sendo as oportunidades de interação solo-contaminante as maiores possíveis. Mas apesar desses pontos negativos, os ensaios de equilíbrio em lote fornecem, de forma simples e rápida, uma estimativa inicial da capacidade de retenção (sorção/precipitação) e do comportamento de um determinado contaminante no solo (DEMUELENAERE et al., 2004). Devido à boa reprodutibilidade em laboratório, nos ensaios de equilíbrio em lote é possível analisar de uma só vez, e em um curto período de tempo, uma grande quantidade de amostras de solo e a influência de diferentes tratamentos, como, por exemplo, da adição de diferentes teores de um estabilizante químico no comportamento de contaminantes no solo. Por essas razões, optou-se pela utilização dos ensaios de equilíbrio em lote neste trabalho.

8.3. Materiais e métodos

8.3.1. Materiais

O presente estudo foi conduzido com três solos coletados na cidade de Viçosa, localizada na Zona da Mata de Minas Gerais, Brasil, empregando-se um solo residual maduro de gnaiss, pedologicamente classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo (solo 1), e dois solos residuais jovens de gnaiss (solos 2 e 3).

O solo 1 apresenta um horizonte B latossólico de tonalidade amarelada, estrutura granular forte e em blocos individualizados, aspecto poroso, textura argilo-areno-siltosa (61% de argila, 14% de silte e 25% de areia), LL 74% e IP 39%. Segundo o sistema de classificação de solos USC (*Unified Soil Classification*), o mesmo é classificado como CH (argila de alta plasticidade). Os minerais predominantes na fração argila desse solo são a caulinita e a goethita, mas também são encontrados traços de gibbsita. A coleta do solo foi realizada em um talude de corte localizado no lado direito da rodovia que liga as cidades de Viçosa e Paula Cândido, próximo à usina de pré-misturado a frio de Viçosa, entre 4,60 e 5,20 metros contados a partir do topo do talude.

Os solos 2 e 3 referem-se ao manto saprolítico, horizonte C, oriundos de um perfil de intemperismo de solos desenvolvidos do gnaisse do Pré-Cambriano. O solo 2 é abundante em uma vasta área do sudeste brasileiro, apresenta camadas espessas, coloração rósea e argilominerais do grupo das micas na sua fração silte. A sua classificação de acordo com sistema USC é SM (areia siltosa) e apresenta uma textura areno-silto-argilosa (15% de argila, 22% de silte e 63% de areia), LL de 38% e IP de 13%. Sua fração argila é constituída por caulinita, gibbsita e goethita. As amostras relativas a esta ocorrência foram coletadas em um talude de corte situado no lado esquerdo da rodovia que liga Viçosa a Paula Cândido, em frente à entrada do bairro Romão dos Reis, na cidade de Viçosa. O solo 3 é classificado segundo o sistema USC como SC (areia argilosa), apresenta coloração acinzentada, com granulometria areno-silto-argilosa (13% de argila, 17% de silte e 70% de areia), LL de 29% e IP de 9%. Suas frações areia e silte são constituídas basicamente por quartzo, mica e feldspato, em contrapartida em sua fração argila predomina a caulinita, com traços de goethita. O local de coleta da amostra é um talude de corte localizado na Vila Secundino, no Campus da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa.

O agente estabilizante empregado foi o RBI Grade 81, nos teores de 2%, 4% e 6% em relação ao peso de solo seco. Maiores informações sobre esse produto podem ser encontradas nos trabalhos de Trindade et al. (2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b, 2006c) e no sítio eletrônico da empresa *Anyway Solid Environmental Solutions Ltd Kerem Maharal*, fabricante do produto (ANYWAY, 2002, 2003, 2004a, 2004b, 2005a, 2005b, 2005c).

8.3.2. Métodos

8.3.2.1. Coleta e preparação das amostras

As amostras deformadas, representativas quanto à textura e constituição química e mineralógica, foram coletadas em taludes já existentes nos locais de amostragem e, em seguida, armazenadas em sacos plásticos com capacidade para 50 kg e transportadas para o Laboratório de Engenharia Civil (LEC) do Departamento de Engenharia Civil (DEC) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), onde foram secas ao ar, destorroadas, passadas na peneira com abertura de 4,8 mm e acondicionadas em

sacos menores com capacidade para 5 kg, tendo em vista sua utilização nos ensaios de laboratório previstos, podendo-se referir a: (i) ensaios de compactação e permeabilidade; e (ii) ensaios direcionados às análises químicas, eletroquímicas e ambientais.

No que se refere à preparação das amostras deformadas para realização dos ensaios de laboratório, foram obedecidos os procedimentos recomendados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1986a). No entanto, as amostras das misturas solo-RBI Grade 81 utilizadas nas análises químicas, eletroquímicas e ambientais foram preparadas conforme descrito nos parágrafos subseqüentes.

As amostras das misturas foram submetidas à cura, ou incubação, por um período de sete dias. Durante o período de cura, as amostras foram mantidas sob as condições de umidade correspondentes aos teores ótimos de umidade de cada um dos solos utilizados no presente estudo, determinados via ensaios de compactação realizados na energia do ensaio Proctor Normal.

Para cada um dos solos analisados, preparou-se misturas com 2%, 4% e 6% de RBI Grade 81. Posteriormente à adição do aditivo químico, procedeu-se à homogeneização para incorporá-lo uniformemente ao solo, adicionou-se água, realizou-se nova homogeneização e, por fim, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos que foram devidamente selados e deixados em câmara úmida (com umidade relativa superior a 95%) durante o período de cura, evitando-se que as amostras perdessem água e, conseqüentemente, as reações químicas de interesse não ocorressem.

Após a cura, as amostras foram secas ao ar, destorroadas em almofariz com auxílio de uma mão de gral e passadas em peneira com abertura de 2 mm. Em seguida, determinou-se a umidade residual de cada amostra e deu-se início à realização das análises químicas, eletroquímicas e ambientais.

8.3.2.2. Ensaios de compactação

Os ensaios de compactação foram realizados nas energias dos ensaios Proctor Normal e Modificado, segundo metodologia recomendada pela ABNT (1986b), para determinação da umidade ótima (w_{ot}) e do peso específico aparente seco máximo ($\gamma_{dm\acute{a}x}$) dos solos e de suas misturas com 6% de RBI Grade 81, com compactação das misturas

entre duas a quatro horas após a adição do estabilizante, obedecendo-se aos procedimentos comuns às misturas solo-cimento e solo-cal.

8.3.2.3. Ensaios de permeabilidade

O procedimento empregado na realização dos ensaios para determinação da condutividade hidráulica foi o de permeabilidade com carga variável (ABNT, 2000).

Os ensaios foram realizados em corpos-de-prova dos solos 1, 2 e 3 e de suas misturas com 6% de RBI Grade 81 compactados nos parâmetros ótimos (w_{ot} e $\gamma_{dm\acute{a}x}$) das energias dos ensaios Proctor Normal e Modificado. Os corpos-de-prova foram moldados segundo a metodologia descrita no método de ensaio DNER-ME 202 do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER, 1994), atualmente Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes (DNIT), obedecendo-se aos limites apresentados a seguir: peso específico aparente seco máximo $\pm 0,30 \text{ kN/m}^3$ e umidade ótima $\pm 0,5\%$.

Os corpos-de-prova das misturas foram submetidos à cura em câmara úmida por um período de sete dias antes de dar início aos ensaios de permeabilidade.

8.3.2.4. Análises químicas e eletroquímicas

A caracterização do complexo sortivo dos materiais analisados foi realizada segundo os procedimentos preconizados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997), considerando-se para cada análise a média de três determinações. Os cátions trocáveis Ca^{2+} e Mg^{2+} foram extraídos em KCl 1 mol/L e determinados por espectrometria de absorção atômica. O cátion Al^{3+} , extraído por KCl 1 mol/L, foi determinado volumetricamente por titulação com NaOH 0,025 mol/L. A acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foi determinada via extração com acetato de cálcio 0,5 mol/L a pH 7,0 e posterior titulação com NaOH. Os cátions K^+ e Na^+ foram extraídos por extrator Mehlich-1 e determinados por fotometria de chama. A partir dos resultados destas análises, foi possível determinar: (i) a soma de bases trocáveis (SB): $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$; (ii) a capacidade de troca de cátions potencial ou total (CTC): $\text{SB} + (\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$; (iii) a saturação por bases (V%): $(\text{SB} / \text{CTC}) \times 100$.

Os elementos Cd, Cu e Zn presentes nos solos e nas misturas foram extraídos por extrator Mehlich-1 e quantificados por espectrometria de absorção atômica (EMBRAPA, 1997).

Os teores de matéria orgânica foram obtidos a partir da determinação das concentrações de carbono orgânico, utilizando-se o método de Walkey Black (EMBRAPA, 1997).

Os valores de pH em H₂O e em KCl 1 mol/L foram determinados por potenciometria, utilizando-se proporções de 1:2,5 (volume/volume) de solo:solução (EMBRAPA, 1997).

Segundo Fontes et al., (2001), para os materiais com predominância de colóides com carga variável, existe um determinado valor de pH onde as curvas de titulação realizadas com soluções de diferentes concentrações de eletrólitos se interceptam. Nesse ponto, as concentrações dos íons H⁺ e OH⁻ adsorvidos são as mesmas e a carga líquida independe da concentração salina, tornando-se nula e recebendo a denominação de Ponto de Carga Zero por Efeito Salino (PCZES). A determinação desse parâmetro é de grande importância em estudos de físico-química dos solos com cargas variáveis, pois alguns fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface sólido/líquido (como, por exemplo, a sorção de cátions e ânions) são influenciados pela distribuição superficial de cargas elétricas, que varia em função da diferença existente entre os valores de pH e de PCZES.

Fontes et al. (2001) destacam que a terminologia para o termo PCZES (Ponto de Carga Zero por Efeito Salino) difere da apresentada por Camargo et al. (1986), Alleoni e Camargo (1993) e Camargo e Alleoni (1996), que propõem o termo Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN). No entanto, a terminologia PCZES não é invalidada, tendo em vista que a invariância da densidade da carga protônica líquida $(\partial\sigma_H/\partial I)_T$ é consequência da variação de cargas em colóides anfotéricos que caracterizam uma condição de igualdade a zero (FONTES et al., 2001).

O PCZES é utilizado como estimativa do ponto de carga zero (PCZ) dos solos e, nos últimos anos, tem sido comumente determinado por titulação potenciométrica (VAN RAIJ e PEECH, 1972; PARKER et al., 1979; CAMARGO et al., 1986; MARCANO-MARTINEZ e MCBRIDE, 1989; SIQUEIRA et al., 1990; CHAVES e TRAJANO, 1992; DYNIA e CAMARGO, 1998; APPEL et al., 2003).

No presente trabalho optou-se por adotar os procedimentos descritos por van Raij e Peech (1972), com algumas adaptações propostas por Camargo et al. (1986) e Appel et al. (2003), na determinação do PCZES dos materiais em estudo (solos 1, 2 e 3 e suas misturas).

Foram preparados seis grupos de nove copos descartáveis de 50 mL, sendo que no primeiro, terceiro e quinto grupos não se adicionou solo e, nos três grupos restantes, foram adicionados 4 g de solo em cada um dos copos. Em seguida, foram adicionados 12,5 mL de solução de NaNO_3 , nas seguintes concentrações: 0,2; 0,02 e 0,002 mol/L, como mostra o croqui esquemático apresentado na Figura 8.1. Considerando-se os nove copos de cada grupo, não se adicionou nada ao copo central e, partindo-se dele, foram adicionados 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mL de HCl 0,1 mol/L nos copos à esquerda e 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mL de NaOH 0,1 mol/L nos copos à direita, em todos os grupos, como ilustrado na Figura 8.1.

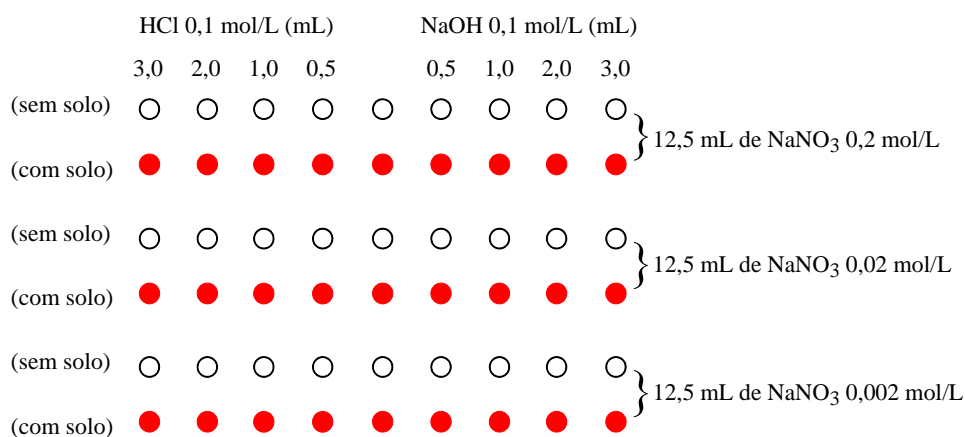


Figura 8.1. Materiais adicionados nos 54 copos descartáveis de 50 mL para execução da marcha analítica para determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES).

Após a adição de HCl e NaOH , completou-se o volume para 25 mL com água destilada em cada um dos copos, fazendo com que as concentrações finais de NaNO_3 passassem a assumir os seguintes valores: 0,1; 0,01 e 0,001 mol/L. Em seguida, agitou-se com bastão de vidro, vigorosamente, todas as misturas, as quais foram deixadas em repouso por um período de 24 horas, com os copos devidamente cobertos para evitar uma possível contaminação e evaporação da solução. No final desse período, todas as

misturas foram novamente agitadas e se determinou o pH do sobrenadante por potenciometria.

8.3.2.5. Ensaios de equilíbrio em lote realizados com Cd, Cu e Zn

Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote conduzidos com os metais pesados Cd, Cu e Zn. Foram preparadas soluções mono-espécie contendo os metais pesados anteriormente referidos, na forma de sais de nitrato [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] com certificação de alta pureza com relação aos metais de interesse (padrão Merck®), normalmente excedendo 99,9%, dissolvidos em CaCl_2 0,002 mol/L, nas seguintes concentrações: 0, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L.

Roy et al. (1992) recomendam que o ensaio seja repetido para os intervalos de 1, 24, 48 e 72 horas, para a mesma razão solo:solução. O tempo de equilíbrio é definido como o mínimo necessário para se estabelecer uma mudança menor ou igual a 5% por intervalo de 24 horas. Porém, esses autores citam, também, que em diversas pesquisas sobre a influência do tempo de ensaio na determinação da adsorção, o tempo de 24 horas foi o suficiente para o equilíbrio das reações. Devido a esse fato, não foi pesquisado o tempo de equilíbrio, utilizando-se nos ensaio de equilíbrio em lote o tempo de 24 horas.

Foram colocadas amostras de cada um dos materiais em estudo (solos e misturas), em triplicata, para agitar com as soluções dos metais pesados, na proporção, em peso, de 1:10 (solo:solução). Assim, em 21 tubos de centrífuga tipo *Falcon* de polietileno de alta densidade (material reconhecido pela sua inexpressiva capacidade de adsorção de metais), com fundo cônico e com capacidade para 50 mL, foram adicionados 2,5 g de solo seco e 25 mL de solução contendo os metais pesados. Em seguida, os tubos foram tampados e agitados a 150 oscilações por minuto, por um período de 24 horas, à temperatura ambiente ($T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm por um período de 5 minutos para a separação dos sobrenadantes, os quais, após filtração em papel filtro rápido, foram recolhidos em frascos plásticos e acondicionados em geladeira até a determinação dos elementos analisados (Cd, Cu e Zn) por espectrofotometria de absorção atômica.

As concentrações de Cd, Cu e Zn sorvidos pelos materiais em estudo foram obtidas pela diferença entre suas concentrações iniciais (concentrações das soluções adicionadas - C_0) e aquelas após o período de agitação (concentrações das soluções após o equilíbrio - C_e). Destaca-se que não sendo possível realizar a separação das quantidades das massas sorvida e precipitada, é mais conveniente utilizar os termos “retenção” ou “sorção/precipitação” em substituição ao termo “sorção”. A relação entre as quantidades de cada um dos íons metálicos sorvidos/precipitados por unidade de massa de sólidos secos (S_c) e suas respectivas concentrações remanescentes em solução (C_e), depois de atingido o equilíbrio, define o coeficiente de distribuição K_d ou a função de distribuição K_f (REDDY e DUNN, 1986; ANDERSON e CHRISTENSEN, 1988; MCLEAN e BLEDSOE, 1992; SHACKELFORD, 1994).

Para descrever convenientemente a relação gráfica entre a concentração de metal retida pela fase sólida e aquela em solução após o equilíbrio são utilizadas equações matemáticas denominadas “isotermas de sorção”. A análise das isotermas de sorção é uma técnica útil para se estudar a retenção de metais pesados em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvato (contaminante) está preso ao solo (MORERA et al., 2001). Além disso, modelos de transporte para avaliação da mobilidade de elementos químicos no solo, também, requerem parâmetros gerados pelas isotermas de sorção. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos a fim de melhor ajustar as isotermas de sorção aos dados obtidos experimentalmente em cada caso. Mas os modelos mais frequentemente utilizados são os de Freundlich e Langmuir (YONG et al., 1992), respectivamente, descritos pelas Equações 8.2 e 8.3. Na Equação 8.2, se o coeficiente β for unitário, a relação é linear e o parâmetro K_f é substituído pelo coeficiente de distribuição K_d , conforme ilustrado na Equação 8.1.

$$S_c = K_d \cdot C_e \dots\dots\dots (8.1)$$

$$S_c = K_f \cdot C_e^\beta \dots\dots\dots (8.2)$$

$$S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)} \dots\dots\dots (8.3)$$

em que: (S_e) representa a massa de soluto (adsorvato) associada à fase sólida de um determinado material (adsorvente); (C_e) é a concentração de contaminante que permanece em solução após equilíbrio; (Q) é a capacidade de retenção em relação à substância de interesse; (K_L) é a constante relacionada com a energia de sorção; (K_f) é a função de distribuição ou coeficiente de Freundlich que indica a capacidade do solo em reter um soluto; (β) é uma constante adimensional de ajuste do modelo de Freundlich que indica a afinidade do solo pelo soluto; e (K_d) é o coeficiente de distribuição.

Aos dados obtidos nessas análises, ajustaram-se os modelos de Freundlich e de Langmuir, descritos pelas Equações 8.2 e 8.3. Inicialmente, plotou-se os dados experimentais com o intuito de visualizar o comportamento geral dos mesmos e detectar a presença de valores discrepantes, candidatos a *outliers*, que destoaram do conjunto de dados e que alteraram os valores das médias. Em seguida, verificou-se a normalidade dos resultados (com base nos testes de Shapiro-Wilk e de Kolmogorov-Smirnov, considerando-se significativos os níveis de probabilidade inferiores a 0,05), necessária para a aplicação dos testes estatísticos convencionais (teste F e teste t de Student). O ajuste dos modelos de Freundlich e de Langmuir englobou as seguintes análises: (i) determinação das variâncias, dos desvios-padrões e dos coeficientes de variação; (ii) verificação da significância das variáveis de cada modelo avaliado; (iii) determinação dos coeficientes de determinação (R^2); (iv) verificação da coerência dos sinais associados aos coeficientes das equações; e (v) análises de resíduos. Os resultados das análises de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: (i) homogeneidade da variância; (ii) distribuição normal dos resíduos; (iii) ausência de multicolinearidade; e (iv) inexistência de valores periféricos.

Em uma análise adicional, foi realizado um estudo com o intuito de avaliar a influência dos atributos químicos e eletroquímicos dos solos e das misturas nos coeficientes das equações de Freundlich (β e K_f) e de Langmuir (Q e K_L), a partir da elaboração de matrizes de correlação.

8.4. Resultados e discussão

8.4.1. Compactação e permeabilidade

As Tabelas 8.1 e 8.2 apresentam os valores dos parâmetros ótimos de compactação (w_{ot} e $\gamma_{dm\acute{a}x}$) dos solos 1, 2 e 3 e de suas misturas.

Tabela 8.1. Resultados dos ensaios de compactação realizados na energia do ensaio Proctor Normal

Porcentagem de RBI Grade 81	Solo 1		Solo 2		Solo 3	
	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)
0	13,85	30,78	15,07	17,98	17,71	13,11
6	13,64	32,70	14,81	20,35	16,08	14,08

Tabela 8.2. Resultados dos ensaios de compactação realizados na energia do ensaio Proctor Modificado

Porcentagem de RBI Grade 81	Solo 1		Solo 2		Solo 3	
	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)	$\gamma_{dm\acute{a}x}$ (kN/m ³)	w_{ot} (%)
0	15,17	27,32	17,49	14,31	19,68	9,95
6	14,35	30,35	16,92	16,11	18,12	12,10

Observou-se que os teores ótimos de umidade dos solos aumentaram com a adição do aditivo químico, para as energias de compactação empregadas. No que diz respeito aos pesos específicos aparentes secos máximos, verificou-se menores valores desse parâmetro associados aos solos estabilizados com 6% de aditivo químico. Observou-se, também, que o aumento da energia de compactação foi responsável por acréscimos nos valores de peso específico aparente seco máximo e reduções nos valores do teor de umidade ótimo do solo e respectivas misturas.

Acredita-se que o aumento do teor ótimo de umidade com a adição do RBI Grade 81, deve-se ao maior consumo da água necessário às reações de hidratação do estabilizante, tendo em vista que o produto pode ser considerado um cimento hidráulico. Já as reduções dos valores de peso específico aparente seco máximo podem ser atribuídas às ligações entre as partículas finas dos solos geradas por reações instantâneas (troca catiônica e floculação), favorecendo a formação de agregados maiores que, conseqüentemente, produzem um material com estrutura ligeiramente mais porosa.

Os valores das condutividades hidráulicas (K_{20}) dos solos 1, 2 e 3 e de suas misturas com 6% de estabilizante químico, obtidos a partir dos ensaios de

permeabilidade com carga variável e corrigidos para a temperatura de 20 °C, encontram-se na Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Resultados dos ensaios de permeabilidade realizados em corpos-de-prova dos solos 1, 2 e 3 e de suas misturas com 6% de estabilizante químico, compactados na energia dos ensaios Proctor Normal e Modificado

Designação das amostras	Porcentagem de RBI Grade 81	Energia de compactação	Parâmetros de moldagem dos corpos-de-prova ensaiados				K_{20} (cm/s x 10 ⁻⁷)
			γ_d (kN/m ³)	w (%)	n	e	
Solo 1	0	Proctor Normal	13,87	30,53	0,49	0,95	9,52
		Proctor Modificado	15,02	27,58	0,44	0,80	0,18
	6	Proctor Normal	13,74	32,55	0,49	0,95	5,08
		Proctor Modificado	14,37	30,21	0,46	0,86	0,08
Solo 2	0	Proctor Normal	15,08	18,03	0,40	0,68	41,43
		Proctor Modificado	17,45	14,56	0,32	0,46	5,52
	6	Proctor Normal	14,94	20,13	0,42	0,73	11,76
		Proctor Modificado	16,95	16,15	0,34	0,52	1,85
Solo 3	0	Proctor Normal	17,66	13,19	0,30	0,43	32,80
		Proctor Modificado	19,59	10,03	0,22	0,29	8,19
	6	Proctor Normal	15,71	13,98	0,39	0,63	12,47
		Proctor Modificado	18,26	11,91	0,29	0,40	3,75

Os solos 1, 2 e 3 não tratados apresentaram valores de condutividade hidráulica, respectivamente, de 9,52, 41,43 e 32,80 x 10⁻⁷ cm/s para os corpos-de-prova compactados na energia do ensaio Proctor Normal e 0,18, 5,52 e 8,19 x 10⁻⁷ cm/s quando se empregou a energia de compactação do ensaio Proctor Modificado. O aumento da energia de compactação foi responsável por diminuições na condutividade hidráulica da ordem de 53, 8 e 4 vezes, respectivamente, para os solos 1, 2 e 3. Dessa forma, pode-se relacionar o maior efeito do aumento da energia de compactação na condutividade hidráulica dos solos mais argilosos, como é o caso do solo 1.

Em semelhança ao solo 1, em geral, os latossolos brasileiros possuem microagregados constituídos por partículas muito finas, orientadas de forma aleatória, formadas pelas assembléias dos minerais caulinita e gibbsita envelopadas e cimentadas por oxihidróxidos de ferro responsáveis pela estabilidade de sua organização (SCHAEFER, 2001). Sabe-se, também, que além da estabilidade natural das partículas finas desses solos, os mesmo são extremamente sujeitos aos efeitos da sucção quando a umidade encontra-se no ramo seco e mesmo próximo à ótima da curva de compactação. Os microagregados de argila presentes nesses solos possuem em seu interior uma

grande quantidade de vazios que são eliminados somente após a aplicação de um elevado esforço de compactação capaz de quebrá-los. Assim, explica-se a significativa redução na condutividade hidráulica do solo 1 com o aumento da energia de compactação. Carvalho et al. (1981) e Trindade et al. (2006c) relatam que a aplicação de energias de compactação muito altas nos latossolos brasileiros promove o aparecimento de vazios fissurais muito pequenos, próximos uns dos outros e orientados perpendicularmente ao eixo de compactação. Ainda segundo esses autores, nem sempre se alcança uma maior resistência mecânica com a aplicação de um grande esforço de compactação, que pode levar à completa destruição da microestrutura do material, em geral, naturalmente estável. Mas a partir dos dados apresentados no presente estudo, verificou-se que no que diz respeito à permeabilidade do solo 1, o aumento da energia de compactação foi responsável por melhoria nesse parâmetro.

Os solos 2 e 3 são predominantemente constituídos por uma grande quantidade de grãos de quartzo e nódulos pseudomórficos dispersos aleatoriamente em uma pequena quantidade de plasma argiloso (TRINDADE et al., 2006c). Nessas condições, um esforço de compactação correspondente à energia do ensaio Proctor Normal já é suficiente para promover um bom arranjo entre partículas e uma elevada redução de vazios. Por esse motivo, o aumento da energia de compactação não provocou quedas na condutividade hidráulica dos solos 2 e 3 tão expressivas quanto à observada no solo 1.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8.3 foi possível observar que os solos 1, 2 e 3 estabilizados com 6% de RBI Grade 81 possuem condutividade hidráulica, respectivamente, de 5,08, 12,76 e $16,47 \times 10^{-7}$ cm/s, quando os corpos-de-prova foram compactados na energia do ensaio Proctor Normal, e 0,08, 1,85 e $3,75 \times 10^{-7}$ cm/s, quando estes foram moldados aplicando-se a energia de compactação do ensaio Proctor Modificado. No caso das misturas, a redução na condutividade hidráulica promovida pelo aumento da energia de compactação foi menor que a observados nos solos não tratados, podendo se referir a diminuições da ordem de 2, 6 e 3 vezes, respectivamente, para os solos 1, 2 e 3.

Quanto ao efeito do estabilizante químico na condutividade hidráulica dos solos analisados, os dados ilustrados na Tabela 8.3 mostram que todas as misturas apresentaram valores de condutividade hidráulica inferiores àqueles correspondentes aos solos não tratados. No caso dos corpos-de-prova compactados na energia do ensaio Proctor Normal, a adição de 6% de RBI Grade 81 foi responsável por reduções de na

condutividade hidráulica dos solos 1, 2 e 3, respectivamente, da ordem de 2, 4 e 3 vezes. Já os corpos-de-prova das misturas dos solos 1, 2 e 3 compactados na energia do ensaio Proctor Modificado apresentaram valores de condutividade hidráulica, respectivamente, da ordem de 2, 3 e 2 vezes menores que os corpos-de-prova desses solos não tratados e compactados na mesma energia.

Os parâmetros de moldagem dos corpos-de-prova apresentados na Tabela 8.3 indicam que o estabilizante químico promoveu aumentos nos valores de porosidade (n) e índice de vazios (e) dos solos em estudo. No entanto, vale lembrar que os valores de porosidade foram calculados, utilizando-se as formulações envolvendo os diversos índices físicos dos solos, tomando-se os dados dos corpos-de-prova imediatamente após a compactação. Trindade et al. (2006c) relatam que o RBI Grade 81 ao ser adicionado aos solos 1, 2 e 3 promoveu, em um pequeno período de tempo, modificações nos parâmetros de consistência e na granulometria devido às reações envolvendo a troca de cátions, bem como às alterações na microestrutura via floculação das partículas desses solos. Com base nessas informações, acredita-se que seja possível relacionar os maiores valores de porosidade das misturas com as modificações na microestrutura dos solos devido à floculação e/ou cimentação de suas partículas.

Mas, apesar das misturas dos solos 1, 2 e 3 com 6% de estabilizante químico apresentarem maiores valores de porosidade logo após a moldagem dos corpos-de-prova, infere-se que, após os sete dias de cura dessas misturas, ocorreram reações de curto e médio prazo responsáveis pela solubilização dos minerais presentes nos solos e, conseqüentemente, pela formação de um gel cimentício que envolveu os microagregados, os pseudomorfos e os grãos remanescentes, formando uma massa com matriz de poros extremamente fechada e com estrutura aparentemente densa e altamente resistente, como descrito por Trindade et al. (2006c). Essas observações corroboram o fato da adição do estabilizante aos solos promover reduções nos valores de suas condutividades hidráulicas.

8.4.2. Caracterização química e eletroquímica

Os resultados das caracterizações química e eletroquímica (pH em H₂O e pH em KCl) dos solos e das misturas encontram-se apresentados nas Tabelas 8.4 a 8.6.

Tabela 8.4. Resultados da caracterização química e eletroquímica do solo 1 e de suas misturas

Característica		Porcentagem de RBI Grade 81			
		0	2	4	6
pH H ₂ O	-	6,12† ± 0,13§	8,16† ± 0,10§	9,17† ± 0,14§	9,68† ± 0,18§
pH KCl	-	5,96† ± 0,13§	7,94† ± 0,10§	8,94† ± 0,06§	9,36† ± 0,14§
K ⁺	cmol _c /kg	0,05† ± 0,01§	0,13† ± 0,01§	0,25† ± 0,02§	0,41† ± 0,01§
Na ⁺	cmol _c /kg	0,02† ± 0,00§	0,03† ± 0,00§	0,05† ± 0,00§	0,06† ± 0,01§
Ca ²⁺	cmol _c /kg	0,94† ± 0,01§	17,27† ± 0,74§	25,31† ± 0,72§	39,07† ± 2,66§
Mg ²⁺	cmol _c /kg	0,09† ± 0,01§	0,12† ± 0,04§	0,29† ± 0,03§	0,31† ± 0,03§
Al ³⁺	cmol _c /kg	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
(H ⁺ + Al ³⁺)	cmol _c /kg	0,99† ± 0,11§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
SB	cmol _c /kg	1,10† ± 0,03§	17,56† ± 0,76§	25,91† ± 0,76§	39,85† ± 2,66§
CTC	cmol _c /kg	2,09† ± 0,11§	17,56† ± 0,76§	25,91† ± 0,76§	39,85† ± 2,66§
V%	%	52,6† ± 2,9§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§
MO	g/kg	5,1† ± 0,8§	3,9† ± 0,3§	5,9† ± 0,5§	5,1† ± 0,4§
Cd ²⁺	mg/kg	0,03† ± 0,01§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
Cu ²⁺	mg/kg	0,17† ± 0,01§	0,15† ± 0,03§	0,16† ± 0,02§	0,18† ± 0,03§
Zn ²⁺	mg/kg	11,50† ± 2,10§	11,00† ± 1,50§	24,30† ± 1,80§	17,10† ± 1,20§

† e § representam, respectivamente, a média e o desvio padrão

Tabela 8.5. Resultados da caracterização química e eletroquímica do solo 2 e de suas misturas

Característica		Porcentagem de RBI Grade 81			
		0	2	4	6
pH H ₂ O	-	5,37† ± 0,10§	8,45† ± 0,30§	9,55† ± 0,18§	9,76† ± 0,27§
pH KCl	-	4,45† ± 0,16§	8,42† ± 0,21§	9,48† ± 0,19§	9,70† ± 0,10§
K ⁺	cmol _c /kg	0,01† ± 0,00§	0,12† ± 0,01§	0,18† ± 0,02§	0,21† ± 0,01§
Na ⁺	cmol _c /kg	0,01† ± 0,00§	0,03† ± 0,00§	0,06† ± 0,01§	0,08† ± 0,02§
Ca ²⁺	cmol _c /kg	0,42† ± 0,06§	15,59† ± 0,43§	24,67† ± 0,63§	35,44† ± 2,71§
Mg ²⁺	cmol _c /kg	0,04† ± 0,01§	0,15† ± 0,02§	0,08† ± 0,01§	0,07† ± 0,02§
Al ³⁺	cmol _c /kg	0,32† ± 0,04§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
(H ⁺ + Al ³⁺)	cmol _c /kg	1,32† ± 0,19§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
SB	cmol _c /kg	0,49† ± 0,07§	15,88† ± 0,45§	24,99† ± 0,64§	35,80† ± 2,74§
CTC	cmol _c /kg	1,81† ± 0,17§	15,88† ± 0,45§	24,99† ± 0,64§	35,80† ± 2,74§
V%	%	27,1† ± 4,9§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§
MO	g/kg	1,4† ± 0,1§	1,5† ± 0,2§	1,6† ± 0,3§	1,4† ± 0,2§
Cd ²⁺	mg/kg	0,09† ± 0,07§	0,22† ± 0,18§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
Cu ²⁺	mg/kg	0,10† ± 0,02§	0,35† ± 0,05§	0,38† ± 0,07§	0,33† ± 0,06§
Zn ²⁺	mg/kg	4,30† ± 0,70§	7,10† ± 0,50§	6,00† ± 0,50§	3,90† ± 0,20§

† e § representam, respectivamente, a média e o desvio padrão

Tabela 8.6. Resultados da caracterização química e eletroquímica do solo 3 e de suas misturas

Característica		Porcentagem de RBI Grade 81			
		0	2	4	6
pH H ₂ O	-	5,28† ± 0,06§	8,49† ± 0,33§	9,75† ± 0,18§	9,96† ± 0,25§
pH KCl	-	4,27† ± 0,11§	8,34† ± 0,25§	9,64† ± 0,20§	9,77† ± 0,15§
K ⁺	cmol _c /kg	0,18† ± 0,01§	0,26† ± 0,01§	0,30† ± 0,02§	0,32† ± 0,01§
Na ⁺	cmol _c /kg	0,02† ± 0,01§	0,08† ± 0,03§	0,10† ± 0,03§	0,11† ± 0,03§
Ca ²⁺	cmol _c /kg	0,59† ± 0,16§	13,83† ± 0,75§	23,66† ± 0,69§	35,98† ± 0,35§
Mg ²⁺	cmol _c /kg	0,25† ± 0,02§	0,09† ± 0,02§	0,05† ± 0,01§	0,04† ± 0,01§
Al ³⁺	cmol _c /kg	1,02† ± 0,09§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
(H ⁺ + Al ³⁺)	cmol _c /kg	1,54† ± 0,21§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§
SB	cmol _c /kg	1,04† ± 0,15§	14,25† ± 0,76§	24,11† ± 0,69§	36,46† ± 0,33§
CTC	cmol _c /kg	2,58† ± 0,16§	14,25† ± 0,76§	24,11† ± 0,69§	36,46† ± 0,33§
V%	%	40,3† ± 6,4§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§	100,0† ± 0,0§
MO	g/kg	1,3† ± 0,2§	1,3† ± 0,3§	1,5† ± 0,2§	1,4† ± 0,2§
Cd ²⁺	mg/kg	0,00† ± 0,00§	0,00† ± 0,00§	0,02† ± 0,02§	0,00† ± 0,00§
Cu ²⁺	mg/kg	0,07† ± 0,06§	0,18† ± 0,03§	0,16† ± 0,03§	0,15† ± 0,02§
Zn ²⁺	mg/kg	3,70† ± 0,60§	5,80† ± 0,40§	4,60† ± 0,30§	4,00† ± 0,20§

† e § representam, respectivamente, a média e o desvio padrão

Os valores médios de pH, medidos em H₂O obedecendo a relação volumétrica 1:2,5 de solo:solução, dos solos 1, 2 e 3 são, respectivamente, 6,12, 5,37 e 5,28, caracterizando o solo 1 como levemente ácido e os solos 2 e 3 como ácidos, de acordo com terminologia adotada por Guimarães (2002). Segundo van Raij et al. (1987), geralmente, os valores de pH dos solos encontram-se no intervalo de 4 a 7, sendo que valores abaixo desta faixa indicam a presença de ácidos livres e valores acima da mesma indicam a presença de solos salinos ou calcários. Já os valores médios de pH determinados para os solos 1, 2 e 3 em solução de KCl 1 mol/L (1:2,5) são, respectivamente, 5,96, 4,45 e 4,27. As diferenças entre os valores do pH determinado em solução de KCl 1 mol/L e do pH mensurado em H₂O para os solos 1, 2 e 3 são, respectivamente, de -0,16, -0,92 e -1,01, indicando a predominância de cargas elétricas variáveis negativas nos três solos em estudo.

Os valores médios da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos 1, 2 e 3 são, respectivamente, 2,09, 1,81 e 2,58 cmol_c/kg. Esses valores são relativamente baixos e compatíveis com a mineralogia de suas frações argila, que são, predominantemente, compostas por caulinita e óxidos de ferro e alumínio (TRINDADE et al., 2006c), minerais secundários estes que possuem, respectivamente, CTC na faixa de 3 a 15 cmol_c/kg (GUIMARÃES, 1971) e 2 a 4 cmol_c/kg (MEURER et al., 2004).

Quanto à porcentagem de saturação por bases (V%), verifica-se nas Tabelas 8.4 a 8.6 que os solos 1, 2 e 3 apresentam valores médios, respectivamente, de 52,6%, 27,1% e 40,3%. De acordo com Brady e Weil (1999), os solos de regiões tropicais e úmidas, nos quais predominam as argilas silicatadas, são ácidos quando V% é inferior a 80%. Portanto, os valores de V% estão condizentes com os valores de pH determinados e com os argilominerais presentes nos solos estudados.

Os valores da acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) dos solos 1, 2 e 3 são, respectivamente, 0,99, 1,32 e 1,54 cmol_c/kg, ou seja, apresentam relação inversa com os valores de pH, mostrando que a acidez potencial e, conseqüentemente, a soma dos compostos de hidrogênio e de alumínio influenciam nas medidas do pH dos solos. Brady e Weil (1999) comentam que são complexos os fatores responsáveis pela acidez do solo, pois, ao mesmo tempo, existem dois grupos de elementos dominantes que exercem influência no solo: o alumínio e o hidrogênio originam a acidez e os outros cátions, na sua maioria, a neutralizam.

Os dados ilustrados nas Tabelas 8.4 a 8.6 indicam que ao se adicionar o aditivo químico aos solos, ocorreram aumentos significativos nos valores médios das seguintes características químicas: pH, soma de bases trocáveis (SB) (principalmente devido ao aumento dos íons Ca^{2+}), CTC e V%. Em contrapartida, houve redução expressiva da quantidade de hidrogênio e alumínio livres, sendo que os teores de ($H^+ + Al^{3+}$) tornaram-se nulos após a estabilização dos solos avaliados. De uma forma geral, a incorporação do estabilizante químico aos solos em estudo foi responsável pelo aumento da saturação de bases e pelo consumo total dos íons ($H^+ + Al^{3+}$) trocáveis, promovendo modificações bruscas no pH, alterando-o de ácido para alcalino.

Os aumentos dos valores de CTC estão intimamente relacionados aos aumentos dos valores de pH dos solos e à liberação de sítios de troca originalmente ocupados por hidrogênio e/ou alumínio após adição dos teores crescentes de RBI Grade 81, tendo este processo resultado na possível precipitação do alumínio e na diminuição da acidez potencial. Segundo Trindade et al. (2006c), o estabilizante químico em estudo é composto basicamente pelos minerais bassanita e portlandita, respectivamente, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ e $Ca(OH)_2$. Acredita-se que a elevação dos valores de pH esteja relacionada ao $Ca(OH)_2$, à medida que o $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ tenha complementado seu efeito, reduzindo a quantidade de alumínio trocável via reações de precipitação,

aumentando a quantidade dos íons cálcio e, conseqüentemente, elevando a capacidade de troca de cátions dos solos.

Dentre as características químicas avaliadas no presente trabalho, o pH tem sido a mais utilizada em estudos de estabilização química dos solos. Sabe-se que o aumento do pH promove a dissolução parcial dos constituintes mineralógicos dos solos, em geral, seguida da formação de novos silicatos e aluminatos, estáveis nas novas condições, que se associam, constituindo um produto cimentício capaz de conferir ao material elevada resistência mecânica (CHAUVEL e NÓBREGA, 1980). No presente estudo, verificou-se que ao se adicionar 2% e 4% de aditivo químico, o valor de pH aumentou significativamente, mas as variações observados entre os teores de 4% e 6 % de aditivo foram pequenas, notando-se uma tendência de estabilização dos valores de pH em torno de 10,0, conforme ilustrado nas Tabelas 8.4 a 8.6.

Sob o ponto de vista ambiental, a elevação do pH com a adição de RBI Grade 81 e a subsequente formação de silicatos, principalmente do silicato de cálcio (nas formas $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ou $3\text{CaO}.2\text{SiO}_2$), pode levar à formação de ânions SiO_3^{-2} que se combinam com os íons H^+ disponíveis na solução do solo aumentando o seu pH e diminuindo a atividade química através da precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos e complexos silicatados, como abordado por King (1996) e Paim et al. (2006). Como um benefício adicional e muito vantajoso em relação à adição tradicional de calcários na prevenção do movimento de metais pesados no solo, a incorporação de agentes inorgânicos como o RBI Grade 81 e o cimento Portland é capaz de produzir reações responsáveis pela formação de silicatos, que por sua vez são capazes de promover aumento da resistência mecânica do solo a ser estabilizado e a polimerização de compostos silicatados, potenciais ligantes para a formação de complexos de baixa solubilidade com os metais pesados, conforme relatado por Shriver e Atkins (2006).

No que diz respeito aos teores de matéria orgânica e às concentrações dos elementos traços Cd, Cu e Zn, verificou-se que a adição do estabilizante químico pouco alterou os valores originalmente encontrados nos solos não tratados.

O PCZES foi determinado por meio dos gráficos construídos a partir de resultados experimentais de titulação potenciométrica apresentados nas Figuras 8.2 a 8.4, sendo igual ao valor de pH correspondente ao ponto de interseção de curvas estabelecidas para diferentes concentrações salinas. Essas curvas relacionam os volumes de ácido e base adicionados em cada uma das subamostras dos solos e de suas misturas

aos valores de pH atingidos pelas suspensões na condição de equilíbrio (VAN RAIJ e PEECH, 1972; COSTA et al., 1984).

A partir das Figuras 8.2 a 8.4, observou-se que os valores de PCZES determinados para os solos 1, 2 e 3 foram, respectivamente, de 5,65, 4,62 e 3,84. Em geral, solos tropicais oxídicos e caulíníticos, como os avaliados no presente trabalho, possuem colóides com cargas variáveis, as quais se manifestam a partir da interação com íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-). Essas frações minerais desenvolvem excesso de carga negativa à medida que o pH se eleva acima do PCZES, o que se constitui em um fenômeno importante para a retenção de metais pesados no solo (NAIDU et al., 1994). Assim, no caso dos solos em estudo, as diferenças positivas estabelecidas entre os valores de pH em H_2O e de PCZES indicam que o balanço de cargas variáveis é, predominantemente, negativo, apontando os solos 1, 2 e 3 como materiais que podem apresentar boa capacidade de retenção de metais pesados.

Acredita-se que presença de grandes teores de sílica e caulinita (PCZES da ordem de 2,0-2,5 para sílica e 3,0-4,5 para caulinita), bem como de concentrações pouco expressivas de óxidos de Fe e Al (PCZES da ordem de 6,5-9,5), fez com que as amostras dos solos 2 e 3 apresentassem baixos valores de PCZES. Por outro lado, as maiores concentrações de óxidos de Fe e Al presentes na fração argila do solo 1 conferiram ao mesmo um PCZES com valor mais elevado.

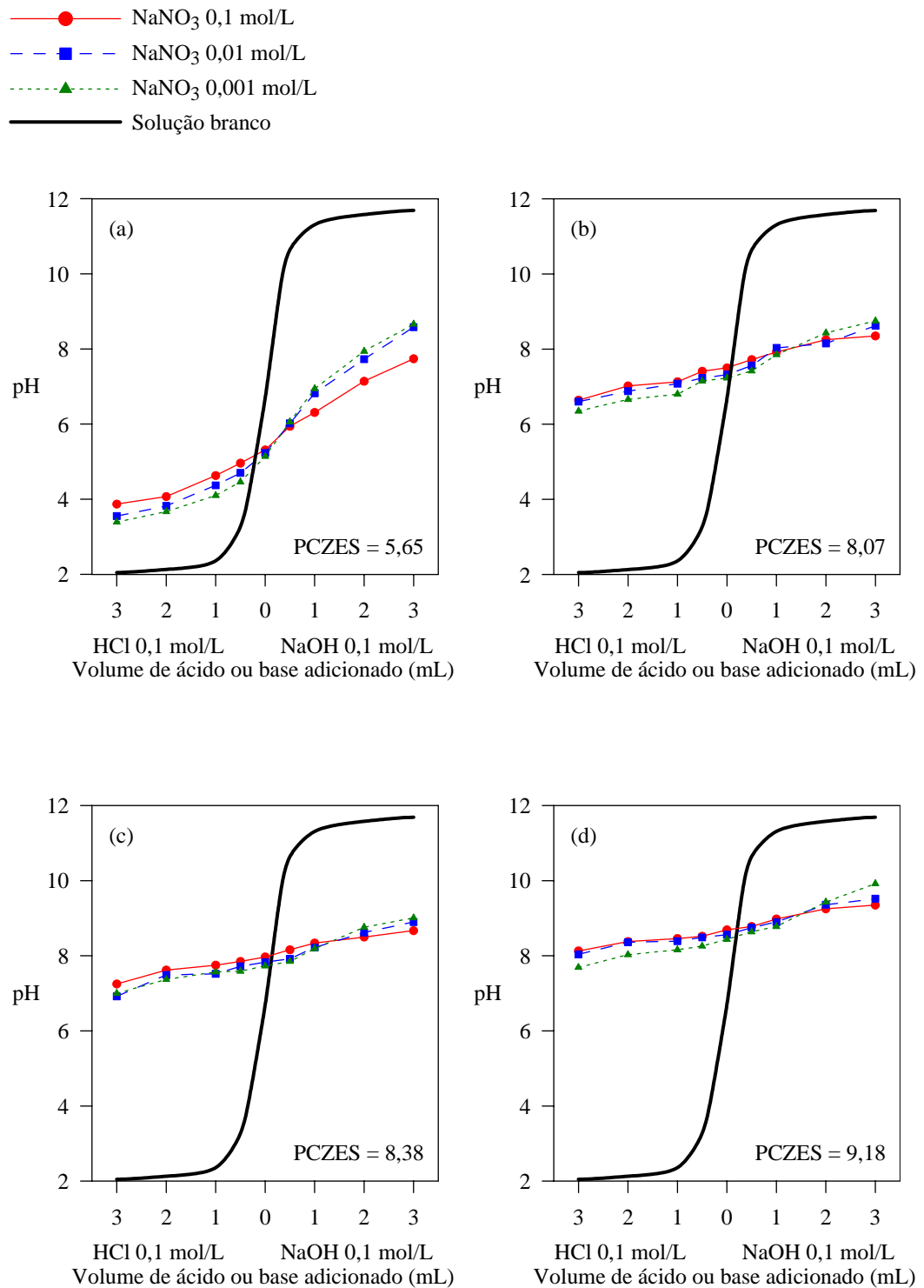


Figura 8.2. Curvas de titulação potenciométrica de uma solução em branco e das suspensões do solo 1 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

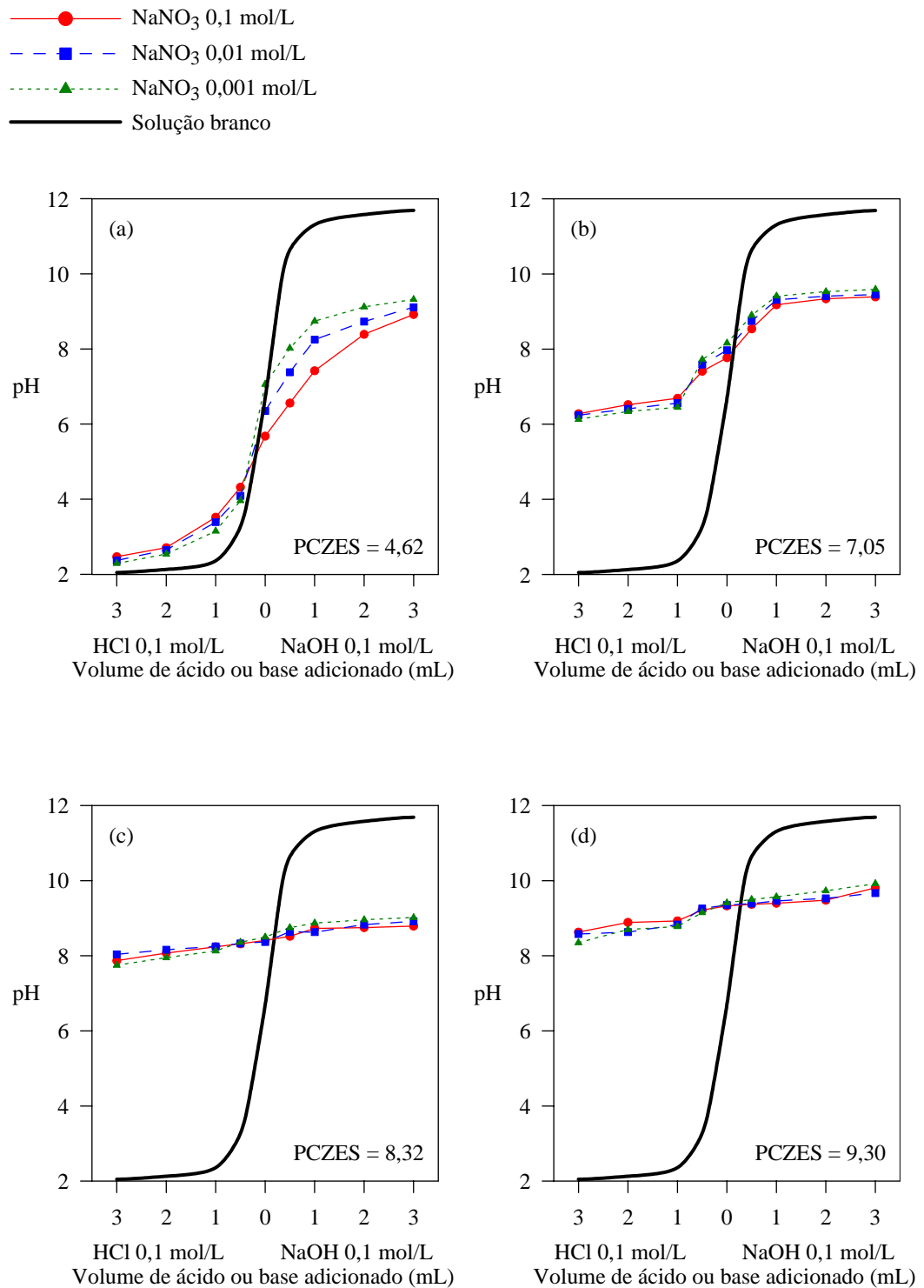


Figura 8.3. Curvas de titulação potenciométrica de uma solução em branco e das suspensões do solo 2 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

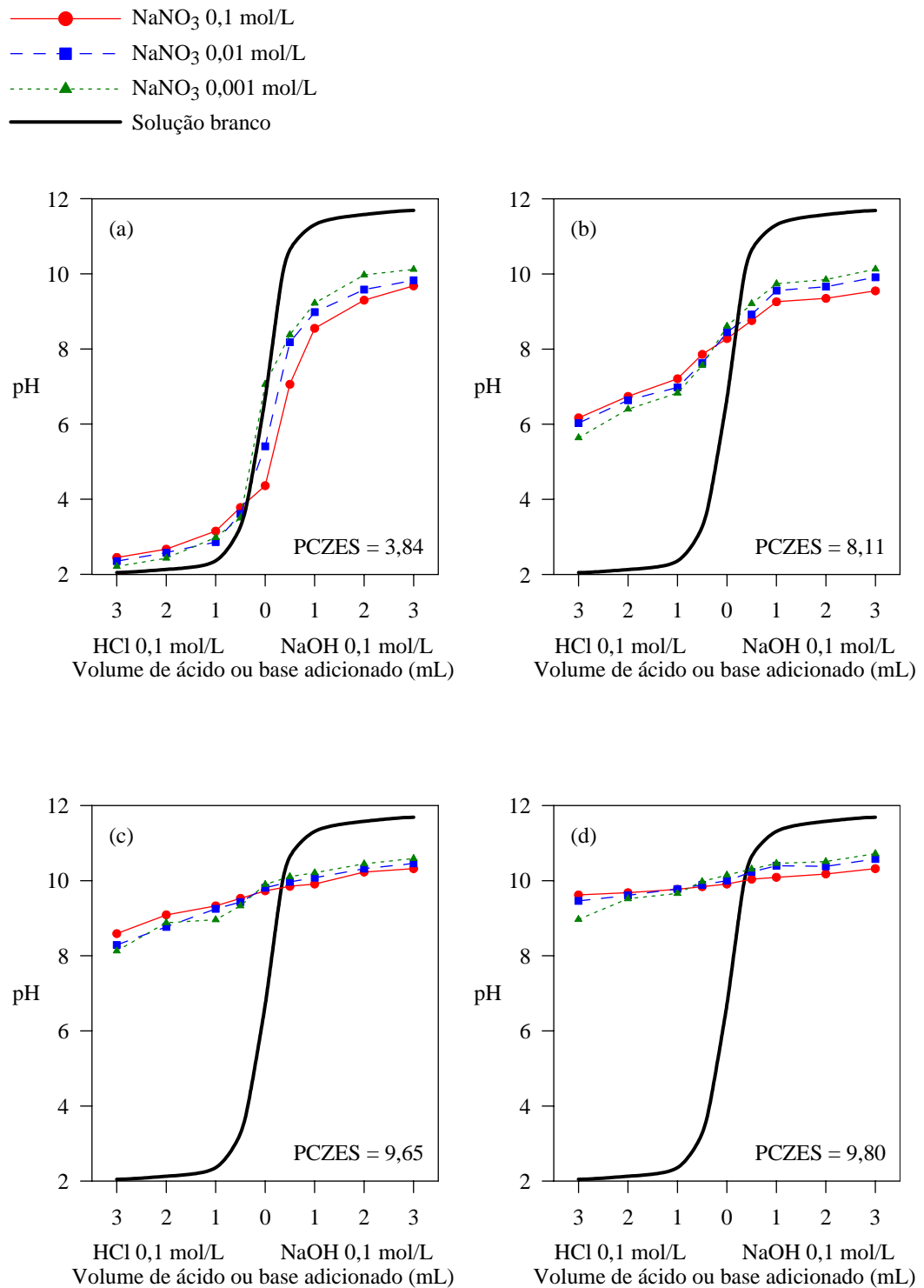


Figura 8.4. Curvas de titulação potenciométrica de uma solução em branco e das suspensões do solo 3 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

Verificou-se, a partir dos resultados ilustrados nas Figuras 8.2 a 8.4, que ocorreram incrementos significativos nos valores de PCZES com aumentos do teor de RBI Grade 81. O PCZES chegou a atingir valores de 9,18, 9,30 e 9,80, respectivamente, no caso das misturas dos solos 1, 2 e 3 com 6% de estabilizante químico. Mas, em semelhança ao observado nos solos não tratados, os valores de PCZES determinados para as misturas foram inferiores aos valores de pH em H₂O desses mesmos materiais, evidenciando o predomínio de carga variável negativa nos colóides das misturas. Observou-se, também, que o aumento do teor de aditivo foi responsável pela redução do efeito da concentração salina na adsorção dos íons H⁺ e OH⁻. Em situações como esta, destaca-se que a determinação do PCZES pode estar sujeita a erros sistemáticos advindos da medição dos valores de pH das suspensões.

Em semelhança aos aumentos nos valores de pH e CTC, acredita-se que os incrementos dos valores de PCZES dos solos ocasionados pela adição do aditivo químico em estudo podem ser atribuídos não somente pela neutralização dos íons H⁺, mas também pela substituição do Al³⁺ presente nos sítios de troca pelo Ca²⁺, elemento presente nos principais mineiras constituintes do estabilizante químico estudado.

As Figuras 8.5 a 8.7 apresentam as curvas que retratam a variação da densidade cargas positivas ou negativas em função do pH de equilíbrio das suspensões dos solos e das misturas. A variação da densidade de cargas foi obtida em função dos íons determinantes de potencial (H⁺ e OH⁻) adsorvidos pelos colóides do solo, quantificados em relação a uma solução em branco. Essas figuras ilustram, também, as curvas de capacidade de tamponamento dos materiais analisados. A capacidade de tamponamento de um material diz respeito a sua habilidade em resistir a mudanças de pH. Em geral, a capacidade de tamponamento é maior em materiais compostos por partículas dotadas de um grande percentual de cargas variáveis.

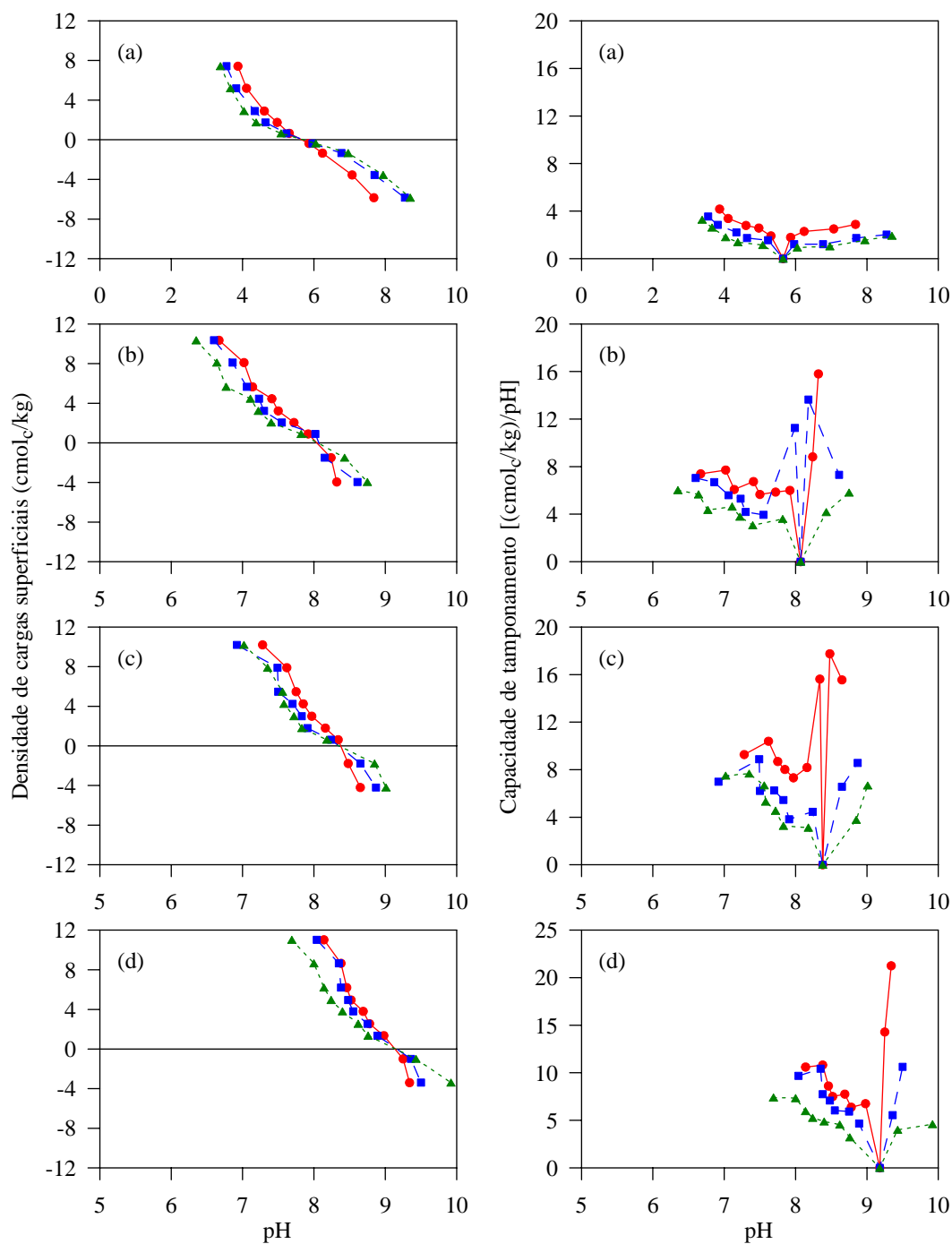
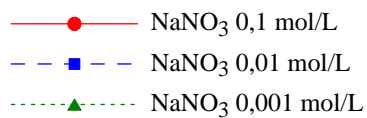


Figura 8.5. Variação da densidade de cargas superficiais líquidas e capacidade de tamponamento das suspensões do solo 1 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

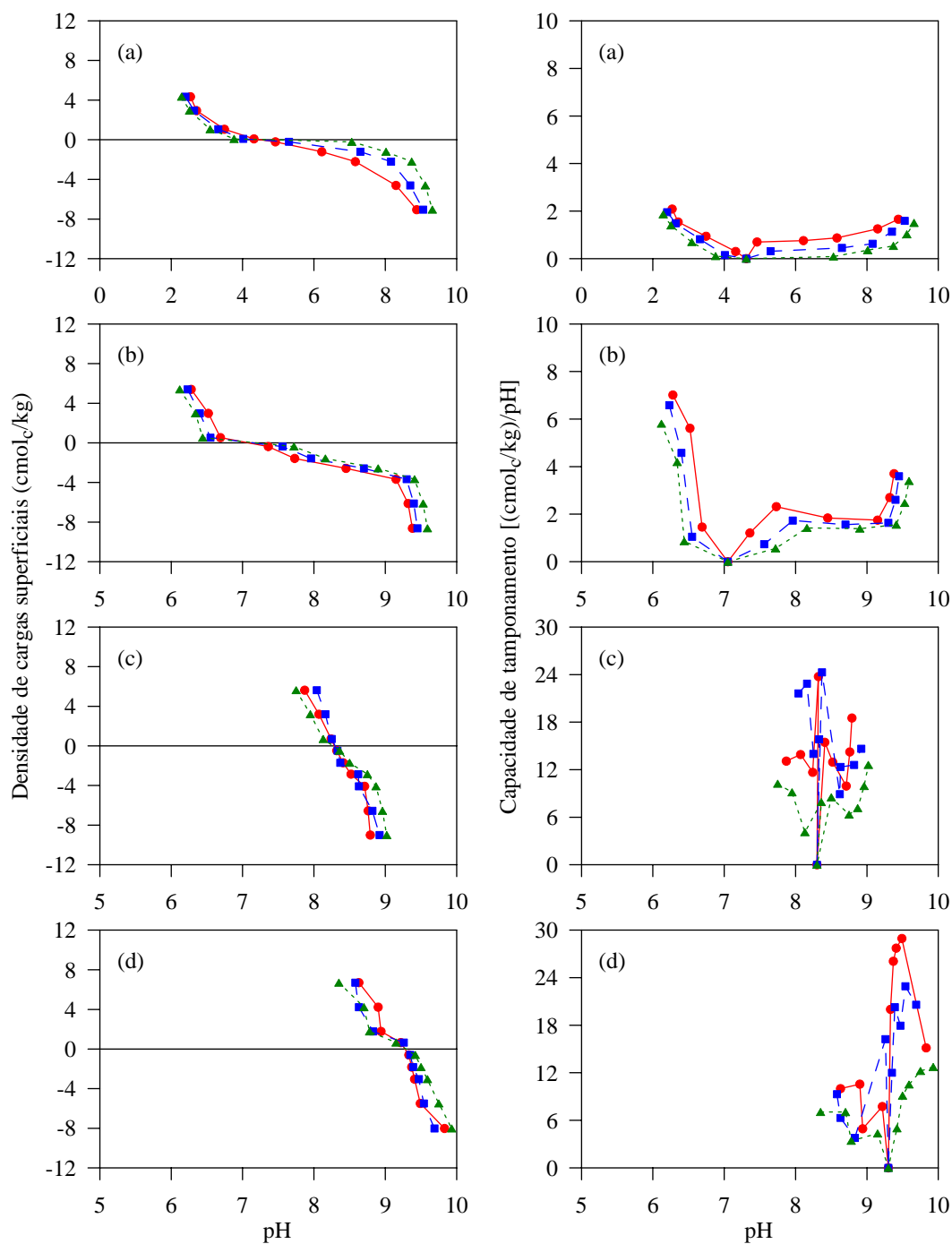
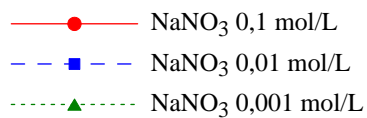


Figura 8.6. Variação da densidade de cargas superficiais líquidas e capacidade de tamponamento das suspensões do solo 2 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

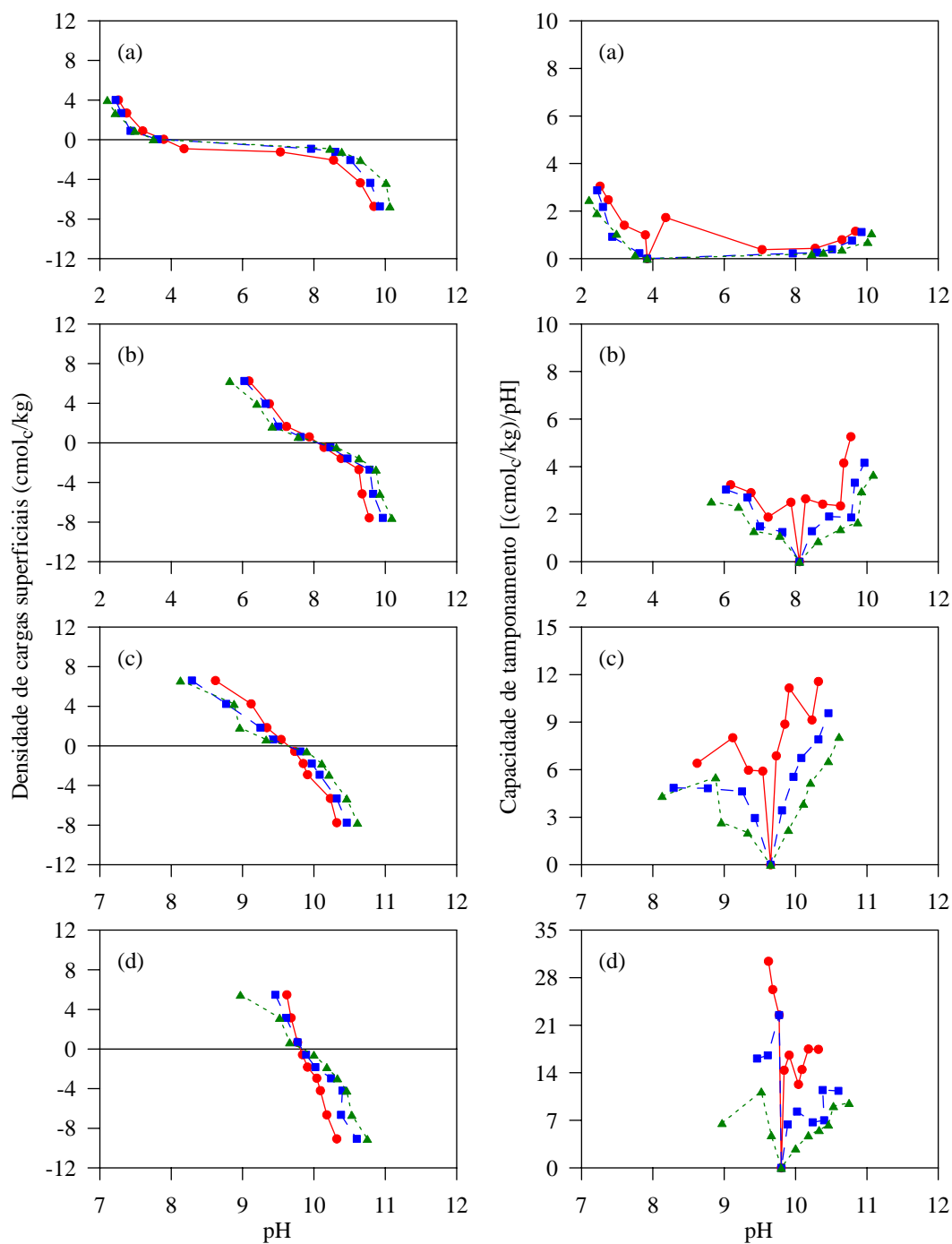
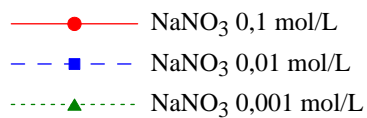


Figura 8.7. Variação da densidade de cargas superficiais líquidas e capacidade de tamponamento das suspensões do solo 3 (a) não tratado e estabilizado com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de RBI Grade 81.

No presente trabalho, a capacidade de tamponamento foi obtida por meio da Equação 8.4 proposta por Yong et al. (1992), que consideram a capacidade de tamponamento (CT) como a variação de pH em função da adição de um ácido (CA) ou de uma base (CB), ou seja, esta representa a variação da massa de soluto adsorvida numa massa de solo em função do pH.

$$CT = \frac{\partial C_A}{\partial pH} = \frac{\partial C_B}{\partial pH} \dots\dots\dots (8.4)$$

em que: (CT) é a capacidade de tamponamento é expressa em [(cmol_c/kg)/pH]; ($\partial C_A / \partial pH$) é a variação da quantidade de ácido em função da variação do pH; e ($\partial C_B / \partial pH$) é a variação da quantidade de base em função da variação do pH.

Os resultados ilustrados nas Figuras 8.5 a 8.7 mostram que os solos 2 e 3 apresentam menor capacidade de tamponamento que o solo 1, provavelmente em decorrência da presença mais expressiva de grupos superficiais silanol (-SiOH) nos solos 2 e 3 que no solo 1. Esses grupos são encontrados nas bordas quebradas da caulinita e nas condições normais de pH, funcionam apenas como doadores de prótons (SPARKS, 1995; ZHANG e ZHAO, 1997). De maneira análoga, os menores valores de PCZES observados nos solos 2 e 3 são atribuídos à significativa presença de grupos -SiOH, que são mais facilmente ionizáveis que os grupos -FeOH e -AlOH (presentes em maior quantidade no solo 1) e, portanto, estabelecem o equilíbrio com os íons H⁺ da solução em valores mais baixos de pH (FONTES et al., 2001).

A partir das Figuras 8.5 a 8.7 foi possível observar que a adição de 2% de aditivo não provocou alteração tão expressiva na capacidade de tamponamento dos solos em estudo, mas quando se adicionou 4% e 6% do estabilizante químico aos solos, notou-se um aumento significativo na capacidade de tamponamento destas misturas em comparação com os solos. A capacidade de tamponamento reflete o potencial do solo para interagir efetivamente com compostos iônicos. Os valores elevados que as misturas com 4% e 6% de RBI Grade 81 indicam que esses materiais apresentam uma forte habilidade em adsorver íons com carga de sinal contrário daquela apresentada pelos seus colóides. Dessa forma, acredita-se que as misturas em estudo tenham uma elevada capacidade de adsorver íons de carga positiva, como, por exemplo, os metais pesados Cd²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ avaliados no presente trabalho.

8.4.3. Ensaio de equilíbrio em lote

As Figuras 8.8 a 8.10 apresentam as relações entre as quantidades de cada um dos íons metálicos retidos (sorvidos/precipitados) por unidade de massa de sólidos secos (S_c) e suas respectivas concentrações presentes em solução após o equilíbrio (C_e), bem como as variações dos valores de pH em função das doses de Cd, Cu e Zn adicionadas aos solos e misturas.

Em semelhança ao observado por Fontes et al. (2000) e Fontes e Gomes (2003), verificou-se que houve quedas nos valores de pH de cada uma das suspensões com o aumento das doses dos metais pesados utilizados no presente estudo. Acredita-se que esse comportamento pode ser atribuído à hidrólise dos cátions metálicos em solução, principalmente dos íons Cu e Zn, bem como pela substituição dos íons H^+ presentes nos sítios de troca pelos íons metálicos.

As quedas nos valores de pH das misturas foram consideravelmente superiores às observadas nos solos não tratados, o que se constitui em evidência da formação de ligações fortes entre as superfícies dos óxidos e hidróxidos cristalinos ou microcristalinos presentes nas misturas com os metais pesados adicionados, tendo em vista que em geral ocorre a liberação de até dois íons H^+ para cada cátion metálico divalente adsorvido (FORBES et al., 1976).

Verificou-se, também, uma maior redução nos valores de pH ao se adicionar as soluções com Cu, o que pode estar associado ao fato deste elemento apresentar o menor valor para a primeira constante de hidrólise e, conseqüentemente, ser responsável por uma proporção razoável de espécies hidrolizadas que podem ser retidas com mais facilidade e intensidade do que suas correspondentes espécies livres.

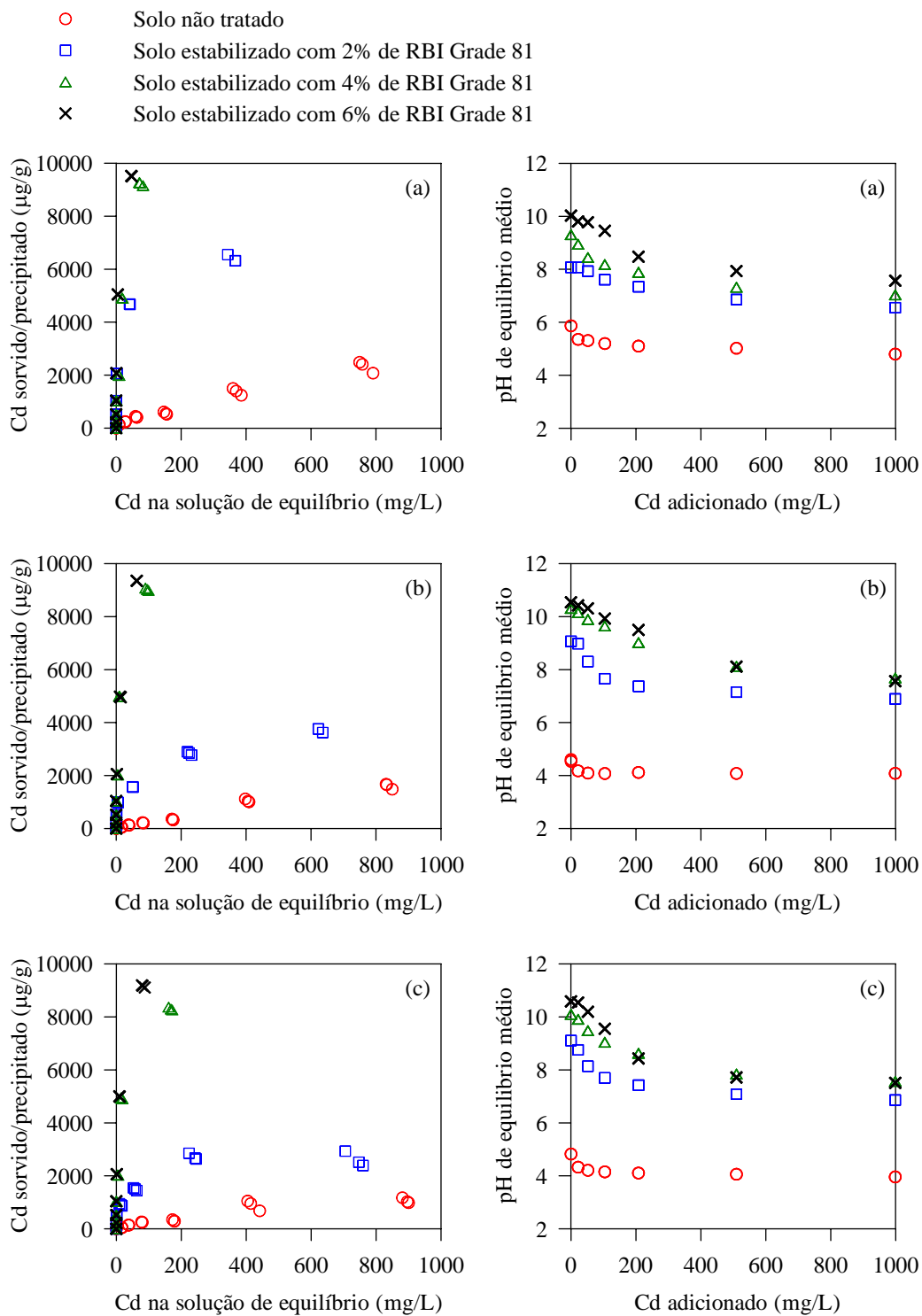


Figura 8.8. Relações entre as concentrações de Cd retidas nos solos e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio e variação do pH em função das doses de Cd adicionadas: (a) solo 1; (b) solo 2; (c) solo 3.

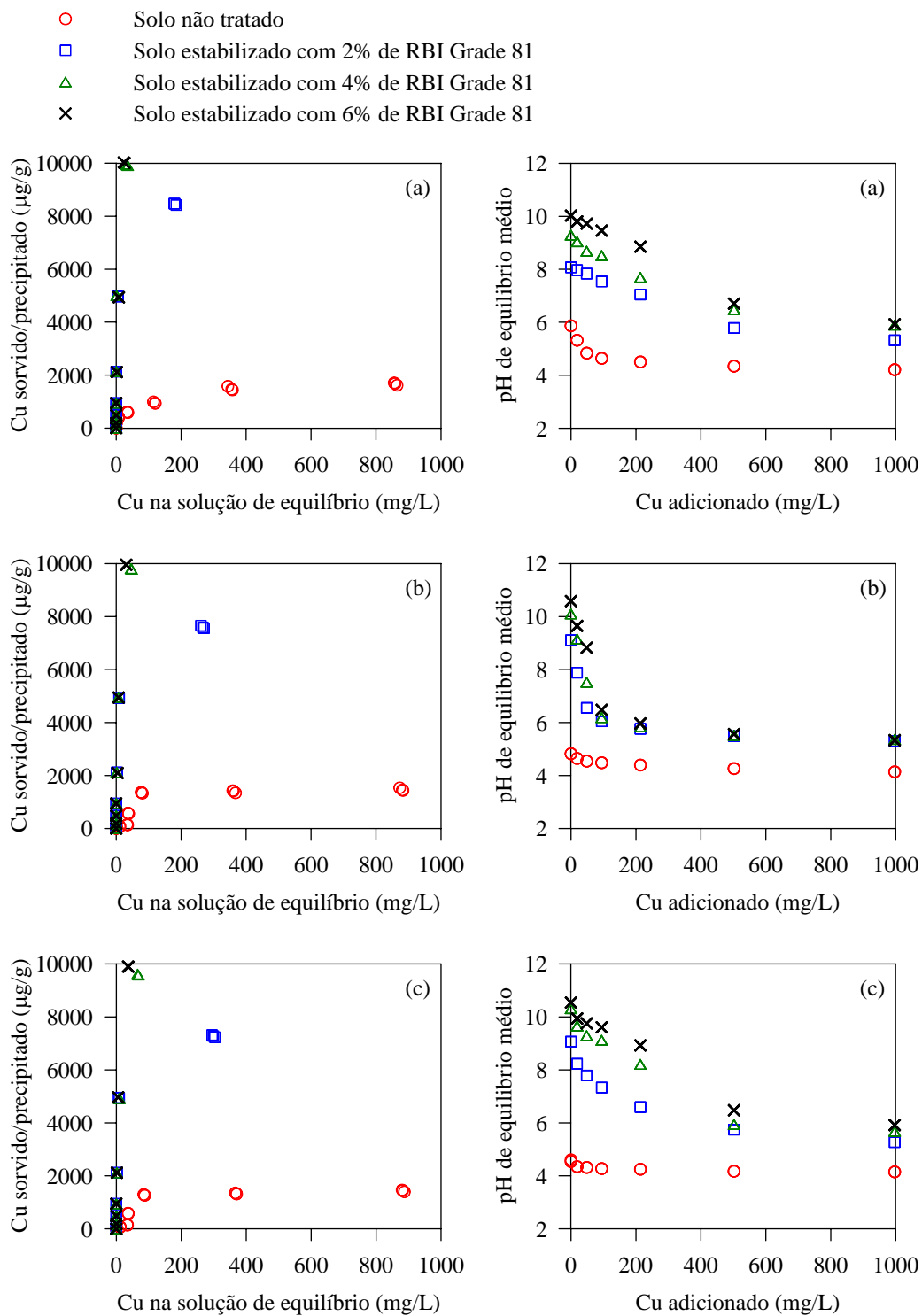


Figura 8.9. Relações entre as concentrações de Cu retidas nos solos e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio e variação do pH em função das doses de Cu adicionadas: (a) solo 1; (b) solo 2; (c) solo 3.

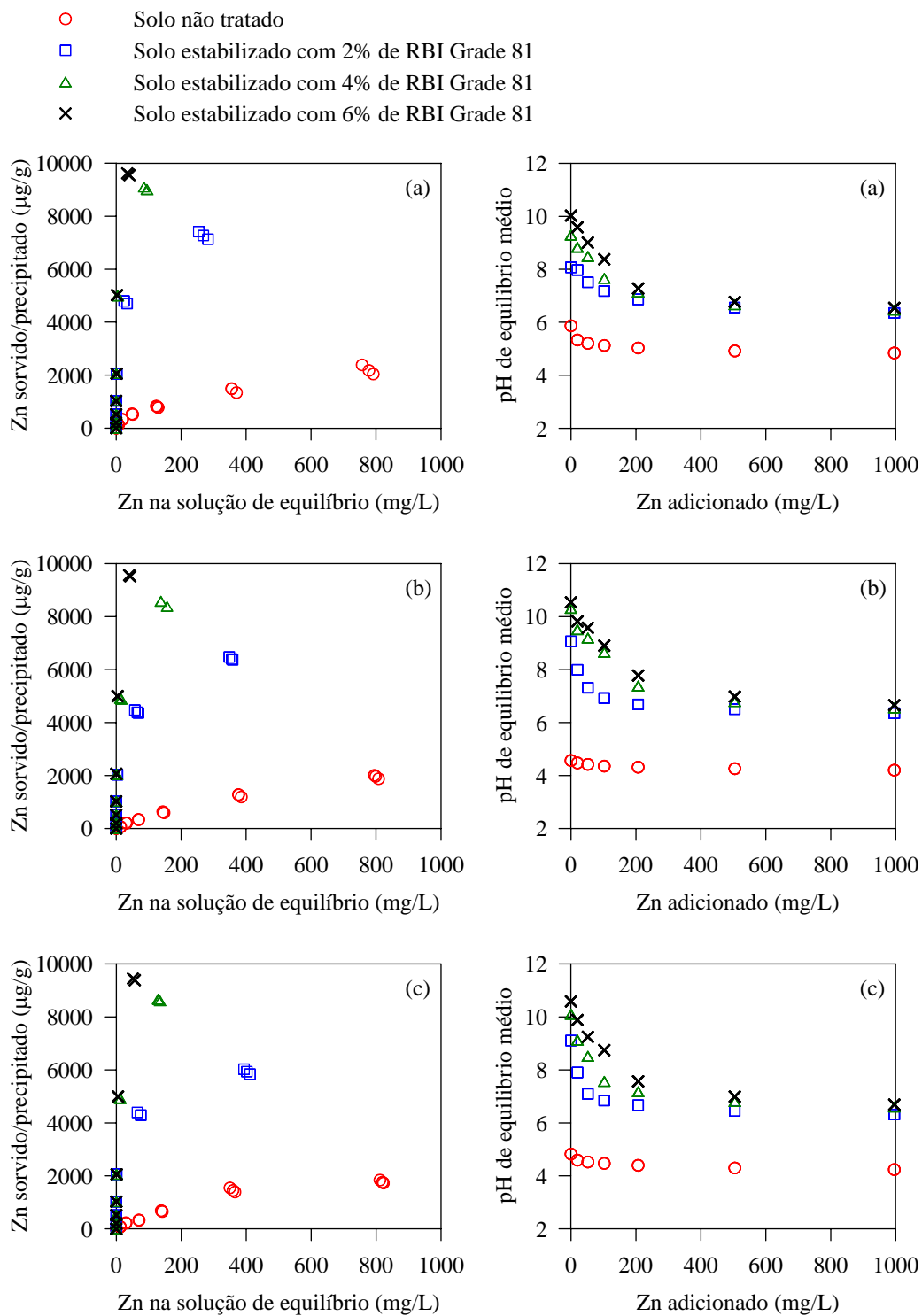


Figura 8.10. Relações entre as concentrações de Zn retidas nos solos e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio e variação do pH em função das doses de Zn adicionadas: (a) solo 1; (b) solo 2; (c) solo 3.

Para todos os solos e misturas, as quantidades de Cd, Cu e Zn sorvidas aumentaram com o aumento das doses adicionadas. No caso dos solos não tratados, nas menores quantidades de metais adicionadas aos solos, foram encontradas as menores concentrações dos metais em solução, ou seja, os metais pesados foram sorvidos em sua quase totalidade. Mas, à medida que as doses adicionadas aumentaram, o incremento na retenção dos metais foi menos acentuado. Isso pode ter ocorrido, principalmente, pela saturação dos sítios de adsorção dos solos. Em contrapartida, nas misturas, principalmente aquelas com 4% e 6% de aditivo químico, observou-se que praticamente toda quantidade de Cd, Cu e Zn adicionada foi sorvida, o que pode ser comprovado pela inclinação das curvas (Figuras 8.8 a 8.10). Esse comportamento evidencia a elevada afinidade dos metais pesados pelos sítios de sorção das misturas, não podendo se descartar, no entanto, a possibilidade de ter ocorrido o fenômeno de precipitação. Normalmente, isotermas que apresentam concentrações de equilíbrio similares para diferentes doses metálicas adicionadas, evidenciam o mecanismo de precipitação, principalmente em materiais alcalinos ou com pH próximo da neutralidade (BRÜMMER et al., 1983), como é o caso das misturas em estudo.

Em geral, as relações entre as concentrações de Cd, Cu e Zn nas soluções de equilíbrio e as retidas (sorvidos/precipitados) nos materiais em estudos demonstraram que os solos 1, 2 e 3 não tratados e suas misturas com 2% de RBI Grade 81 exibiram isotermas não competitivas do tipo “L”, conforme classificação apresentada por Giles et al. (1974) e Sposito (1989), o que indica uma menor capacidade de retenção em comparação com as misturas com 4% e 6% que apresentaram isotermas não competitivas do tipo “H”. Essas últimas isotermas podem ser associadas a reações de sorção de alta afinidade, que por sua vez estão relacionados com os sítios de troca mais energéticos (GILES et al., 1974).

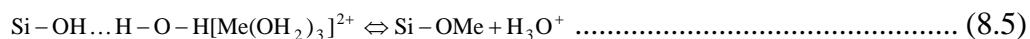
A menor taxa de retenção de Cd, Cu e Zn nos solos não tratados, principalmente nos solos 2 e 3, pode estar relacionada, principalmente, às reações de adsorção não-específica (*outer-sphere*), caracterizadas por uma pequena quantidade de contaminantes retida via quimiossorção e a predominância de ligações relativamente fracas, conforme relatado por Harter e Naidu (2001). Essas reações ocorrem por meio de interações eletrostáticas, que se iniciam quando um íon carregado entra no campo de influência de uma superfície sólida que possui carga líquida superficial de sinal contrário (FORD et al., 2001). No caso do solo 1, verificou-se que a retenção dos metais

pesados Cd, Cu e Zn foi ligeiramente superior, provavelmente devido à presença de uma maior quantidade de óxidos de ferro e alumínio e de colóides orgânicos, materiais estes que são os principais responsáveis pela adsorção específica (*inner-sphere*) dos metais pesados no solo, como destaca Sposito (1989).

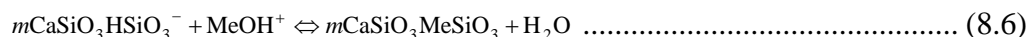
No que diz respeito às misturas, principalmente aquelas com 4% e 6% de estabilizante químico, os seus elevados valores de CTC indicaram a criação de novos sítios de adsorção dependentes de pH. Além disso, as misturas em estudo apresentaram compostos como sulfatos e silicatos, sendo que esses últimos, em geral, apresentam a habilidade de adsorver especificamente íons metálicos, em concordância com Yu et al. (1997). Alguns estudos revelam que os grupos Al-OH e Si-OH expostos nas extremidades das lâminas dos silicatos apresentaram propriedades similares aos grupos OH da superfície dos óxidos, sendo capazes de adsorver, em um determinado grau, íons de forma específica. Esse tipo de adsorção específica está relacionado à retenção de cátions metálicos bivalentes na forma $MeOH^+$ (YU et al., 1997). Assim, acredita-se que os íons metálicos Cd, Cu e Zn foram retidos nas misturas através de reações de adsorção não-específica e específica. Vale lembrar que do ponto de vista ambiental, as reações de maior interesse são as de adsorção específica, uma vez que as mesmas envolvem interações governadas pela formação de ligações químicas de alta energia entre grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução, caracterizando processos de sorção menos reversíveis (FORD et al., 2001). Ainda com relação às misturas, não se pode negligenciar o fato de que, também, possa ter ocorrido a precipitação dos metais pesados em diversas formas, podendo-se referir aos hidróxidos, sulfatos e complexos com os compostos silicatados, principalmente o silicato de cálcio que, segundo Trindade et al. (2006c), é formado após as reações de curto e médio prazo entre os minerais presentes nos solos e o RBI Grade 81.

Segundo Bayat (2002b), os principais fenômenos de retenção (sorção/precipitação) de íons metálicos bivalentes (como é o caso do Cd, Cu e Zn) que ocorrem na superfície dos silicatos de cálcio, podem ser representados pelas interações descritas nas Equações 8.5 a 8.7.

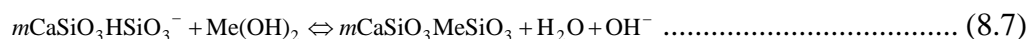
Em soluções ácidas:



Em soluções neutras:



Em soluções alcalinas:



em que: (Me) são íons metálicos bivalentes; e [Me(OH)₂] consiste em hidróxidos metálicos que não podem ser depositados na fase sólida, uma vez que os resultados das reações (8.6) e (8.7) levam à formação de uma fase menos solúvel e mais estável (MeSiO₃).

A Figura 8.11 apresenta um resumo acerca das concentrações máximas de Cd, Cu e Zn retidas na fase sólida dos solos e das misturas em função dos teores de RBI Grade 81 adicionados, considerando-se as doses máximas de Cd, Cu e Zn adicionadas, ou seja, 1000 mg/L.

Os resultados apresentados na Figura 8.11 mostram que as maiores quantidades de Cd, Cu e Zn retidas, em termos de porcentagem, foram observadas no solo 1, seguido pelos solos 2 e 3. Os percentuais dos metais pesados retidos em relação à máxima dose adicionada nas amostras solos 1, 2 e 3 foram, respectivamente: (i) 23,3%, 16,1% e 10,6% de Cd; (ii) 16,2%, 14,4% e 14,0% de Cu; (iii) 23,4%, 19,6% e 17,9% de Zn. Em geral, a seqüência de afinidade encontrada para os solos não tratados no sistema não-competitivo do presente trabalho foi Zn > Cd > Cu, sendo que apenas no caso do solo 3 a ordem dos dois últimos elementos apresentou-se invertida, ou seja, Zn > Cu > Cd.

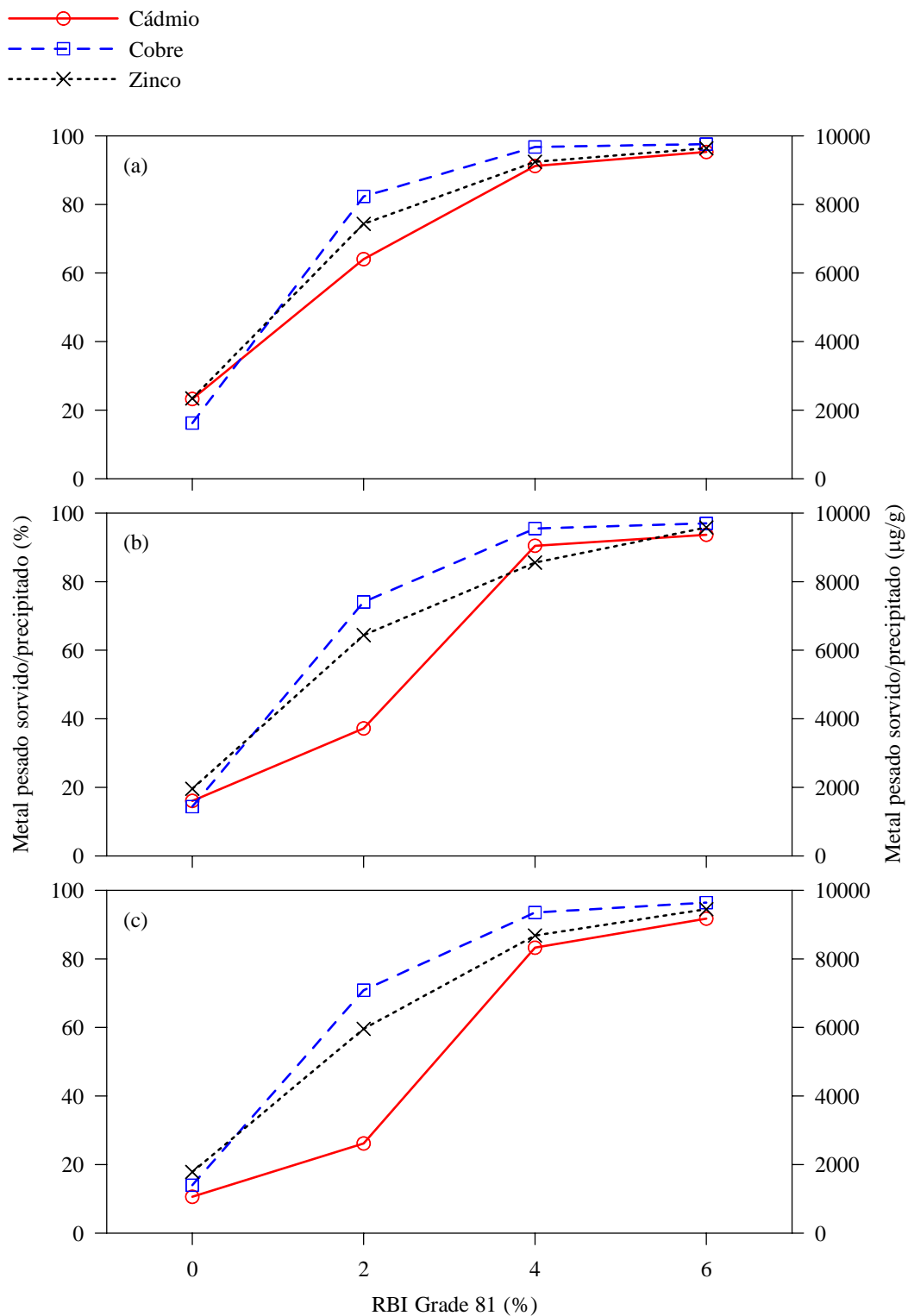


Figura 8.11. Quantidades máximas de Cd, Cu e Zn retidas nos solos e em suas misturas com o estabilizante químico RBI Grade 81: (a) solo 1; (b) solo 2; e (c) solo 3.

A partir dos dados ilustrados na Figura 8.11, verificou-se que as concentrações de Cd, Cu e Zn retidas nos solos 1, 2 e 3 aumentaram significativamente à medida que se adicionaram teores crescentes do estabilizante químico. O solo 1 estabilizado com apenas 2% de RBI Grade 81 apresentou uma elevada capacidade de retenção dos metais pesados Cd, Cu e Zn quando comparado com as misturas dos solos 2 e 3 com 2% de aditivo, principalmente no que diz respeito ao Cd. Os percentuais retidos pelas misturas dos solos 1, 2 e 3 com 2% de estabilizante químico foram, respectivamente: (i) 64,0%, 37,2% e 26,2% de Cd; (ii) 82,3%, 74,1% e 70,9% de Cu; e (iii) 74,3%, 64,4% e 59,6% de Zn. Em contrapartida, todas as misturas com 4% e 6% de RBI Grade 81 apresentaram consideráveis capacidades de retenção de todos os íons metálicos analisados. As capacidades de retenção relativas que as misturas dos solos 1, 2 e 3 com 4% de estabilizante apresentaram foram, respectivamente: (i) 91,2%, 90,5% e 83,3% de Cd; (ii) 96,8%, 95,5% e 93,5% de Cu; e (iii) 92,4%; 85,5% 86,8% de Zn. No que diz respeito às misturas com 6% de aditivo, verificou-se que as taxas de retenção para as misturas dos solos 1, 2 e 3 foram, respectivamente: (i) 95,3%, 93,7% e 91,7% de Cd; (ii) 97,6%, 97,0% e 96,4% de Cu; e (iii) 96,4%, 95,8% e 94,5% de Zn. A seqüência de afinidade mais comum determinada para as misturas no sistema não-competitivo avaliado no presente estudo foi $Cu > Zn > Cd$. Apenas a misturas do solo 2 com 4% de estabilizante químico apresentou a seqüência de seletividade $Cu > Cd > Zn$.

Observou-se que a seqüência de afinidade obtida, na maioria dos casos, para as misturas em estudo ($Cu > Zn > Cd$) relaciona-se de forma consistente com os valores das constantes de hidrólise do Cd (10,1), Cu (8,0) e Zn (9,0). Acredita-se que neste tipo de seqüência, as ligações covalentes e a precipitação seriam os principais mecanismos de retenção metálica e ocorreriam mediante sorção/precipitação dos produtos das hidrólises dos íons metálicos.

Nas Tabelas 8.7 e 8.8 encontram-se os coeficientes obtidos a partir dos modelos de Freundlich e Langmuir que podem ser utilizados na estimativa das massas de Cd, Cu e Zn retidas nos solos e nas misturas (S_c em $\mu\text{g/g}$), em função das concentrações desses elementos na solução de equilíbrio (C_e em mg/L).

Tabela 8.7. Coeficientes do modelo de Freundlich obtidos a partir de análises de regressão não-linear

Elementos	Designação das amostras	Porcentagem de RBI Grade 81	Modelo de Freundlich - $S_c = K_f \cdot C_e^\beta$		
			K_f (mL/g)	β	R^2
Cd	Solo 1	0	18,12**	0,7409**	0,9722
		2	1605,04**	0,2721**	0,9743
		4	2176,54**	0,3744**	0,9892
		6	3347,18**	0,4011**	0,9801
	Solo 2	0	7,79*	0,8298**	0,9521
		2	532,46**	0,3225**	0,9853
		4	2629,40**	0,3144**	0,9826
		6	2817,12**	0,3528**	0,9867
	Solo 3	0	11,37 ^{ns}	0,6648**	0,8862
		2	630,85**	0,2350**	0,8402
		4	2590,82**	0,2716**	0,9605
		6	2645,44**	0,3562**	0,9909
Cu	Solo 1	0	228,12**	0,3018**	0,9799
		2	2422,85**	0,2478**	0,9396
		4	3112,06**	0,3386**	0,9491
		6	1414,61**	0,6084**	0,9926
	Solo 2	0	169,37*	0,3368**	0,7376
		2	1971,03**	0,2502**	0,9266
		4	1938,34**	0,4262**	0,9866
		6	1234,36**	0,6100**	0,9743
	Solo 3	0	156,44*	0,3435**	0,7611
		2	1999,09**	0,2359**	0,9038
		4	1874,62**	0,3918**	0,9911
		6	2030,12**	0,4428**	0,9863
Zn	Solo 1	0	60,08**	0,5556**	0,9912
		2	1978,98**	0,2505**	0,9770
		4	2824,86**	0,2755**	0,9655
		6	3142,43**	0,3234**	0,9478
	Solo 2	0	21,39**	0,6939**	0,9920
		2	1548,41**	0,2595**	0,9863
		4	2111,05**	0,2966**	0,9775
		6	3123,72**	0,3175**	0,9807
	Solo 3	0	39,05**	0,5971**	0,9513
		2	1797,28**	0,2178**	0,9773
		4	2375,48**	0,2813**	0,9769
		6	2924,61**	0,3293**	0,9658

^{ns} não significativo.

* significativo ao nível de probabilidade de 0,05 pelo teste t de Student.

** significativo ao nível de probabilidade de 0,01 pelo teste t de Student.

Tabela 8.8. Coeficientes do modelo de Langmuir obtidos a partir de análises de regressão não-linear

Elementos	Designação das amostras	Porcentagem de RBI Grade 81	Modelo de Langmuir - $S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)}$		
			K_L (L/mg)	Q ($\mu\text{g/g}$)	R^2
Cd	Solo 1	0	0,0008**	6814,53**	0,9676
		2	0,1753**	6960,73**	0,9550
		4	0,1220**	11523,31**	0,9799
		6	0,3798**	12317,92**	0,9873
	Solo 2	0	0,0006*	5931,39**	0,9630
		2	0,0103**	4829,78**	0,9290
		4	0,1344**	11149,55**	0,9534
		6	0,1145**	12754,03**	0,9518
	Solo 3	0	0,0013*	1962,32**	0,9009
		2	0,0293**	3012,49**	0,8807
		4	0,2481**	9697,35**	0,9606
		6	0,1049**	12572,25**	0,9551
Cu	Solo 1	0	0,0137**	1769,15**	0,9493
		2	0,3653**	8370,05**	0,9665
		4	0,6720**	10342,62**	0,9913
		6	0,0509**	17858,18**	0,9844
	Solo 2	0	0,0141**	1685,56**	0,8455
		2	0,1854**	7764,80**	0,9801
		4	0,1159**	11601,04**	0,9877
		6	0,0452**	17183,18**	0,9750
	Solo 3	0	0,0135**	1632,68**	0,8676
		2	0,2427**	7376,35**	0,9792
		4	0,0981**	10959,81**	0,9806
		6	0,1264**	12023,25**	0,9884
Zn	Solo 1	0	0,0027**	3494,07**	0,9808
		2	0,2087**	7183,66**	0,9424
		4	0,2898**	9789,37**	0,9771
		6	0,3048**	11021,50**	0,9604
	Solo 2	0	0,0013**	4194,49**	0,9973
		2	0,1772**	6451,92**	0,9459
		4	0,1036**	9513,51**	0,9724
		6	0,2877**	10699,30**	0,9527
	Solo 3	0	0,0024**	3148,03**	0,9803
		2	0,9025**	5677,73**	0,9539
		4	0,1466**	9398,65**	0,9616
		6	0,2989**	10769,01**	0,9834

* significativo ao nível de probabilidade de 0,05 pelo teste t de Student.

** significativo ao nível de probabilidade de 0,01 pelo teste t de Student.

Os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais foram bons, sendo que a maioria das equações apresentou seus parâmetros significativos ao nível de probabilidade de 1% pelo teste t de Student e coeficientes de determinação (R^2) bastante elevados, em geral superiores a 0,90. As equações de Freundlich e Langmuir têm sido muito utilizadas por diversos autores (MESQUITA e VIEIRA E SILVA, 2002; ADHIKARI e SINGH, 2003; NASCIMENTO e FONTES, 2004) no ajuste de dados relativos à sorção de metais pesados em solos e os coeficientes de determinação obtidos, em geral, têm sido tão elevados quanto os obtidos no presente trabalho, o que indica que esses modelos se ajustam bem às diversas condições de solo, pH, concentrações de metais, dentre outras variáveis.

Segundo a visão de Soares (2004), na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de retenção, os coeficientes K_f e β fornecidos pelo modelo de Freundlich e K_L e Q obtidos a partir do ajuste do modelo de Langmuir podem ser utilizados como parâmetros descritivos.

Constataram-se sensíveis variações nos valores de β e K_L , indicando que os elementos Cd, Cu e Zn foram adsorvidos sob diferentes níveis de energia pelos diferentes materiais avaliados. Os desvios da linearidade, identificados a partir dos valores de β diferentes de 1, provavelmente descreveram situações em que os sítios mais ativos das superfícies sólidas tornaram-se ocupados, dificultando a sorção adicional, ou a um mesma taxa, dos elementos em solução. Os menores valores de K_f se relacionaram com as amostras dos solos 1, 2 e 3 não tratadas, verificando-se incrementos progressivos nesse parâmetro à medida que foram adicionados teores crescentes do estabilizante químico em estudo, semelhantemente ao observado com os valores do coeficiente Q do modelo de Langmuir, o que indica uma maior capacidade de retenção dos íons metálicos pelas misturas.

A Tabela 8.9 apresenta os coeficientes de correlação linear determinados ao se analisar as influências de algumas características químicas e eletroquímicas dos solos e das misturas sobre os parâmetros de sorção obtidos pelas equações de Freundlich e de Langmuir.

Tabela 8.9. Coeficientes de correlação linear entre as constantes dos modelos de Freundlich e Langmuir e as características dos solos e das misturas para o Cd, Cu e Zn

Elementos	Características dos solos e das misturas		Modelo de Freundlich		Modelo de Langmuir	
			K_f (mL/g)	β	K_L (L/mg)	Q ($\mu\text{g/g}$)
Cd	pH H ₂ O	-	0,8901 ^{***}	-0,8530 ^{***}	0,6505 [*]	0,7451 ^{**}
	pH KCl	-	0,8563 ^{***}	-0,8613 ^{***}	0,6138 [*]	0,7244 ^{**}
	PCZES	-	0,8798 ^{***}	-0,8230 ^{***}	0,6803 [*]	0,7496 ^{***}
	CTC	cmol _c /kg	0,9505 ^{***}	-0,6583 [*]	0,7327 ^{**}	0,8493 ^{***}
Cu	pH H ₂ O	-	0,7500 ^{**}	0,4796 ^{ns}	0,2981 ^{ns}	0,9026 ^{***}
	pH KCl	-	0,7554 ^{**}	0,4322 ^{ns}	0,3049 ^{ns}	0,8781 ^{***}
	PCZES	-	0,5669 [*]	0,7294 ^{ns}	0,1668 ^{ns}	0,9703 ^{***}
	CTC	cmol _c /kg	0,1766 ^{ns}	0,3083 ^{ns}	-0,2661 ^{ns}	0,4045 ^{ns}
Zn	pH H ₂ O	-	0,9575 ^{***}	-0,8556 ^{***}	0,8227 ^{***}	0,9340 ^{***}
	pH KCl	-	0,9357 ^{***}	-0,8753 ^{***}	0,7994 ^{**}	0,9043 ^{***}
	PCZES	-	0,9643 ^{***}	-0,6571 ^{**}	0,9121 ^{***}	0,9752 ^{***}
	CTC	cmol _c /kg	0,4140 ^{ns}	-0,3631 ^{ns}	0,2358 ^{ns}	0,4352 ^{ns}

^{ns} não significativo.

^{*} significativo ao nível de probabilidade de 0,05.

^{**} significativo ao nível de probabilidade de 0,01.

^{***} significativo ao nível de probabilidade de 0,001.

Para o Cd, o pH em H₂O, o pH em KCl, o PCZES e a CTC apresentaram boas correlações com os parâmetros de sorção das equações de Freundlich (K_f e β) e de Langmuir (K_L e Q), podendo-se referir a coeficientes de correlação linear significativos a níveis de probabilidade $\leq 0,05$, com valores em módulo variando de 0,61 a 0,95.

No caso do Cu, somente os parâmetros K_f e Q, respectivamente, dos modelos de Freundlich e Langmuir, apresentaram correlações significativas com algumas das características dos solos e das misturas. O pH em H₂O, o pH em KCl e o PCZES se relacionaram com os parâmetros anteriormente referidos, detectando-se os coeficientes de correlação linear significativos a níveis de probabilidade $\leq 0,05$, com valores em módulo variando de 0,57 a 0,97. Os parâmetros β e K_L , respectivamente, das equações de Freundlich e Langmuir não se correlacionaram de forma significativa com nenhuma das características químicas e eletroquímicas. Destaca-se que a CTC também não apresentou correlações significativas com nenhum dos coeficientes dos modelos de Freundlich e Langmuir, sugerindo que as reações de adsorção específica e precipitação seriam os mecanismos preferenciais de retenção de Cu.

No que diz respeito ao Zn, as melhores correlações foram obtidas entre o pH em H₂O, o pH em KCl, o PCZES e o P-rem com todos os parâmetros das equações de Freundlich e de Langmuir, verificando-se que os coeficientes de correlação linear foram significativos a níveis de probabilidade $\leq 0,01$, com valores em módulo variando de 0,65 a 0,98. A CTC foi a única característica dos solos e das misturas que não apresentou correlações significativas com nenhum dos parâmetros dos modelos de sorção. Em concordância com Nascimento e Fontes (2004), as baixas correlações obtidas entre os parâmetros dos modelos que descrevem a retenção de Zn com a CTC evidenciam a limitada importância da troca iônica na retenção de Zn nos materiais estudados.

8.5. Conclusões

- A adição do estabilizante químico e o aumento da energia de compactação foram responsáveis por reduções nos valores de condutividade hidráulica, provavelmente devido à diminuição dos vazios gerada pela aplicação de um maior esforço de compactação e pela formação de núcleos de cimentação via solubilização de minerais.
- O estabilizante em estudo promoveu incrementos significativos nos valores de pH em H₂O e em KCl 1 mol/L, capacidade de troca catiônica (CTC), fósforo remanescente (P-rem) e ponto de carga zero por efeito salino (PCZES), bem como redução nos valores de acidez potencial e elevação da capacidade de tamponamento dos solos analisados.
- Os modelos de Freundlich e Langmuir foram eficientes na determinação dos parâmetros de retenção de Cd, Cu e Zn nos solos e nas misturas.
- O pH H₂O, o pH KCl e PCZES foram as características melhor correlacionadas com a capacidade de retenção desses elementos pelos materiais estudados.
- A CTC apresentou boa correlação apenas com os coeficientes K_f e Q , respectivamente, dos modelos de Freundlich e de Langmuir utilizados para descrever a retenção do Cd nos solos e nas misturas.

- A estabilização dos solos com o aditivo químico aumentou significativamente as suas capacidades de retenção (sorção/precipitação) dos íons metálicos avaliados. Para teores de estabilizante de 4% e 6%, observaram-se retenções de todos os metais pesados nas misturas dos três solos analisados superiores a 80% e 90%, respectivamente.
- Na maioria dos casos, as seqüências de afinidade encontradas para os solos e para as misturas no sistema não-competitivo avaliado no presente trabalho foram, respectivamente, $Zn > Cd > Cu$ e $Cu > Zn > Cd$.
- A adição do estabilizante químico aos solos pode ter sido responsável pela formação de precipitados de baixa solubilidade através das reações dos íons metálicos com o silicato de cálcio; que segundo Trindade et al. (2006c), pode ser formado após as reações de curto e médio prazo entre os minerais presentes nos solos e o aditivo em estudo.
- As misturas em estudo mostraram potencial de uso como sistemas de impermeabilização de bases de aterros sanitários e outras obras de caráter ambiental.
- Estudos dessa natureza devem ter um caráter específico, considerando-se, por exemplo, os tipos de solos, contaminantes e estabilizantes químicos, a competição iônica e as concentrações nas quais os contaminantes são adicionados aos materiais em estudo, os teores dos estabilizantes químicos utilizados e o período de cura das misturas.

Referências

- ADHIKARI, T.; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v.114, n.1-2, p. 81-92, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: solo: amostras de solo - preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, RJ, 1986a. 7 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7182**: Solo: ensaio de compactação: Procedimento. Rio de Janeiro, RJ, 1986b. 10 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14545**: Solo: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável: Procedimento. Rio de Janeiro, RJ, 2000. 12 p.

- ALBINO, V.; CIOFFI, R.; DE VITO, B.; SANTORO, L. Evaluation of solid waste stabilization processes by means of leaching tests. **Environmental Technology**, n.17, v.3, p. 309-315, 1996a.
- ALBINO, V.; CIOFFI, R.; SANTORO, L; VALENTI, G. L. Stabilization of residue containing heavy metal by means of matrices generation calcium trisulphoaluminate and silicate hydrates. **Waste Management and Research**, v.14, n.1, p. 29-41, 1996b.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Ponto de efeito salino nulo: proposição da nomenclatura. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p. 5-10, 1993.
- ALLOWAY, B. J. Introduction. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 1st ed., Glasgow and London: Black Academic & Professional, 1990a. p. 3-6. (Chapter 1).
- ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 1st ed., Glasgow and London: Black Academic & Professional, 1990b. p. 7-28. (Chapter 2).
- ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, n.39, p. 15-22, 1988.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **Frequently asked questions**. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2002. 2 p.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **Guide to the construction of pavement layers and stabilized materials using RBI Grade 81 natural soil stabilizer**. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2003. 8 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **Materials safety data sheet**. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2004a. 2 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **Standardized testing of RBI Grade 81 as a road material stabilizer**. Report CR-2004/05, Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2004b. 13 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **RBI Grade 81 natural soil stabilizer ensuring basic access for rural communities**. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005a. 10 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **RBI Grade 81 natural soil stabilizer for soil brick construction**. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005b. 5 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL. **TCLP and modified leaching assessment of RBI Grade 81 natural soil stabilizer**

- and its effect on the environment.** Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005c. 9 p. Disponível em <http://www.anywaysolutions.com/>. Acesso em 22 mar. 2005.
- APPEL, C.; MAB, L. Q.; RHUEB, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, n.113, v.1-2, p. 77-93, 2003.
- AZEVEDO, I. C. D.; NASCENTES, C. R.; AZEVEDO, R. F.; MATOS, A. T.; GUIMARÃES, L. M. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. **Solos e Rochas**, v.26, n.3, p.229-249, 2003.
- BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). **Journal of Hazardous Materials**, v.95, n.3, p. 251-274, 2002a.
- BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). **Journal of Hazardous Materials**, v.95, n.3, p. 275-290, 2002b.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 12th ed., Upper Saddle Rive, NJ: Prentice-Hall, 1999. 881 p.
- BRÜMMER, G.; TILLER, K. G.; HERMS, V.; CLAYTON, P. M. Adsorption/desorption and/or precipitation/dissolution process of zinc in soils. **Geoderma**, v.31, p. 337-357, 1983.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Boletim Técnico n.106, Campinas, SP: Instituto Agrônômico, 1986. 94 p.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F. Alguns métodos e terminologias em eletroquímica de solos. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Eds.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), 1996. p. 475-484.
- CARVALHO, A.; CHAUVEL, A., GUIMARÃES, J. E. P.; MELFI, A. J.; NÓBREGA, M. T. Caracterização mineralógica, morfológica e geotécnica de alguns solos lateríticos desenvolvidos sobre basaltos na Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS TROPICAIS EM ENGENHARIA, 1981, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...**, Rio de Janeiro, RJ: COOPE/UFRJ-CNPq-ABMS, 1981. p. 340-381.
- CHAUVEL, A.; NÓBREGA, M.T. Comportamento de solos argilosos desenvolvidos sobre o basalto do Brasil Meridional após tratamento com cal. In: REUNIÃO ABERTA DA INDÚSTRIA DA CAL, 4., 1980, São Paulo, SP. **Anais...**, São Paulo, SP: Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), 1980. p. 124-172.
- CHAVES, L. H. G.; TRAJANO, M. D. M. Determinação do ponto de carga zero e das cargas elétricas do horizonte Ap de solos do estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, n.3, p.415-418, 1992.
- COSTA, L. M.; MORAIS, E. J.; RIBEIRO, A. C.; FONSECA, S. Cargas elétricas de um Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes coberturas florestais. **Revista Ceres**, v.31, n.177, p. 351-359, 1984.

- DEMUELENAERE, R. G. A.; VARGAS JR., E. A.; ANTUNES, F. S.; GODOY, J. M. Comparação entre ensaios de coluna e batelada para o cádmio em solo residual e modelagem geoquímica. In: 1° SIMPÓSIO BRASILEIRO DE JOVENS GEOTÉCNICOS (GEO-JOVEM), 1., 2004, São Carlos, SP. **Anais...**, São Paulo, SP: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos (ABMS) - Núcleo Regional de São Paulo e Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), 2004, 5 p. 1 CD-ROM.
- DERMATAS, D.; MENG, X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. **Engineering Geology**, v.70, n.3-4, 377-394, 2003.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER-ME 202**: Solo-cimento: moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos: Método de ensaio. Rio de Janeiro, RJ, 1994b. 7 p.
- DYNIA, J. F.; CAMARGO, O. A. Effects of liming, green manuring, and phosphate addition on electrochemical attributes of an Oxisol from Central Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.5-6, p. 755-762, 1998.
- ELZAHABI, M.; YONG, R. N. pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 61-68, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed., Rio de Janeiro, RJ: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1997. 212 p.
- FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; NEVES, J. C. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly - weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, n.17-18, p. 2939-2958, 2000.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p. 627-646, 2001.
- FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, n.6, p. 795-804, 2003.
- FORBES, E. A.; POSNER, Q. M.; QUIRK, J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, v.27, p.154-166, 1976.
- FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C.; SPARKS, D. L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v.74, p. 41-62, 2001.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, p. 755-765, 1974.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.4, p. 1115-1121, 2001.

- GUIMARÃES, J. E. P. **Estabilização de solos: nova e importante aplicação da cal, seus conceitos e suas vantagens.** Boletim n.5, São Paulo, SP: Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC), 1971. 68 p.
- GUIMARÃES, J. E. P. **A cal: fundamentos e aplicações em engenharia civil.** 2. ed., São Paulo, SP: Pini, 2002. 341 p.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.3, p. 597-612, 2001.
- HARTLEY, W.; EDWARDS, R.; LEPP, N. W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. **Environmental Pollution**, v.131, n.3, p. 495-504, 2004.
- KING, L. D. Soil heavy metals. ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Eds.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado.** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), 1996. p. 823-836.
- MAIA, A. D. **Avaliação da geração de drenagem ácida em um solo fabricado em laboratório contendo sulfeto de ferro e matéria orgânica.** 2004. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
- MARCANO-MARTINEZ, E.; MCBRIDE, M. B. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurements in Oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, n.53, p. 1040-1045, 1989.
- MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.3, p. 379-386, 1996.
- MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v.111, n.3, p. 429-435, 2001.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** New York, NY: Oxford University Press Inc., 1994. 406 p.
- MCKINLEY, H. R.; THOMAS, H. R.; WILLIAMS, K. P.; REID, J. M. Chemical analysis of contaminated soil strengthened by the addition of lime. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 181-192, 2001.
- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of metals in soils: groundwater issue.** Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992. 25 p. (EPA/540/S-92/018).
- MESQUITA, M. E.; VIEIRA E SILVA, J. M. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, v.106, n.3-4, P. 219-234, 2002.
- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo.** 2. ed. (Revisada e Ampliada), Porto Alegre, RS: Genesis, 2004. p. 131-179. (Capítulo 5).

- MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, n.2, p. 135-144, 2001.
- MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 193-207, 2001.
- NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, p. 419-429, 1994.
- NASCENTES, C. R. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em um solo residual compactado**. 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.6, p. 965-971, 2004.
- PAIM, L. A.; CARVALHO, R.; ABREU, C. M. P.; GUERREIRO, M. C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. **Química Nova**, v.29, n.1, p. 28-33, 2006.
- PARKER, J. C.; ZELAZNY, L. W.; SAMPRATH, S.; HARRIS, W. G. A critical evaluation of the extension of zero point of charge (ZPC) theory to soil systems. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p. 668-674, 1979.
- REDDY, M. R.; DUNN, S. J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. **Environmental Pollution**, v.11, p. 303-313, 1986.
- REID, J. M.; BROOKES, A. H. Investigation of lime stabilized contaminated material. **Engineering Geology**, v.53, n.2, p. 217-231, 1999.
- ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals: technical resource document**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992. 100 p. (EPA/530/SW-87/006-F).
- SCHAEFER, C. E. G. R. The B horizon microstructure of Brazilian latosols as long-term biotic constructs. **Australian Journal of Soil Research**, v.39, n.5, p. 909-926, 2001.
- SHACKELFORD, C. D. Critical concepts for column testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, v.120, n.10, p. 1804-1828, 1994.
- SHACKELFORD, C. D.; REDMOND, P. L. Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, v.121, n.1, p. 17-32, 1995.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. 4th ed., London, UK: Oxford University Press Inc., 2006. 848 p.
- SIQUEIRA, C.; LEAL, J. R.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: II. Quantificação do efeito da matéria orgânica

- sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.14, n.1, p. 13-17, 1990.
- SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 f. Tese (Doutorado em Agronomia), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2004.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, CA: Academic Press, 1995. 265 p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, NY: Oxford University Press inc., 1989. 277p.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CANESCHI, F. P. Estabilização química do subleito de estradas: influência do tempo decorrido entre a mistura e a compactação na resistência mecânica de misturas solo-RBI Grade 81. **Revista Árvore**, v.29, n.3, p. 413-418, 2005a.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CANESCHI, F. P. Estudo da durabilidade de misturas solo-RBI Grade 81 com vistas à aplicação em estradas florestais e camadas de pavimentos convencionais. **Revista Árvore**, v.29, n.4, p. 591-600, 2005b.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Influência do tipo de cura (selada e exposta) e da imersão em água na resistência mecânica de misturas solo-RBI Grade 81 com vistas a aplicações em estradas florestais. **Revista Árvore**, v.29, n.4, p. 601-606, 2005c.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; CARVALHO, C. A. B.; MACHADO, C. C.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: mechanical characterization using CBR, unconfined compression and Brazilian tensile strength laboratory tests. **Cement & Concrete Composites**, 2006a. (Submitted to publication).
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: shear strength and elastic properties characterization using triaxial tests. **Cement & Concrete Composites**, 2006b. (Submitted to publication).
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CARVALHO, C. A. B.; MACHADO, C. C.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: physical, chemical, mineralogical and microstructural characterization. **Cement & Concrete Composites**, 2006c. (Submitted to publication).
- VAN RAIJ, B.; PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and anfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.36, p. 587-593, 1972.

- VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas, SP: Instituto Agrônômico / Fundação Cargil, 1987. 170 p.
- YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1992. 328 p.
- YU, T. R.; SUN, H. Y.; ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1997. p. 140-174.
- ZHANG, X. N.; ZHAO, A. Z. Surface charge. In: YU, T. R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1997. p. 17-63.

9

Influência da adição de diferentes estabilizantes químicos e da variação do pH na retenção de Cd, Cu e Zn em solo residual maduro

Resumo. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da adição de diferentes estabilizantes químicos e da variação do pH no comportamento dos metais pesados Cd, Cu e Zn em um solo residual maduro da Zona da Mata de Minas Gerais, Brasil. Foram realizados ensaios de equilíbrio em lote com amostras do solo e de suas misturas com 2% de carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81, utilizando-se soluções multi-espécie contendo Cd, Cu e Zn na forma de nitratos, preparadas em CaCl_2 0,002 mol/L, nas concentrações de 0, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L. Os valores de pH nos quais as suspensões foram ajustadas foram os que seguem: $3,0 \pm 0,2$; $4,5 \pm 0,2$; $6,0 \pm 0,2$; $7,5 \pm 0,2$ e $9,0 \pm 0,2$. Os resultados permitiram concluir que: (i) as misturas em estudo apresentaram capacidade de retenção de Cd, Cu e Zn significativamente superior à do solo não tratado em toda faixa de pH avaliada; (ii) em meio ácido ($\text{pH} < 6,0$), o cimento Portland e o RBI Grade 81 apresentaram maior eficiência que o carbonato de cálcio e a cal hidratada na retenção dos íons metálicos analisados, provavelmente devido à formação precipitados de baixa solubilidade a partir das reações dos metais pesados e o silicato de cálcio (composto oriundo das reações solo-cimento e solo-RBI Grade 81 de curto e médio prazos); (iii) pautando-se em critérios técnicos, econômicos e especialmente ambientais, os resultados preliminares do presente trabalho sugerem que a adição de pequenos teores de agentes cimentantes inorgânicos pode contribuir significativamente para a diminuição do movimento de metais pesados no perfil do solo de fundação de aterros sanitários e lagoas de estabilização, bem como de outras obras de caráter ambiental.

Palavras-chave: Solos tropicais; Estabilizantes químicos; Variação do pH; Contaminação de solos; Metais pesados; Aplicações ambientais.

Abstract. *This paper was directed to the analysis of the influence of pH ranging and addition of different chemical stabilizers in the response of multi-component solutions of the heavy metals Cd, Cu and Zn added to a mature residual soil from the Zona da Mata of Minas Gerais State, Brazil. Batch equilibrium tests were performed in soil samples and in their admixtures with 2% of calcium carbonate, hydrated lime, Portland cement and RBI Grade 81 using multi-component solutions containing Cd, Cu and Zn nitrates prepared in CaCl_2 0.002 mol/L at the following concentrations: 0, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L. The testing conditions were as follow: soil:solution ratio of 1:10, agitation time of 24 hours, pH suspensions adjustment at 3.0 ± 0.2 ; 4.5 ± 0.2 ; 6.0 ± 0.2 ; 7.5 ± 0.2 e 9.0 ± 0.2 . Conclusions are as follow: (i) the studied mixtures presented heavy metals retention capacity significantly higher than the soil in all the tested pH range; (ii) in acid conditions (pH < 6.0), Portland cement and RBI Grade 81 were more effective than calcium carbonate and hydrated lime in contaminants retention, probably due to the formation of low solubility precipitates from the reactions between the calcium silicate (from short and medium term reactions of these stabilizers and the tested soil) and the tested heavy metals; (iii) from technical, economical and geoenvironmental perspectives, the preliminary testing data support that addition of low percentages of inorganic cementitious agents to soils can became an effective tool to reduce heavy metals mobility in landfills and pounds foundation soils, as well as in other environmental engineering applications .*

Keywords: *Tropical soils; Chemical stabilizers; pH ranging; Soils contamination; Heavy metals; Geoenvironmental applications.*

9.1. Introdução

Nas últimas décadas, a contaminação do meio ambiente devido à disposição incorreta de resíduos perigosos e tóxicos tem-se tornado um dos maiores problemas ambientais em nível mundial.

Diversas situações práticas como, por exemplo, a disposição de resíduos sólidos industriais, de mineração e domésticos em aterros sem a impermeabilização de base com materiais adequados, ocasionam fontes de poluição do solo e das águas subterrâneas (AZEVEDO et al., 2003).

Como ponto de partida para a elaboração de projetos que contemplem soluções para evitar acidentes ambientais, deve-se conhecer adequadamente o comportamento dos contaminantes no material a ser utilizado como elemento de impermeabilização.

Dentre os poluentes comumente presentes em obras como aterros sanitários, aterros de rejeito e lagoas de estabilização, merecem destaque os metais pesados. Segundo Alloway, (1990a), estes elementos, cuja densidade atômica é maior que $6,0 \text{ g/cm}^3$ ou número atômico maior que 20, são pertencentes a um grupo muito heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não-metais e, além disso, em geral, são associados com poluição e toxicidade. Os metais pesados também podem ser designados como “elementos traços” ou “metais traços”, tendo em vista as pequenas concentrações, freqüentemente abaixo de 100 mg/kg , que esses elementos se encontram na crosta terrestre (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1990a). O solo possui considerável capacidade de interagir com os metais pesados; porém, dependendo das condições físico-químicas do meio, esses elementos podem apresentar elevada mobilidade, principalmente em formas solúveis, dissolvidos na solução do solo, ou na forma trocável, retido eletrostaticamente junto às cargas do solo (adsorção não-específica). Os metais pesados precipitados, incorporados na superfície da fase mineral (adsorção específica) e formando quelatos pouco solúveis com a matéria orgânica não são formas preocupantes (SPOSITO, 1989; MCLEAN e BLEDSOE, 1992), mas podem passar para a solução do solo pela mineralização dos ligantes orgânicos ou por mudanças drásticas de pH ou potencial redox do meio (ALLOWAY, 1990b).

Um importante mecanismo de retenção de metais pesados no solo é a precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos, que geralmente ocorre em condições de pH elevado (HARTER, 1983; FONTES et al., 2000; APPEL e MA, 2002). Assim, em meio alcalino, muitos metais pesados tornam-se menos solúveis, formando precipitados, como hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos e silicatos e, conseqüentemente, tornam-se menos disponíveis na solução do solo (APPEL e MA, 2002). Com a elevação do pH tem-se, também, o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e da densidade de cargas negativas do solo, elevando a capacidade do mesmo em adsorver íons positivos.

Segundo Fontes et al. (2001), a grande maioria dos solos tropicais são altamente intemperizados e apresentam propriedades químicas e eletroquímicas indesejáveis sob o ponto de vista agrícola e ambiental como alta acidez, baixa CTC, alta

capacidade de adsorção aniônica (especialmente fosfato) e ponto de carga zero elevado (PCZ). Além disso, possuem baixas concentrações de íons capazes de formar precipitados com os metais pesados, como, por exemplo, carbonatos, sulfatos, fosfatos e silicatos. No entanto, estudos recentes demonstram que a adição aos solos de estabilizantes químicos como o carbonato de cálcio (FONTES et al., 2000; MATOS et al., 2001; ACCIOLY et al., 2004), a cal hidratada (REID e BROOKS, 1999; MCKINLEY et al., 2001; MULLIGAN et al., 2001; MOON et al., 2004), o cimento Portland (STEGEMANN e COTÉ, 1990; MULLIGAN et al., 2001; STEGEMANN e BUENFELD, 2002, 2004) e o RBI Grade 81 (TRINDADE et al., 2006a), em geral, aumenta significativamente a possibilidade de retenção dos metais pesados por meio de reações de sorção e precipitação.

A literatura relata que pH, potencial de oxirredução, força iônica, textura, presença de cátions competindo pelos mesmos sítios de adsorção e os teores de matéria orgânica e de óxidos de Al, Fe e Mn são os principais fatores que influem na retenção dos metais pesados nos solos (NAIDU et al., 1994; GOMES et al., 2001; HARTE e NAIDU; 2001; APPEL e MA, 2002; PIERANGELI et al., 2003, 2005). Dentre estes, o pH tem sido relacionado como um dos mais importantes no que diz respeito à interferências na disponibilidade de metais pesados nos solos (FILIIUS et al., 1998; SALAM e HELMKE, 1998; ELZAHABI e YONG, 2001; HARTE e NAIDU; 2001; APPEL e MA, 2002), principalmente por exercer influência na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua sorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides, e a precipitação.

Dessa forma, buscou-se com a realização do presente estudo avaliar o efeito da variação do pH e da adição de 2% dos estabilizantes químicos carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81 no comportamento dos metais pesados Cd, Cu e Zn em um solo residual maduro de gnaiss (Latosolo Vermelho-Amarelo) coletado na cidade de Viçosa, localizada na Zona da Mata de Minas Gerais, Brasil, através da realização de ensaios de equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*), com soluções multi-espécie contendo os contaminantes supracitados.

9.2. Sorção competitiva e comportamento dos metais pesados Cd, Cu e Zn nos solos

Na prática, a retenção de metais pesados consiste num processo competitivo entre os diversos íons em solução e aqueles sorvidos na superfície do solo, como o sistema avaliado no presente estudo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na sorção desses íons pelas partículas do solo (ECHEVERRÍA et al., 1998).

Nas últimas décadas, a sorção competitiva de metais no solo vem sendo relatada por diversos pesquisadores. Kuo e Baker (1980) estudaram a adsorção de Cd, Cu e Zn por alguns solos ácidos e observaram que o Cu foi sorvido preferencialmente em relação aos demais e que a presença desse metal interferia na retenção de Cd e Zn.

Echeverría et al. (1998) utilizaram isotermas de sorção para explicar o comportamento competitivo dos metais pesados Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em três solos e concluíram que Cu e Pb foram sorvidos em grandes quantidades e com uma força de ligação mais elevada, se comparados com Cd, Ni e Zn. A competição entre os elementos variou, em magnitude, com o tipo de solo. A maior retenção, nesse caso, estaria relacionada ao teor de matéria orgânica de alguns solos, o que possibilitou a formação de complexos mais estáveis.

Fontes et al. (2000) estudaram a sorção competitiva de Cd, Cu, Pb e Zn em solos tropicais e relataram uma significativa influência dos metais Cu e Pb na mobilidade e na retenção de Cd e Zn. Nas soluções mais concentradas, houve decréscimo na sorção desses dois últimos cátions metálicos. Em contrapartida, a competição praticamente não afetou a sorção de Cu e Pb, o que indica um mecanismo de retenção mais específico, envolvendo ligações covalentes entre esses elementos e as estruturas dos minerais do solo. Ainda em solos altamente intemperizados, Gomes et al. (2001) avaliaram a seqüência de seletividade e a sorção competitiva de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em diversos solos brasileiros. Foram discriminadas duas seqüências mais comuns de seletividade: $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$ e $Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn$. No geral, Cr, Cu e Pb foram os cátions metálicos retidos com maior força, ao passo que Cd, Ni e Zn foram os menos retidos pelos solos analisados em sistemas competitivos.

Fontes e Gomes (2003) avaliaram a sorção competitiva de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em alguns solos representativos do Brasil (Latosolos, Argissolos e Nitossolo) após

a remoção da matéria orgânica, e observaram que os metais com maior poder competitivo foram Cr, Cu e Pb. A seqüência de seletividade mais comum foi $Cr \cong Pb \gg Cu \gg \gg Ni > Cd \cong Zn$. Sem a remoção da matéria orgânica, no entanto, o Ni foi sempre o metal menos retido pelos solos, evidenciando sua baixa afinidade por esse atributo do solo.

Em geral, os resultados de trabalhos dirigidos a estudos de sorção competitiva de metais pesados têm demonstrado que os metais Pb, Cr e Cu comumente apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados, enquanto Zn, Mn, Ni e, principalmente, Cd são relativamente mais móveis, apresentando maior risco de contaminação da água subterrânea (KUO e BAKER, 1980; MATOS et al., 1996; ECHEVERRÍA et al., 1998; FONTES et al., 2000; MATOS et al., 2001; GOMES et al., 2001; FONTES e GOMES, 2003; AZEVEDO et al., 2003; NASCENTES, 2003). Em contrapartida, encontra-se documentado na literatura relato de experimentos conduzidos em laboratório onde o Cu apresentou elevada mobilidade (REID e BROOKS, 1999; MCKINLEY et al., 2001). A partir dessas constatações, optou-se por conduzir o presente trabalho com os metais Cd, Cu e Zn.

McLean e Bledsoe (1992) realizaram uma descrição comparativa do comportamento dos íons metálicos Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Zn nos solos, podendo-se referir aos aspectos mais relevantes dos metais pesados Cd, Cu e Zn analisados no presente estudo:

- o Cd pode ser sorvido por argilominerais, carbonatos, oxihidróxidos de Al, Fe e Mn ou pode precipitar na forma de carbonato, hidróxido, fosfato ou silicato de cádmio. Assim como outros cátions metálicos, a sorção do Cd depende do pH. Sob condições ácidas, a solubilidade do Cd aumenta e sua sorção pelos colóides do solo, oxihidróxidos e pela matéria orgânica é bastante reduzida. Em geral, quando o pH é superior a 6,0, o Cd é sorvido pela fase sólida do solo ou retido na forma de precipitados, fazendo com que as concentrações na solução do solo sejam significativamente reduzidas;
- o Cu é retido pelo solo através de mecanismos de trocas catiônicas e adsorção específica. Em concentrações tipicamente encontradas em depósitos de solos naturais, os precipitados de Cu são instáveis. Mas, no

caso de sistemas solo/resíduos a precipitação é um mecanismo importante na retenção do Cu. Com relação aos metais pesados bivalentes, é o segundo mais sorvido pelos solos e seus constituintes, ficando atrás apenas do Pb. Contudo, o Cu possui uma alta afinidade por compostos orgânicos solúveis e, neste caso, a formação desses complexos pode aumentar muito a mobilidade desse metal em solos;

- o Zn é rapidamente sorvido por argilominerais, carbonatos, sulfatos, silicatos e hidróxidos. Devido à solubilidade relativamente alta dos compostos de Zn, a precipitação não é o principal mecanismo de retenção de Zn em solos. Assim como todos os cátions metálicos, a sorção do Zn aumenta com o pH. O zinco hidrolisa em $\text{pH} > 7,7$ e estas espécies hidrolisadas são fortemente sorvidas pela superfície do solo. O zinco pode formar complexos com ligantes inorgânicos e ligantes orgânicos que afetam às reações de sorção com a superfície do solo.

9.3. Materiais e métodos

9.3.1. Materiais

O presente estudo foi conduzido com um solo residual maduro de gnaissé classificado, pedologicamente, como Latossolo Vermelho-Amarelo. Um dos argumentos para a escolha deste solo é o fato de que o mesmo constitui uma ocorrência de solos tropicais que abrange uma vasta área do sudeste brasileiro. Esse solo apresenta um horizonte B latossólico de tonalidade amarelada, estrutura granular forte e em blocos individualizados, aspecto poroso, textura argilo-areno-siltosa (61% de argila, 14% de silte e 25% de areia), LL 74% e IP 39%. Segundo o sistema de classificação de solos USC (*Unified Soil Classification*), o mesmo enquadra-se no grupo CH (argila de alta plasticidade). Os minerais predominantes na fração argila desse solo são a caulinita e a goethita, mas também são encontrados traços de gibbsita.

A coleta do solo foi realizada em um talude de corte localizado no lado direito da rodovia que liga as cidades de Viçosa e Paula Cândido, próximo à usina de pré-misturado a frio de Viçosa, entre 4,60 e 5,20 metros contados a partir do topo do talude.

Os estabilizantes químicos empregados no presente trabalho, no teor de 2% em relação ao peso de solo seco, foram os que seguem: (i) carbonato de cálcio com certificação de alta pureza (padrão Merck®); (ii) cal hidratada do tipo cálcica CH-III (anidro carbônico $\leq 12\%$ e $\text{CaO}+\text{MgO} \geq 88\%$); (iii) cimento Portland do tipo CP II-F-32 (composto com *filler*); e (iv) RBI Grade 81. Os três primeiros produtos são bastante conhecidos e as propriedades de suas misturas com solos têm sido amplamente discutidas em trabalhos científicos publicados nas últimas décadas. Por outro lado, o estabilizante químico RBI Grade 81, desenvolvido na África do Sul no começo da década de 90, para fins de aplicação na construção rodoviária, ainda é pouco estudado, principalmente em se tratando de estudos direcionados à geotecnia ambiental, podendo-se obter maiores informações sobre esse produto nos trabalhos de Trindade et al. (2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b, 2006c, 2006d) e no sítio eletrônico da empresa *Anyway Solid Environmental Solutions Ltd Kerem Maharal*, atual fabricante do produto (ANYWAY, 2002, 2003, 2004a, 2004b, 2005a, 2005b, 2005c).

As Figuras 9.1 a 9.5 apresentam dados referentes a análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas no Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), situado na cidade de Campinas, estado de São Paulo, Brasil. Na obtenção das imagens e dos diagramas espectrais com análise elementar qualitativa e semiquantitativa do solo e dos estabilizantes químicos em estudo, utilizaram-se sinais de elétrons secundários produzidos em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 6360-LV, fabricado pela *JEOL Ltd.*, acoplado a um espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (*energy dispersive X-ray spectrometer - EDS*) com detector de silício (Li) 10 mm^2 , resolução de energia de 136 eV, fabricado pela *Thermo Electron Corporation*.

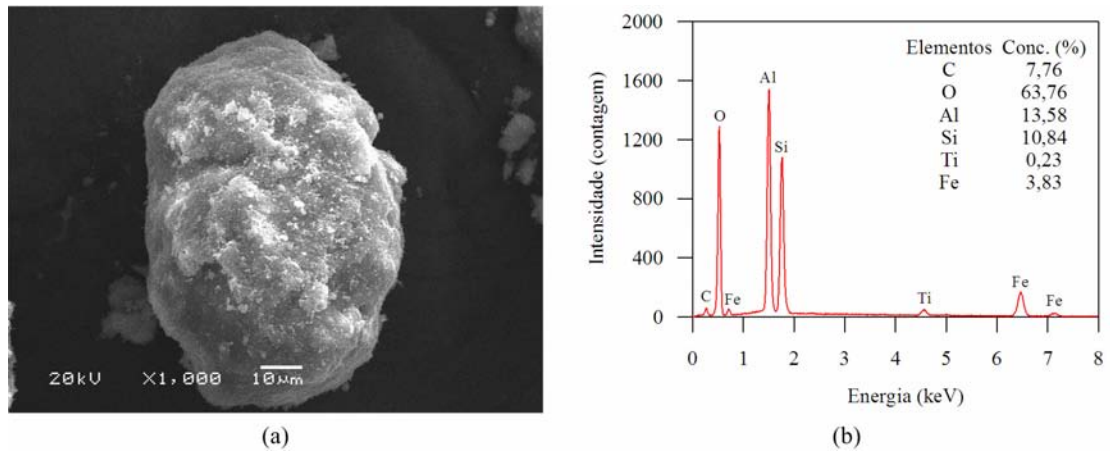


Figura 9.1. Agregado do solo residual maduro: (a) imagem com aumento de 1000 vezes; (b) diagrama espectral ilustrando o resultado da análise elemental qualitativa e semiquantitativa.

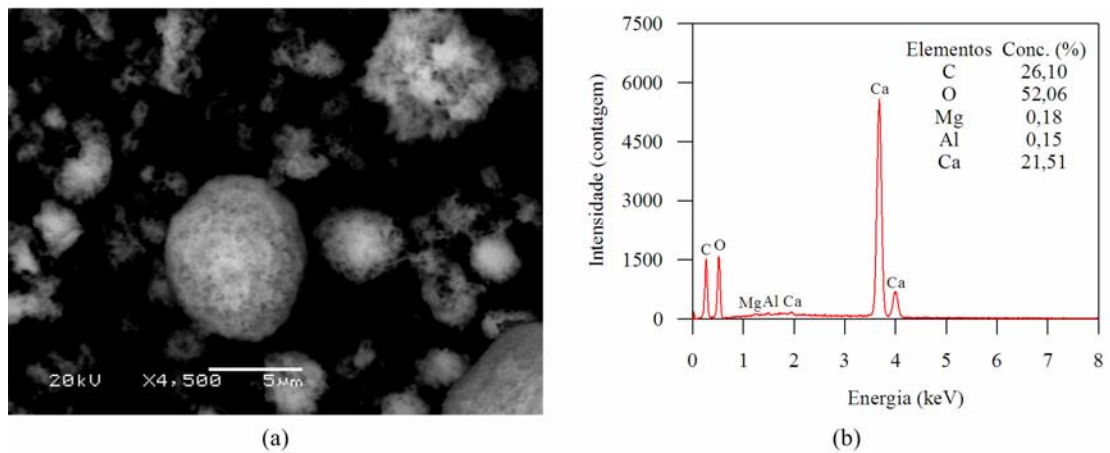


Figura 9.2. Amostra de carbonato de cálcio: (a) imagem com aumento de 4500 vezes; (b) diagrama espectral ilustrando o resultado da análise elemental qualitativa e semiquantitativa.

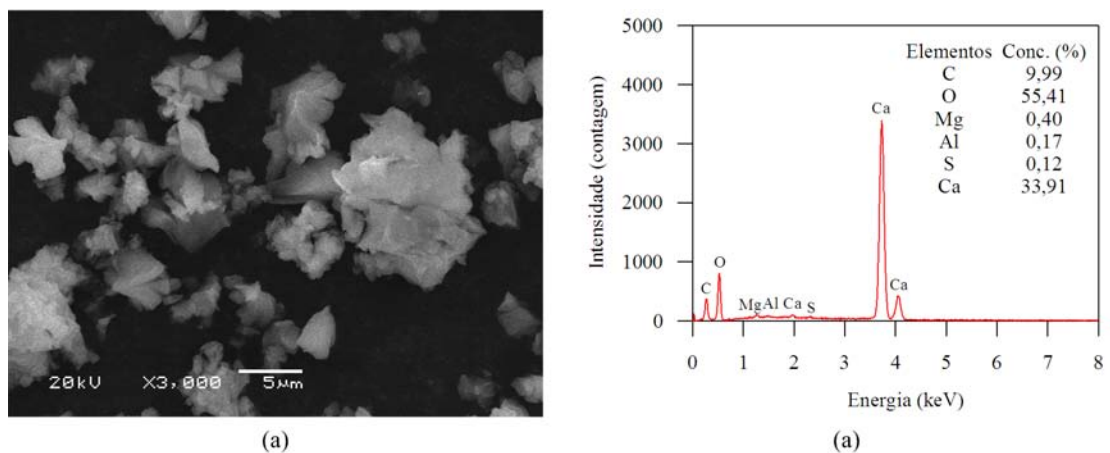


Figura 9.3. Amostra de cal hidratada: (a) imagem com aumento de 3000 vezes; (b) diagrama espectral ilustrando o resultado da análise elemental qualitativa e semiquantitativa.

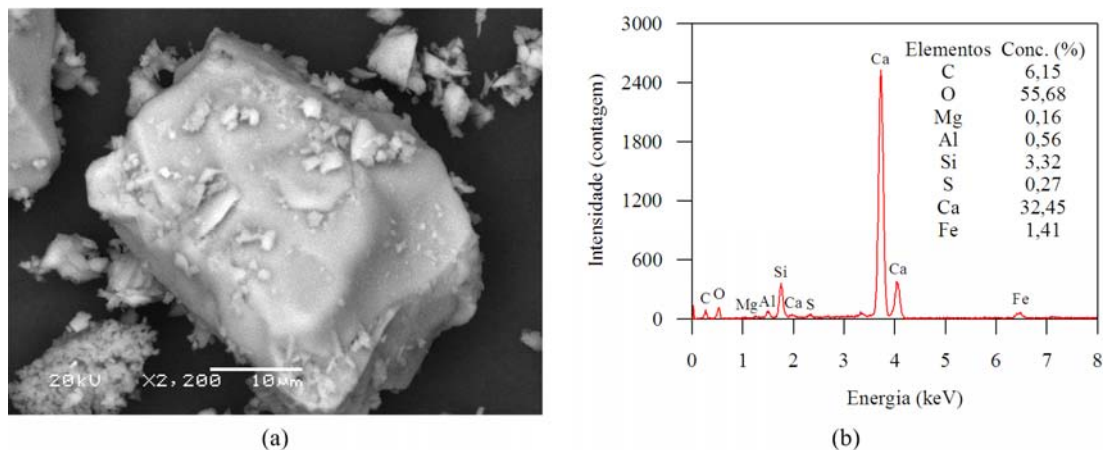


Figura 9.4. Amostra de cimento Portland: (a) imagem com aumento de 2200 vezes; (b) diagrama espectral ilustrando o resultado da análise elemental qualitativa e semiquantitativa.

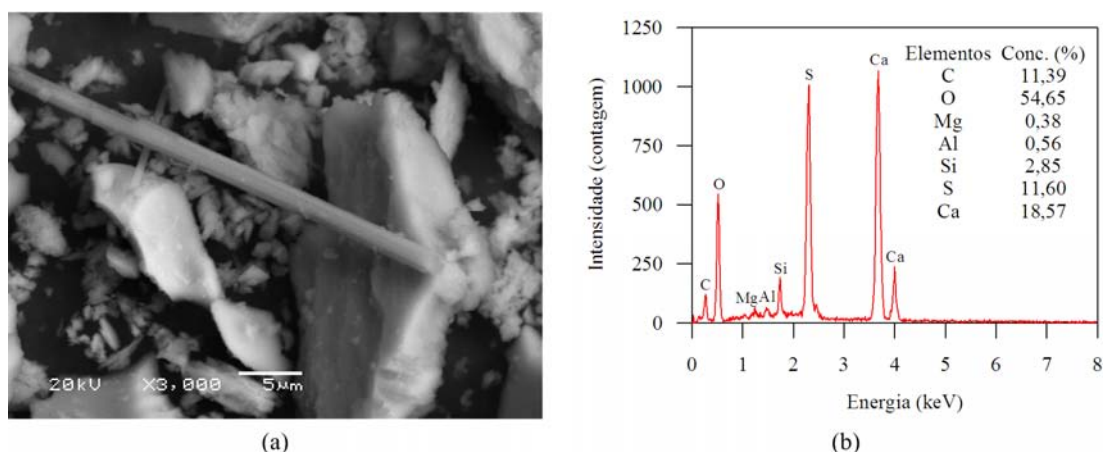


Figura 9.5. Amostra de RBI Grade 81: (a) imagem com aumento de 3000 vezes; (b) diagrama espectral ilustrando o resultado da análise elemental qualitativa e semiquantitativa.

Na Tabela 9.1, encontram-se informações sobre algumas características químicas e eletroquímicas do solo em estudo e de suas misturas com 2% dos estabilizantes químicos carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81.

Tabela 9.1. Características químicas e eletroquímicas do solo em estudo e de suas misturas com 2% de carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81 determinadas segundo os procedimentos recomendados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997)

Características analisadas	Solo residual maduro	Misturas do solo com 2% dos seguintes estabilizantes químicos				
		Carbonato de cálcio	Cal hidratada	Cimento Portland	RBI Grade 81	
pH H ₂ O ⁽¹⁾	-	6,12	7,60	8,12	8,92	8,16
pH KCl ⁽¹⁾	-	5,96	7,48	8,09	8,90	7,94
K ⁺ ⁽²⁾	cmol _c /kg	0,05	0,05	0,20	0,33	0,13
Na ⁺ ⁽²⁾	cmol _c /kg	0,02	0,02	0,01	0,05	0,03
Ca ²⁺ ⁽³⁾	cmol _c /kg	0,94	4,68	17,16	16,30	17,27
Mg ²⁺ ⁽³⁾	cmol _c /kg	0,09	0,00	0,00	0,02	0,12
Al ³⁺ ⁽³⁾	cmol _c /kg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
(H ⁺ + Al ³⁺) ⁽⁴⁾	cmol _c /kg	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00
SB ⁽⁶⁾	cmol _c /kg	1,10	4,75	17,38	16,70	17,56
CTC ⁽⁷⁾	cmol _c /kg	2,09	4,75	17,38	16,70	17,56
V% ⁽⁸⁾	%	52,7	100,0	100,0	100,0	100,0
MO ⁽⁵⁾	g/kg	5,1	3,8	3,8	4,3	3,9
Cd ²⁺ ⁽²⁾	mg/kg	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00
Cu ²⁺ ⁽²⁾	mg/kg	0,17	0,06	0,17	0,19	0,15
Zn ²⁺ ⁽²⁾	mg/kg	11,47	9,39	11,15	11,02	10,99

⁽¹⁾ relação 1:2,5 (solo:solução), ⁽²⁾ extrator Mehlich 1, ⁽³⁾ extrator KCl 1 mol/L, ⁽⁴⁾ extrator acetato de cálcio 0,5 mol/L a pH 7,0, ⁽⁵⁾ Walkley-Black, ⁽⁶⁾ K⁺ + Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺, ⁽⁷⁾ SB + (H⁺ + Al³⁺) e ⁽⁸⁾ (SB / CTC) x 100

9.3.2. Métodos

9.3.2.1. Coleta e preparação das amostras

A amostra deformada, representativa do solo quanto à sua textura e constituições química e mineralógica, foi coletada em um talude de corte já existente no local de amostragem e, em seguida, armazenada em sacos plásticos e transportada para o Laboratório de Engenharia Civil (LEC) do Departamento de Engenharia Civil (DEC) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), onde foi seca ao ar, destorroada, passada em peneira com abertura nominal de 2 mm e acondicionada em embalagens devidamente identificadas, finalizando a etapa de seu preparo para entrada no laboratório e realização dos ensaios previstos (EMBRAPA, 1997).

Com o solo em estudo, preparou-se misturas com 2% de carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81. Posteriormente à adição dos estabilizantes químicos, procedeu-se à homogeneização para incorporá-los

uniformemente ao solo, adicionou-se água até atingir a umidade de 30,78%, correspondente ao teor ótimo de umidade determinado via ensaio de compactação realizado na energia do Proctor Normal (TRINDADE et al., 2006b), realizou-se nova homogeneização e, por fim, as misturas foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente selados e deixados em câmara úmida com umidade relativa do ar superior a 95% durante o período de cura de sete dias, evitando-se que as misturas perdessem água e, conseqüentemente, as reações químicas de interesse não ocorressem.

Após a cura, as amostras foram secas ao ar, destorroadas em almofariz com auxílio de uma mão de gral e passadas em peneira com abertura nominal de 2 mm. Em seguida, determinou-se a umidade residual de cada amostra e deu-se início à realização dos ensaios de equilíbrio em lote.

9.3.2.2. Ensaios de equilíbrio em lote

Há pelo menos cinco métodos que podem ser utilizados na avaliação da disponibilidade de metais pesados nos solos: ensaios de equilíbrio em lote ou método *batch* de laboratório, método *batch in situ*, método de fluxo por coluna em laboratório, método da modelagem de campo e o método do K_{OC} (coeficiente de adsorção ao carbono orgânico) (KARICKHOFF et al., 1979; SPOSITO, 1989; FIC e ISENBECK-SCHRÖTER, 1989; JACKSON e INCH, 1989; SHACKELFORD e DANIEL, 1991; ROY et al., 1992; SHACKELFORD, 1994; SHACKELFORD e REDMOND, 1995; RADOVANOVIC e KOELMANS, 1998). Entretanto, ressalta-se que a realização dos ensaios de equilíbrio em lote obedecem a um procedimento experimental bem estabelecido, aceito e amplamente utilizado em trabalhos científicos publicados nas últimas décadas (HINGSTON et al., 1972; HARTEK, 1983; FIC e ISENBECK-SCHRÖTER, 1989; ROY et al., 1992; HARTEK e NAIDU, 2001; GOMES et al., 2001; APPEL e MA, 2002; FONTES e GOMES, 2003; SERRANO et al., 2005; TRINDADE et al., 2006a).

Dessa forma, com o objetivo de avaliar o comportamento do solo e das misturas, foram realizados ensaios de equilíbrio em lote conduzidos com os metais pesados Cd, Cu e Zn. Preparou-se soluções multi-espécie contendo simultaneamente os metais pesados anteriormente referidos, na forma de sais de nitrato [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ e $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] com certificação de alta pureza com relação aos

metais de interesse (padrão Merck®), normalmente excedendo 99,9%, dissolvidos em CaCl_2 0,002 mol/L, nas seguintes concentrações: 0, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mg/L.

Roy et al. (1992) recomendam que o ensaio seja repetido para os intervalos de 1, 24, 48 e 72 horas, para a mesma razão solo:solução. O tempo de equilíbrio é definido como o mínimo necessário para se estabelecer uma mudança menor ou igual a 5% por intervalo de 24 horas. Porém, esses autores citam, também, que em diversas pesquisas sobre a influência do tempo de ensaio na determinação da adsorção, o tempo de 24 horas foi o suficiente para o equilíbrio das reações. Devido a esse fato, não foi pesquisado o tempo de equilíbrio, utilizando-se nos ensaios de equilíbrio em lote o tempo de 24 horas.

Foram colocadas amostras de cada um dos materiais em estudo (solo e misturas), em triplicata, para se agitar com as soluções dos metais pesados, na proporção, em peso, de 1:10 (solo:solução). Assim, em 21 tubos de centrífuga tipo *Falcon* de polietileno de alta densidade (material reconhecido pela sua inexpressiva capacidade de adsorção de metais), com fundo cônico e com capacidade para 50 mL, foram adicionados 2,5 g de material seco (solo e misturas) e 25 mL de solução contendo os metais pesados. Em seguida, os tubos foram tampados e agitados a 150 oscilações por minuto, por um período de 24 horas, à temperatura ambiente ($T \cong 25^\circ\text{C}$). Antes e após a agitação, as suspensões tiveram o pH ajustado nos seguintes valores: $3,0 \pm 0,2$; $4,5 \pm 0,2$; $6,0 \pm 0,2$; $7,5 \pm 0,2$ e $9,0 \pm 0,2$. Esses ajustes de pH foram realizados através da adição de soluções de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L.

Após a agitação e o ajuste final do pH, as suspensões foram centrifugadas a 3500 rpm por um período de 5 minutos para a separação dos sobrenadantes, os quais, após filtração em papel filtro rápido, foram recolhidos em frascos plásticos e acondicionados em geladeira até a determinação dos elementos analisados (Cd, Cu e Zn) por espectrofotometria de absorção atômica.

As concentrações de Cd, Cu e Zn sorvidas pelos materiais em estudo foram obtidos pela diferença entre suas concentrações iniciais (concentrações das soluções adicionadas - C_0) e aquelas após o período de agitação (concentrações das soluções após o equilíbrio - C_e). Destaca-se que não sendo possível realizar a separação das quantidades das massas sorvida e precipitada, é mais conveniente utilizar os termos “retenção” ou “sorção/precipitação” em substituição ao termo “sorção”. A relação entre as quantidades de cada um dos íons metálicos sorvidos/precipitados por unidade de

massa de sólidos secos (S_c) e suas respectivas concentrações remanescentes em solução (C_e), depois de atingido o equilíbrio, define o coeficiente de distribuição K_d ou a função de distribuição K_f (REDDY e DUNN, 1986; ANDERSON e CHRISTENSEN, 1988; MCLEAN e BLEDSOE, 1992; SHACKELFORD, 1994).

Para descrever convenientemente a relação gráfica entre a concentração de metal retida pela fase sólida e aquela em solução após o equilíbrio são utilizadas equações matemáticas denominadas “isotermas de sorção”. A análise das isotermas de sorção é uma técnica útil para se estudar a retenção de metais pesados em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorvato (contaminante) está preso ao solo (MORERA et al., 2001). Além disso, modelos de transporte para avaliação da mobilidade de elementos químicos no solo, também, requerem parâmetros gerados pelas isotermas de sorção. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos a fim de melhor ajustar as isotermas aos dados obtidos experimentalmente em cada caso. Mas os modelos mais frequentemente utilizados são os de Freundlich e Langmuir (YONG et al., 1992), respectivamente, descritos pelas Equações 9.2 e 9.3. Na Equação 9.2, se o coeficiente β for unitário, a relação é linear e o parâmetro K_f é substituído pelo coeficiente de distribuição K_d , conforme ilustrado na Equação 9.1.

$$S_c = K_d \cdot C_e \dots\dots\dots (9.1)$$

$$S_c = K_f \cdot C_e^\beta \dots\dots\dots (9.2)$$

$$S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)} \dots\dots\dots (9.3)$$

em que: (S_c) representa a massa de soluto (adsorvato) associada à fase sólida de um determinado material (adsorvente); (C_e) é a concentração de contaminante que permanece em solução após equilíbrio; (Q) é a capacidade de retenção em relação à substância de interesse; (K_L) é a constante relacionada com a energia de sorção; (K_f) é a função de distribuição ou coeficiente de Freundlich que indica a capacidade do solo em reter um soluto; (β) é uma constante adimensional de ajuste do modelo de Freundlich que indica a afinidade do solo pelo soluto; e (K_d) é o coeficiente de distribuição.

Aos dados obtidos nessas análises, ajustou-se os modelos de Freundlich e de Langmuir, descritos pelas Equações 9.2 e 9.3. Inicialmente, plotou-se os dados experimentais com o intuito de visualizar o comportamento geral dos mesmos e detectar a presença de valores discrepantes, candidatos a *outliers*, que destoaram do conjunto de dados e que alteraram os valores das médias. Em seguida, verificou-se a normalidade dos resultados (com base nos testes de Shapiro-Wilk e de Kolmogorov-Smirnov, considerando-se significativos os níveis de probabilidade inferiores a 0,05), necessária para a aplicação dos testes estatísticos convencionais (teste F e teste t de Student). O ajuste dos modelos de Freundlich e de Langmuir englobou as seguintes análises: (i) determinação das variâncias, dos desvios-padrões e dos coeficientes de variação; (ii) verificação da significância das variáveis de cada modelo avaliado; (iii) determinação dos coeficientes de determinação (R^2); (iv) verificação da coerência dos sinais associados aos coeficientes das equações; e (v) análises de resíduos. Os resultados das análises de regressão somente foram validados quando as suposições exigidas por este artifício estatístico não foram violadas: (i) homogeneidade da variância; (ii) distribuição normal dos resíduos; (iii) ausência de multicolinearidade; e (iv) inexistência de valores periféricos.

9.4. Resultados e discussão

Nas Figuras 9.6 a 9.8 encontram-se apresentados os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote conduzidos com soluções multi-espécie contendo os metais pesados Cd, Cu e Zn, adicionadas às amostras do solo e de suas misturas com 2% de carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81. Esses dados apresentam as relações entre as quantidades de cada um dos íons metálicos retidos (sorvidos/precipitados) por unidade de massa de sólidos secos (S_c) e suas respectivas concentrações presentes em solução após o equilíbrio (C_c), para os diferentes valores de pH avaliados no presente estudo ($3,0 \pm 0,2$; $4,5 \pm 0,2$; $6,0 \pm 0,2$; $7,5 \pm 0,2$ e $9,0 \pm 0,2$).

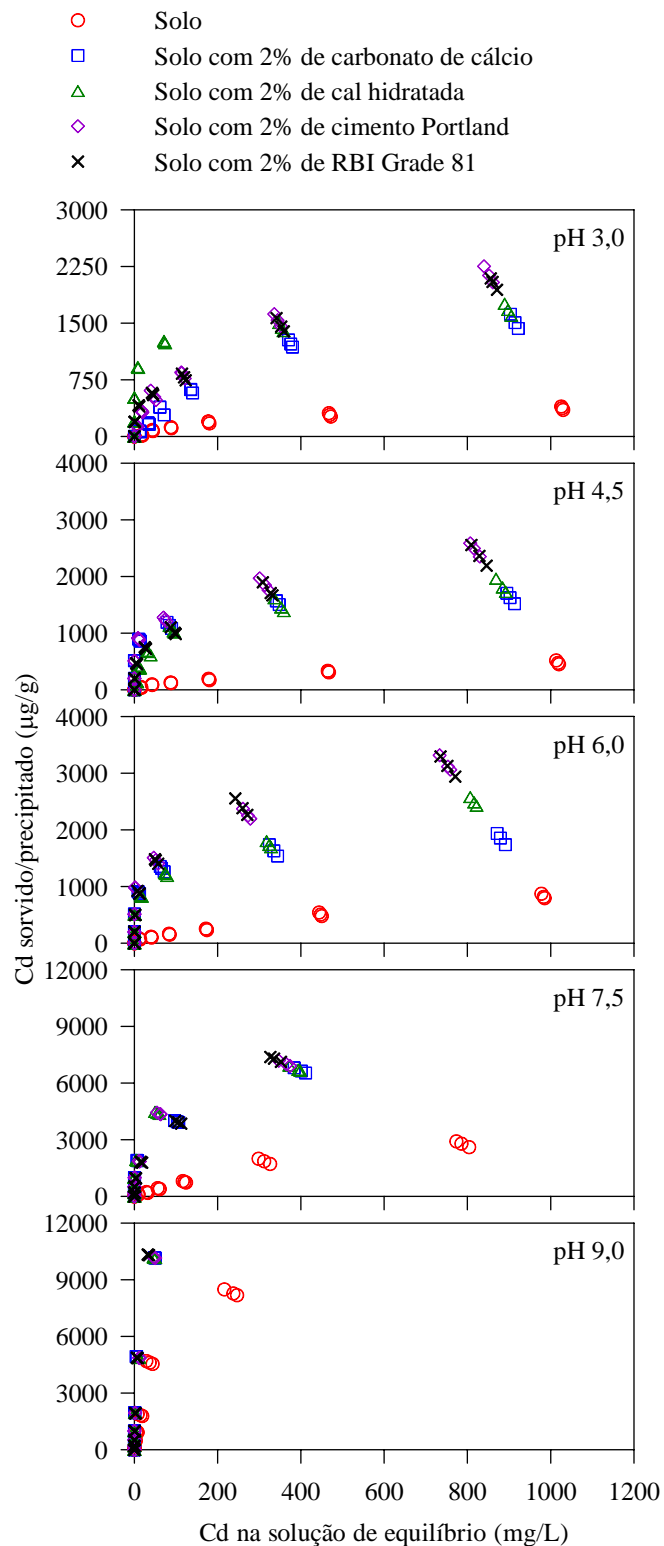


Figura 9.6. Relações entre as concentrações de Cd retidas no solo e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio, para os diferentes valores de pH avaliados no presente estudo.

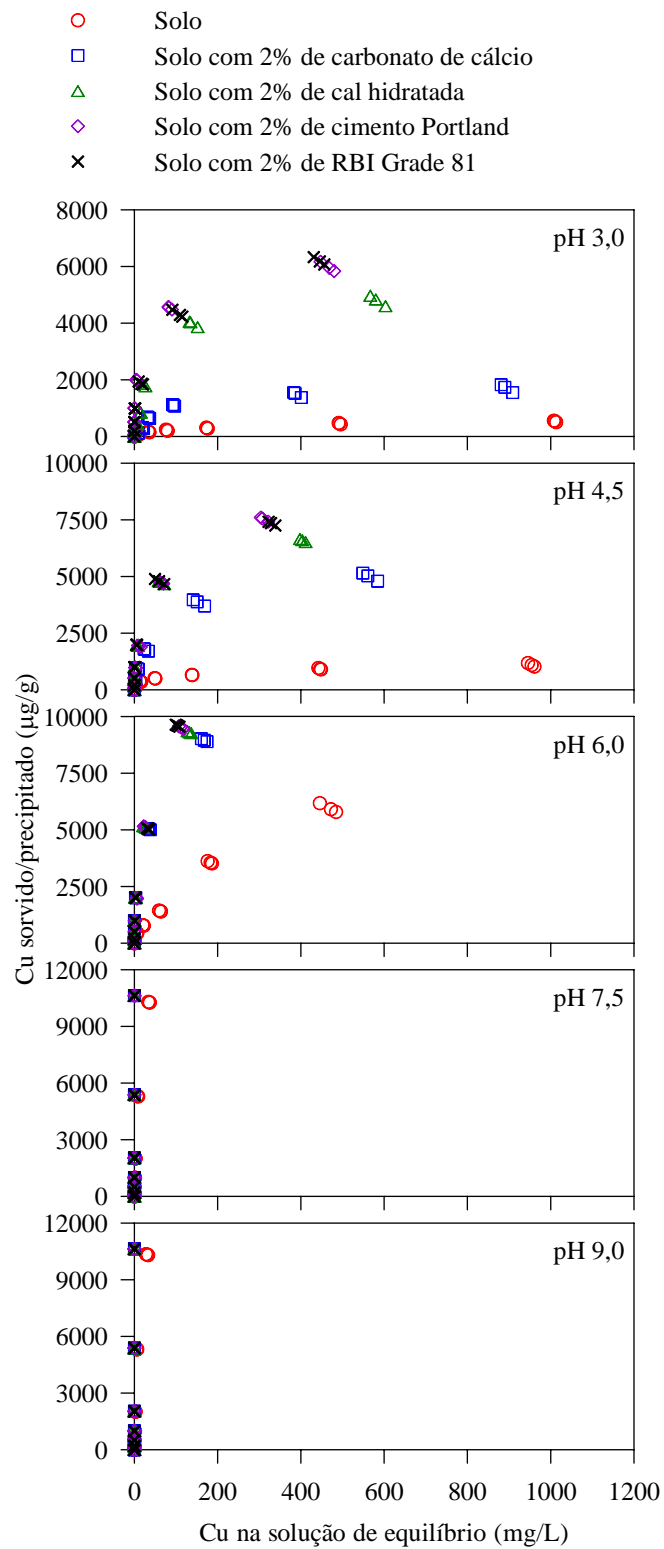


Figura 9.7. Relações entre as concentrações de Cu retidas no solo e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio, para os diferentes valores de pH avaliados no presente estudo.

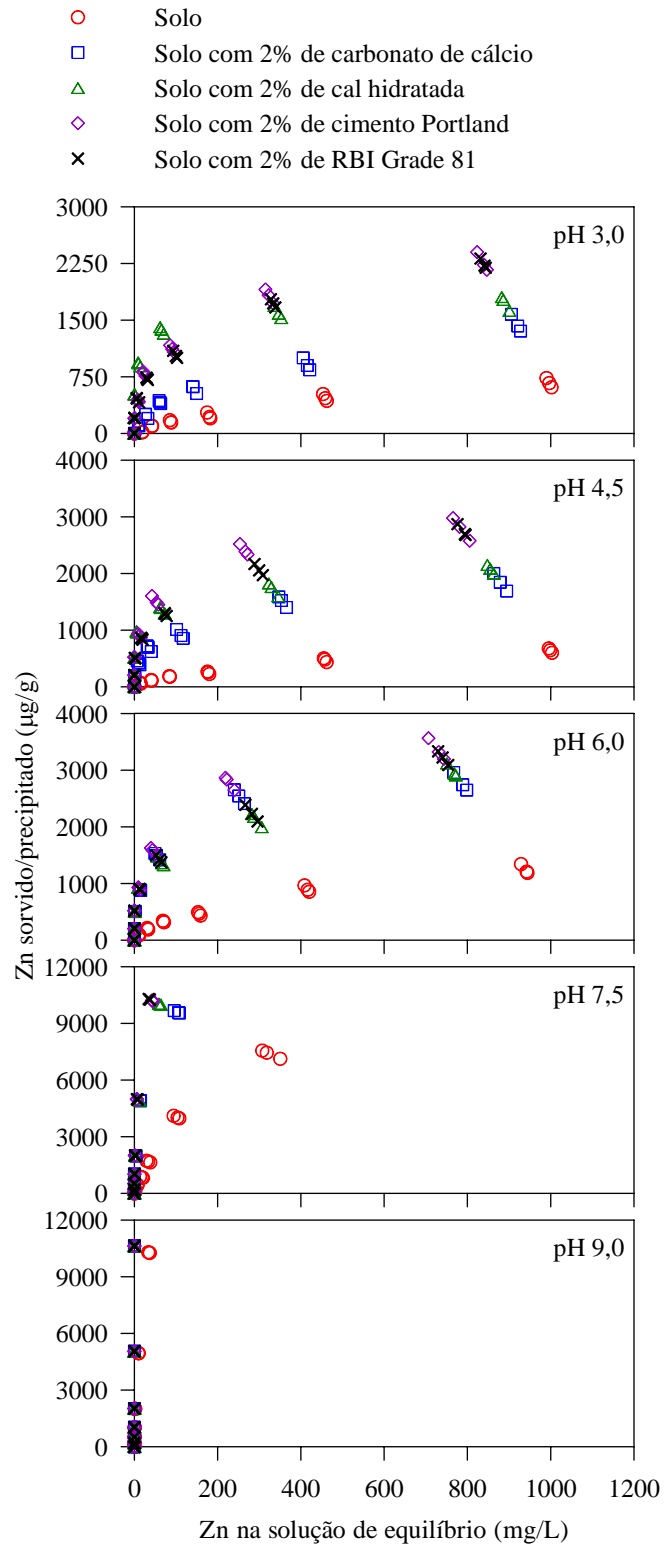


Figura 9.8. Relações entre as concentrações de Zn retidas no solo e nas misturas e as concentrações desse elemento nas soluções de equilíbrio, para os diferentes valores de pH avaliados no presente estudo.

Verificou-se, a partir dos dados ilustrados nas Figuras 9.6 a 9.8, que houve aumentos nas quantidades de Cd, Cu e Zn sorvidas/precipitadas pelo solo e pelas misturas com a elevação do pH. Notaram-se, também, incrementos na capacidade de retenção dos metais pesados Cd, Cu e Zn pelo solo após adição dos estabilizantes químicos em estudo.

No caso do solo não tratado, observou-se que os íons metálicos Cd, Cu e Zn apresentaram comportamentos semelhantes quando os valores de pH foram ajustados em 3,0 e 4,5. Nessas condições, os comportamentos dos elementos Cd, Cu e Zn são caracterizados por decréscimos nas suas taxas de retenção pelo solo à medida que os sítios disponíveis para a sorção vão diminuindo, provavelmente, devido ao recobrimento da superfície adsorvente. Constatou-se que a superfície de troca do solo em estudo possui, enquanto os contaminantes são adicionados em pequenas concentrações, alta afinidade pelas substâncias adicionadas, sendo esta afinidade reduzida consideravelmente quando os metais pesados são adicionados em concentrações maiores. Os resultados apresentados nas Figuras 9.6 a 9.8 mostram que, para valores de pH iguais ou superiores a 6,0, o Cu é altamente retido pelas partículas do solo residual maduro analisado, sendo este comportamento resultante da forte interação específica entre os minerais do solo (caulinita e óxidos de Fe e Al) e o Cu, principalmente quando colocado em meio competitivo com Cd e Zn que são mais dependentes de interações eletrostáticas com os sítios de troca da fase sólida do solo (MCBRIDE, 1994; FONTES e GOMES, 2003). Já o Cd e o Zn apresentam disponibilidade consideravelmente superior quando colocados em meio competitivo com o Cu, ficando retidos em grandes quantidades, provavelmente, pela combinação dos processos de sorção, precipitação e complexação (MCBRIDE, 1994, APPEL e MA, 2002), apenas nas situações onde o pH é superior a 7,5.

Em concordância com o observado no presente trabalho, ao estudarem a sorção competitiva de metais pesados em amostras de solos tropicais (Latosolos, Argissolos e Nitossolo), Fontes e Gomes (2003) verificaram que com o aumento das concentrações adicionadas, alguns metais como Cr, Cu e Pb mantiveram suas elevadas afinidades com a superfície dos solos, enquanto Cd, Ni e Zn foram deslocados das superfícies adsorventes dos mesmos. No entanto, ao estudarem a sorção não-competitiva de Cd, Cu e Zn em três amostras de solos tropicais (um Latossolo Vermelho-Amarelo e dois saprolíticos de gnaisse), Trindade et al. (2006a) verificaram que, em geral, a seqüência

de afinidade encontrada foi $Zn > Cd > Cu$, reforçando a premissa de que a competição iônica é um importante fator nos processos de interação solo-contaminante.

No que diz respeito às misturas, observou-se que as quantidades de Cd, Cu e Zn retidas em suas fases sólidas foram consideravelmente superiores às retidas pelo solo não tratado, o que pode ser comprovado pela inclinação das curvas apresentadas nas Figuras 9.6 a 9.8. Esse comportamento evidencia a elevada afinidade dos metais pesados pelos sítios de sorção das misturas, não podendo se descartar, no entanto, a possibilidade de terem ocorrido os fenômenos de co-precipitação, que consiste na precipitação simultânea de um agente químico em conjunto com outros elementos via qualquer tipo de mecanismo e em qualquer razão ou quantidade (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, 1990b), principalmente quando se ajustou o pH em valores superiores a 6,0. Normalmente, isotermas que apresentam concentrações de equilíbrio similares para diferentes doses metálicas adicionadas evidenciam o mecanismo de co-precipitação, principalmente em materiais alcalinos ou com pH próximo da neutralidade (BRÜMMER et al., 1983), como é o caso das isotermas construídas para as misturas com valores de pH ajustados acima de 6,0.

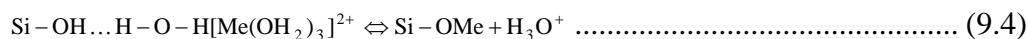
A partir dos dados apresentados na Tabela 9.1 do item 9.3.1, foi possível constatar que as misturas, principalmente com cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81, apresentaram elevados valores de CTC, indicando a formação de novos sítios de adsorção dependentes de pH. Além disso, as misturas em estudo aos sete dias de cura podem apresentar compostos como hidróxidos (cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81), carbonatos (carbonato de cálcio e cal hidratada), sulfatos (cimento Portland e RBI Grade 81) e silicatos (cimento Portland e RBI Grade 81), sendo que os dois últimos, além de formar precipitados estáveis com os metais bivalentes (SHRIVER e ATKINS, 2006), em geral, apresentam a habilidade de adsorver especificamente íons metálicos, em concordância com Yu et al. (1997). Alguns estudos revelam que os grupos Al-OH e Si-OH expostos nas bordas das lâminas dos silicatos apresentaram propriedades similares aos grupos OH da superfície dos óxidos, sendo capazes de adsorver, em um determinado grau, íons de forma específica. Esse tipo de adsorção específica está relacionado à retenção de cátions metálicos bivalentes na forma $MeOH^+$ (YU et al., 1997). Assim, acredita-se que os íons metálicos Cd, Cu e Zn foram retidos simultaneamente nas misturas através de reações de adsorção não-específica e específica. Vale lembrar que do ponto de vista ambiental, as reações de maior interesse

são as de adsorção específica, uma vez que as mesmas envolvem interações governadas pela formação de ligações químicas de alta energia entre grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução, caracterizando processos de sorção menos reversíveis (FORD et al., 2001). Ainda com relação às misturas, não se pode negligenciar o fato de que, também, possa ter ocorrido a precipitação dos metais pesados em diversas formas, podendo-se referir aos hidróxidos, sulfatos e complexos com os compostos silicatados, principalmente o silicato de cálcio que é formado após as reações de curto e médio prazo entre os minerais presentes nos solos e o cimento Portland (NOBLE, 1967; BHATTACHARJA et al., 2003) e o RBI Grade 81 (TRINDADE et al., 2006d).

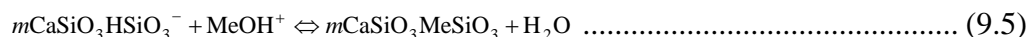
Verificou-se que as misturas em estudo apresentaram valores de pH superiores ao solo não tratado, conforme ilustrado na Tabela 9.1. No caso das misturas solo-cal (a longo prazo), solo-cimento e solo-RBI Grade 81 (a curto e médio prazos), a elevação do pH pode promover a formação de silicatos, principalmente do silicato de cálcio, nas formas $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, e a uma subsequente liberação de ânions SiO_3^{-2} que se combinam com os íons H^+ disponíveis na solução do solo aumentando o seu pH e diminuindo a atividade química através da precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos e complexos silicatados, como abordado por King (1996) e Paim et al. (2006). Como um benefício suplementar muito vantajoso em relação à adição tradicional de calcários na prevenção do movimento de metais pesados no solo, a incorporação de agentes inorgânicos como o a cal hidratada, o cimento Portland e o RBI Grade 81 é capaz de produzir reações responsáveis pela formação de silicatos, que por sua vez são capazes de promover aumento da resistência mecânica do solo a ser estabilizado e a polimerização de compostos silicatados, potenciais ligantes para a formação de complexos de baixa solubilidade com os metais pesados, conforme relatado por Shriver e Atkins (2006).

Segundo Bayat (2002), os principais fenômenos de retenção de íons metálicos bivalentes (como é o caso do Cd, Cu e Zn) que ocorrem na superfície dos silicatos de cálcio, podem ser representados pelas interações descritas nas Equações 9.4 a 9.6.

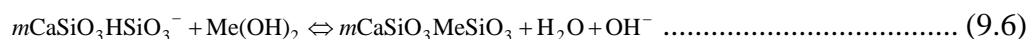
Em soluções ácidas:



Em soluções neutras:



Em soluções alcalinas:



em que: (Me) são íons metálicos bivalentes; e [Me(OH)₂] consiste em hidróxidos metálicos que não podem ser depositados na fase sólida, uma vez que os resultados das reações (9.5) e (9.6) levam à formação de uma fase menos solúvel e mais estável (MeSiO₃).

Acredita-se que a precipitação do Cd, Cu e Zn na forma de complexos do tipo MeSiO₃ tenha sido responsável pela maior capacidade de retenção das misturas solo-cimento e solo-RBI Grade 81, mesmo em situações de meio ácido (pH < 6,0).

A Figura 9.9 apresenta um resumo acerca das quantidades máximas de Cd, Cu e Zn retidas na fase sólida do solo e das misturas em função dos valores de pH, considerando-se as doses máximas de Cd, Cu e Zn adicionadas, ou seja, 1000 mg/L.

Na Figura 9.9, observa-se que o solo não tratado conseguiu reter apenas 4%, 5% e 6%, respectivamente, das doses máximas de Cd, Cu e Zn adicionadas em condições de elevada acidez, ou seja, pH 3,0. Em contrapartida, na ocasião em que o pH foi ajustado em 9,0, a capacidade de retenção de Cd, Cu e Zn pelo solo analisado foi, respectivamente, de 78%, 97% e 97% das concentrações máximas adicionadas desses elementos. Vale lembrar que um fenômeno que não pode ser negligenciado é a precipitação dos metais pesados, que ocorre facilmente nas situações em que o pH é alcalino (HARTER, 1983; HARTER e NAIDU, 2001). Como as reações de adsorção e precipitação não podem ser facilmente distinguidas, ambas podem afetar a disponibilidade dos metais pesados na solução de equilíbrio de forma simultânea (SPOSITO, 1989; FONTES et al. 2000, APPEL e MA, 2002). As seqüências de afinidade no sistema competitivo avaliado no presente trabalho encontradas para o solo

não tratado foram $Cu \cong Zn \cong Cd$, $Cu > Zn \cong Cd$, $Cu \gg \gg Zn > Cd$, $Cu \gg \gg Zn \gg Cd$ e $Cu = Zn \gg Cd$, respectivamente, quando o pH foi ajustado em 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 9,0.

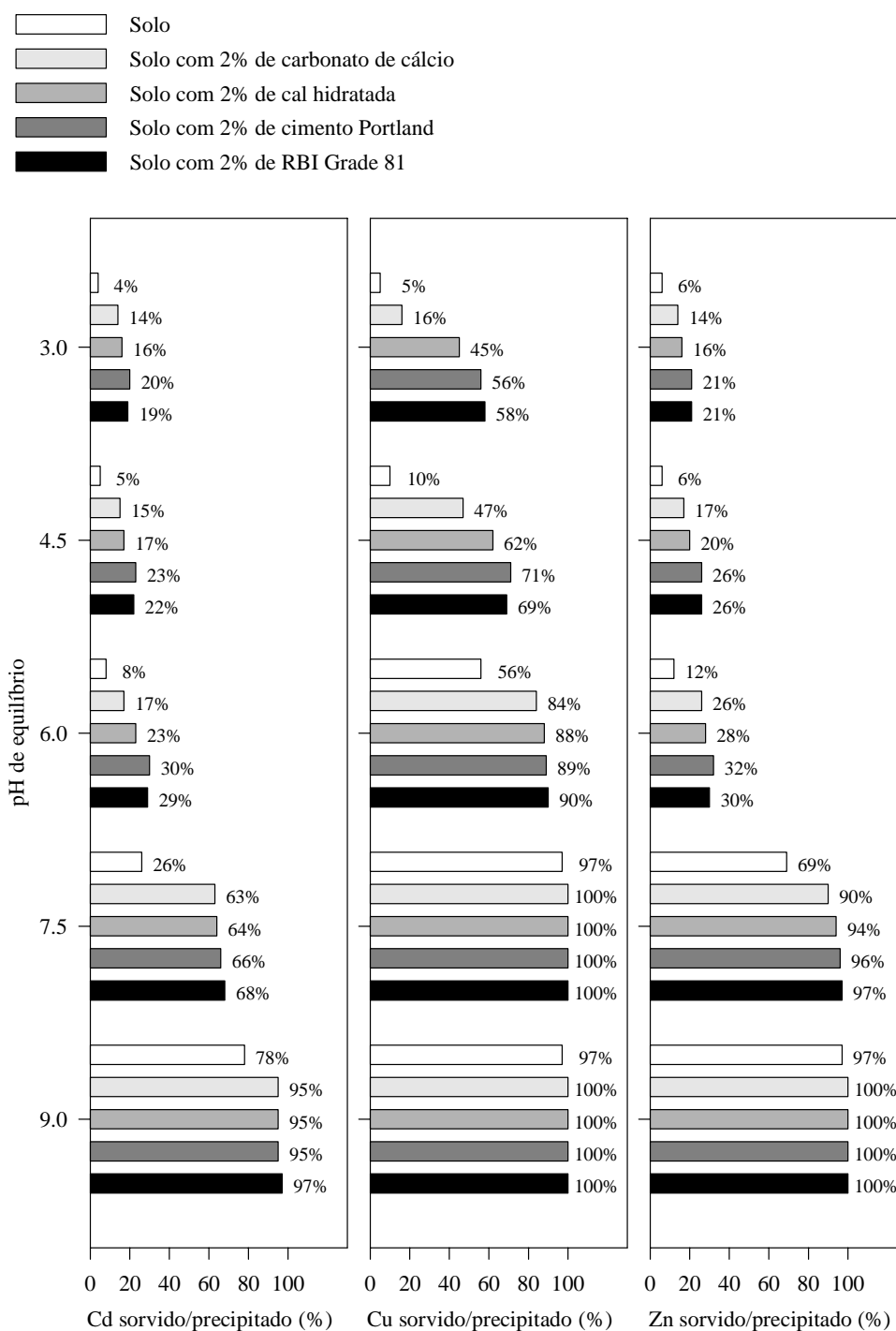


Figura 9.9. Porcentagens máximas de Cd, Cu e Zn retidas no solo e em suas misturas com 2% de carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81 em função do pH de equilíbrio.

Com relação às misturas, os dados ilustrados na Figura 9.9 mostram que os estabilizantes químicos em estudo foram responsáveis por aumentos significativos na capacidade de retenção (sorção/precipitação) de Cd, Cu e Zn em toda faixa de pH avaliada.

A mistura do solo com 2% de carbonato de cálcio apresentou ganhos significativos na capacidade de retenção dos metais pesados Cd, Cu e Zn quando comparado com o solo não tratado, mas dentre as misturas analisadas foi a que exibiu pior desempenho no que diz respeito à retenção dos íons metálicos estudados. Os percentuais de Cd, Cu e Zn retidos pela mistura do solo com 2% de carbonato de cálcio foram, respectivamente, 14%, 16% e 14% quando se ajustou o pH em 3,0. Por outro lado, em pH 9,0 a mistura solo-carbonato de cálcio conseguiu reter 95%, 100% e 100%, respectivamente, de Cd, Cu e Zn.

As misturas com 2% de cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81 apresentaram capacidades máximas de retenção de Cd, Cu e Zn semelhantes e superiores às observadas no solo não tratado e na mistura solo-carbonato de cálcio. No entanto, destaca-se que os teores de metais pesados retidos pelas misturas solo-cimento e solo-RBI Grade 81 foram superiores aos retidos pela mistura solo-cal, principalmente quando se comparou a eficiência dessas misturas na faixa de pH de 3,0 a 6,0. Em semelhança ao observado no solo não tratado e na mistura com 2% de carbonato de cálcio, o pH exerceu significativa na capacidade máxima de retenção de Cd, Cu e Zn das misturas solo-cal, solo-cimento e solo-RBI Grade 81. Quando o pH foi ajustado em 3,0, as capacidades máximas de retenção relativas que as misturas cal, cimento e RBI Grade 81 apresentaram foram, respectivamente: (i) 16%, 20% e 19% de Cd; (ii) 45%, 56% e 58% de Cu; e (iii) 16%; 21% e 21% de Zn. Em contrapartida, quando se ajustou o pH em 9,0, às taxas de retenção máximas das misturas do solo em estudo com cal, cimento e RBI Grade 81 foram, respectivamente: (i) 95%, 95% e 97% de Cd; (ii) 100%, 100% e 100% de Cu; e (iii) 100%, 100% e 100% de Zn.

Ao realizar o ajuste de pH das misturas em estudo, verificou-se que as capacidades de tamponamento das misturas solo-cal, solo-cimento e solo-RBI Grade 81 são consideravelmente superiores às do solo não tratado e da mistura solo-carbonato de cálcio, uma vez que os volumes de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L gastos para promoverem mudanças nos valores de pH (Tabela 9.1) das misturas supracitadas foram significativamente superiores aos utilizados para ajustar o pH do solo não tratado e da

mistura solo-carbonato de cálcio. No decorrer do processo de decomposição do lixo é gerado o chorume que, na maioria das vezes, é responsável pela acidificação do solo onde os resíduos são depositados. Devido às alterações do pH o solo interage com o chorume, alterando sua capacidade de troca catiônica, modificando a estrutura cristalina dos grãos, criando condições que facilitam a percolação da solução contaminante. Dessa forma, a utilização de materiais como as misturas solo-cal, solo-cimento e solo-RBI Grade 81, que possuem elevada capacidade de retenção de metais pesados (Figura 4), valores de pH e CTC altos (Tabela 9.1) e são materiais altamente tamponados e capazes de manter o pH básico (pH > 7,0), constitui uma alternativa técnica de grande interesse sob o ponto de vista geotécnico-ambiental.

As seqüências de seletividade determinadas para as misturas no sistema competitivo estudado foram, na maioria dos casos, Cu >>> Zn = Cd, Cu >>> Zn > Cd, Cu >>> Zn > Cd, Cu > Zn >>> Cd e Cu = Zn > Cd, respectivamente, quando o pH foi ajustado em 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 9,0.

Observou-se que, de maneira geral, a seqüência de afinidade obtida para o solo e para as misturas em estudo foi Cu >>> Zn > Cd, que se relaciona de forma clara com características desses elementos, tais como a primeira constante de hidrólise, a eletronegatividade e o potencial iônico. Os valores das características anteriormente referidas, considerando-se os metais pesados Cd, Cu e Zn, encontram-se apresentados na Tabela 9.2.

Tabela 9.2. Seqüências de afinidade de metais baseadas em algumas propriedades metálicas

Propriedade dos metais	Seqüência de afinidade metálica
Primeira constante de hidrólise	Cu (1×10^{-8}) > Zn (1×10^{-9}) > Cd (8×10^{-11})
Eletronegatividade (Pauling)	Cu (1,90) > Cd (1,70) > Zn (1,60)
Potencial iônico	Cu (5,48) > Zn (5,33) > Cd (4,21)

Nas Tabelas 9.3 a 9.8 encontram-se os resultados das análises de regressão não-linear, a partir dos quais foi possível determinar os coeficientes dos modelos de Freundlich (K_f e β) e Langmuir (K_L e Q), em geral, utilizados na estimativa das massas de Cd, Cu e Zn retidas no solo e nas misturas (S_c em $\mu\text{g/g}$) em função das concentrações desses elementos na solução de equilíbrio (C_e em mg/L).

Tabela 9.3. Coeficientes do modelo de Freundlich determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Cd

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Freundlich		R ²
			$S_c = K_f \cdot C_e^\beta$		
			K _f (mL/g)	β	
Cd	Solo	3,0±0,2	13,5064***	0,4847***	0,9703
		4,5±0,2	10,6880***	0,5507***	0,9927
		6,0±0,2	9,1125***	0,6551***	0,9932
		7,5±0,2	36,2901***	0,6555***	0,9721
		9,0±0,2	598,6422***	0,4870***	0,9542
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	42,2065***	0,5552***	0,9535
		4,5±0,2	561,7807***	0,1624***	0,9176
		6,0±0,2	638,1114***	0,1600***	0,9571
		7,5±0,2	953,1387***	0,3216***	0,9905
		9,0±0,2	2168,5142***	0,4016***	0,9831
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	632,3718***	0,1454***	0,9578
		4,5±0,2	193,3890***	0,3386***	0,9569
		6,0±0,2	374,8357***	0,2778***	0,9869
		7,5±0,2	1451,0709***	0,2601***	0,9816
		9,0±0,2	1692,4083***	0,4614***	0,9915
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	85,8384***	0,4804***	0,9866
		4,5±0,2	465,0145***	0,2459***	0,9833
		6,0±0,2	614,0830***	0,2427***	0,9745
		7,5±0,2	998,2364***	0,3343***	0,9865
		9,0±0,2	1517,6308***	0,4882***	0,9939
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	125,5428***	0,4117***	0,9860	
	4,5±0,2	233,8704***	0,3446***	0,9863	
	6,0±0,2	452,7601***	0,2938***	0,9896	
	7,5±0,2	478,8634***	0,4645***	0,9955	
	9,0±0,2	1449,1662***	0,5626***	0,9888	

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

Tabela 9.4. Coeficientes do modelo de Freundlich determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Cu

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Freundlich		R ²
			$S_c = K_f \cdot C_e^\beta$		
			K _f (mL/g)	β	
Cu	Solo	3,0±0,2	44,1659***	0,3658***	0,9817
		4,5±0,2	160,1989***	0,2840***	0,9872
		6,0±0,2	122,7497***	0,6333***	0,9914
		7,5±0,2	1396,4743***	0,5648***	0,9824
		9,0±0,2	1525,0187***	0,5648***	0,9748
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	171,8152***	0,3483***	0,9182
		4,5±0,2	584,3358***	0,3455***	0,9735
		6,0±0,2	1333,0184***	0,3724***	0,9950
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	520,6318***	0,3603***	0,9231
		4,5±0,2	1265,2102***	0,2819***	0,9729
		6,0±0,2	1479,1037***	0,3777***	0,9909
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	1303,4813***	0,2550***	0,9808
		4,5±0,2	846,6297***	0,3842***	0,9854
		6,0±0,2	970,5358***	0,4867***	0,9931
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	901,5284***	0,3190***	0,9853	
	4,5±0,2	1260,6761***	0,3070***	0,9897	
	6,0±0,2	1073,8070***	0,4674***	0,9928	
	7,5±0,2	§	§		
	9,0±0,2	§	§		

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

§ não foi possível ajustar nenhum modelo para estimativa da sorção/precipitação (S_c), uma vez que toda massa de contaminante adicionada ficou retida na fase sólida dos materiais analisados.

Tabela 9.5. Coeficientes do modelo de Freundlich determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Zn

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Freundlich		R ²
			$S_c = K_f \cdot C_e^\beta$		
			K _f (mL/g)	β	
Zn	Solo	3,0±0,2	10,1439 ^{***}	0,6112 ^{***}	0,9731
		4,5±0,2	17,8374 ^{***}	0,5220 ^{***}	0,9861
		6,0±0,2	34,9358 ^{***}	0,5260 ^{***}	0,9859
		7,5±0,2	190,5436 ^{***}	0,6346 ^{***}	0,9851
		9,0±0,2	1319,1811 ^{***}	0,5770 ^{***}	0,9960
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	46,0951 ^{***}	0,5040 ^{***}	0,9825
		4,5±0,2	210,4984 ^{***}	0,3237 ^{***}	0,9791
		6,0±0,2	751,8400 ^{***}	0,2042 ^{***}	0,9497
		7,5±0,2	1544,5076 ^{***}	0,3960 ^{***}	0,9897
		9,0±0,2	§	§	§
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	575,8487 ^{***}	0,1726 ^{***}	0,9503
		4,5±0,2	575,7362 ^{***}	0,1930 ^{***}	0,9606
		6,0±0,2	451,3446 ^{***}	0,2812 ^{***}	0,9882
		7,5±0,2	1819,9152 ^{***}	0,4145 ^{***}	0,9900
		9,0±0,2	§	§	§
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	263,2018 ^{***}	0,3241 ^{***}	0,9854
		4,5±0,2	776,1362 ^{***}	0,1944 ^{***}	0,9473
		6,0±0,2	916,2146 ^{***}	0,1992 ^{***}	0,9471
		7,5±0,2	2081,5303 ^{***}	0,4249 ^{***}	0,9928
		9,0±0,2	§	§	§
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	228,8874 ^{***}	0,3404 ^{***}	0,9914	
	4,5±0,2	362,6175 ^{***}	0,3031 ^{***}	0,9910	
	6,0±0,2	442,6185 ^{***}	0,2956 ^{***}	0,9806	
	7,5±0,2	1670,3152 ^{***}	0,5102 ^{***}	0,9918	
	9,0±0,2	§	§	§	

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

§ não foi possível ajustar nenhum modelo para estimativa da sorção/precipitação (S_c), uma vez que toda massa de contaminante adicionada ficou retida na fase sólida dos materiais analisados.

Tabela 9.6. Coeficientes do modelo de Langmuir determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Cd

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Langmuir		R ²
			$S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)}$		
			K _L (L/mg)	Q (µg/g)	
Cd	Solo	3,0±0,2	0,0038 ^{***}	462,8803 ^{***}	0,9875
		4,5±0,2	0,0022 ^{***}	677,8993 ^{***}	0,9802
		6,0±0,2	0,0012 ^{***}	1525,9340 ^{***}	0,9859
		7,5±0,2	0,0019 ^{***}	4706,8202 ^{***}	0,9880
		9,0±0,2	0,0198 ^{***}	10150,7302 ^{***}	0,9825
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	0,0033 ^{***}	2078,0149 ^{***}	0,9875
		4,5±0,2	0,0912 [*]	1534,3603 ^{***}	0,8415
		6,0±0,2	0,0906 ^{**}	1723,9052 ^{***}	0,8764
		7,5±0,2	0,0170 [*]	7267,1327 ^{***}	0,9162
		9,0±0,2	0,1751 ^{***}	11278,7826 ^{***}	0,9915
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	0,1578 [*]	1523,5275 ^{***}	0,8542
		4,5±0,2	0,0153 ^{***}	1873,5392 ^{***}	0,9765
		6,0±0,2	0,0184 ^{**}	2369,2182 ^{***}	0,8892
		7,5±0,2	0,0414 ^{***}	6970,7817 ^{***}	0,9521
		9,0±0,2	0,0603 ^{***}	13551,5174 ^{***}	0,9740
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	0,0043 ^{***}	2666,9212 ^{***}	0,9821
		4,5±0,2	0,0301 [*]	2261,0252 ^{***}	0,8662
		6,0±0,2	0,0164 [*]	3166,3095 ^{***}	0,8417
		7,5±0,2	0,0246 ^{***}	7722,8646 ^{***}	0,9712
		9,0±0,2	0,0476 ^{***}	14459,1655 ^{***}	0,9743
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	0,0050 ^{***}	2423,4985 ^{***}	0,9472	
	4,5±0,2	0,0097 ^{***}	2502,7643 ^{***}	0,9308	
	6,0±0,2	0,0211 ^{***}	3090,3554 ^{***}	0,9405	
	7,5±0,2	0,0081 ^{***}	9665,6170 ^{***}	0,9620	
	9,0±0,2	0,0749 ^{***}	14418,6852 ^{***}	0,9938	

* significativo ao nível de probabilidade de 0,05 pelo teste t de Student.

** significativo ao nível de probabilidade de 0,01 pelo teste t de Student.

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

Tabela 9.7. Coeficientes do modelo de Langmuir determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Cu

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Langmuir		R ²
			$S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)}$		
			K _L (L/mg)	Q (µg/g)	
Cu	Solo	3,0±0,2	0,0080 ^{***}	578,1325 ^{***}	0,9732
		4,5±0,2	0,0201 ^{***}	1057,6402 ^{***}	0,9374
		6,0±0,2	0,0029 ^{***}	10349,3602 ^{***}	0,9917
		7,5±0,2	0,0718 ^{***}	14357,0144 ^{***}	0,9953
		9,0±0,2	0,0849 ^{***}	14390,8244 ^{***}	0,9920
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	0,0142 ^{***}	1815,8816 ^{***}	0,9808
		4,5±0,2	0,0194 ^{***}	5327,5808 ^{***}	0,9788
		6,0±0,2	0,0324 ^{***}	10395,4275 ^{***}	0,9584
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	0,0199 ^{***}	5283,7335 ^{***}	0,9833
		4,5±0,2	0,0486 ^{***}	6726,9348 ^{***}	0,9632
		6,0±0,2	0,0423 ^{***}	10804,2846 ^{***}	0,9635
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	0,0930 ^{***}	5692,0771 ^{***}	0,9532
		4,5±0,2	0,0217 ^{***}	8501,7139 ^{***}	0,9822
		6,0±0,2	0,0305 ^{***}	12227,4582 ^{***}	0,9911
		7,5±0,2	§	§	
		9,0±0,2	§	§	
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	0,0217 ^{***}	6646,7828 ^{***}	0,9608	
	4,5±0,2	0,0426 ^{***}	7496,3881 ^{***}	0,9584	
	6,0±0,2	0,0193 ^{***}	14164,9020 ^{***}	0,9603	
	7,5±0,2	§	§		
	9,0±0,2	§	§		

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

§ não foi possível ajustar nenhum modelo para estimativa da sorção/precipitação (S_c), uma vez que toda massa de contaminante adicionada ficou retida na fase sólida dos materiais analisados.

Tabela 9.8. Coeficientes do modelo de Langmuir determinados para as amostras contaminadas com o metal pesado Zn

Elemento	Materiais analisados	pH de equilíbrio	Coeficientes do modelo de Langmuir		R ²
			$S_c = \frac{C_e \cdot Q \cdot K_L}{1 + (C_e \cdot K_L)}$		
			K _L (L/mg)	Q (µg/g)	
Zn	Solo	3,0±0,2	0,0018 ^{***}	1045,8517 ^{***}	0,9807
		4,5±0,2	0,0027 ^{***}	867,3723 ^{***}	0,9817
		6,0±0,2	0,0029 ^{***}	1689,2181 ^{***}	0,9837
		7,5±0,2	0,0050 ^{***}	11922,0360 ^{***}	0,9944
		9,0±0,2	0,0547 ^{***}	15440,2475 ^{***}	0,9863
	Solo com 2% de carbonato de cálcio	3,0±0,2	0,0035 ^{***}	1797,3636 ^{***}	0,9587
		4,5±0,2	0,0125 ^{***}	1903,4487 ^{***}	0,9367
		6,0±0,2	0,0251 ^{***}	2894,2208 ^{***}	0,9601
		7,5±0,2	0,0591 ^{***}	11125,5909 ^{***}	0,9855
		9,0±0,2	§	§	§
	Solo com 2% de cal hidratada	3,0±0,2	0,1323 ^{**}	1641,0302 ^{***}	0,8955
		4,5±0,2	0,2320 ^{**}	1777,4762 ^{***}	0,8883
		6,0±0,2	0,0211 ^{**}	2831,4213 ^{***}	0,8952
		7,5±0,2	0,0681 ^{***}	12309,3643 ^{***}	0,9706
		9,0±0,2	§	§	§
	Solo com 2% de cimento Portland	3,0±0,2	0,0153 ^{***}	2294,2587 ^{***}	0,9549
		4,5±0,2	0,0278 ^{***}	2816,7269 ^{***}	0,9351
		6,0±0,2	0,0210 ^{***}	3476,5177 ^{***}	0,9525
		7,5±0,2	0,1339 ^{***}	11849,1102 ^{***}	0,9877
		9,0±0,2	§	§	§
Solo com 2% de RBI Grade 81	3,0±0,2	0,0102 ^{***}	2373,7900 ^{***}	0,9481	
	4,5±0,2	0,0144 ^{***}	2784,0198 ^{***}	0,9290	
	6,0±0,2	0,0155 ^{***}	3182,7634 ^{***}	0,9140	
	7,5±0,2	0,0814 ^{***}	13765,2218 ^{***}	0,9891	
	9,0±0,2	§	§	§	

** significativo ao nível de probabilidade de 0,01 pelo teste t de Student.

*** significativo ao nível de probabilidade de 0,001 pelo teste t de Student.

§ não foi possível ajustar nenhum modelo para estimativa da sorção/precipitação (S_c), uma vez que toda massa de contaminante adicionada ficou retida na fase sólida dos materiais analisados.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 9.3 a 9.8, observou-se que os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais foram bons. Com exceção das equações ajustadas pelo modelo de Langmuir, que em alguns casos apresentaram o coeficiente K_L significativo aos níveis de 1% e 5% pelo teste t de Student e coeficientes de determinação (R²) variando de 0,8415 a 0,8955 (misturas solo-carbonato de cálcio, solo-cal e solo-cimento no caso do Cd e misturas solo-cal no caso do Zn), todas as outras equações apresentaram seus parâmetros significativos ao nível

de probabilidade de 0,1% pelo teste t de Student e coeficientes de determinação (R^2) bastante elevados, variando de 0,9140 a 0,9960. Ressalta-se que apesar do modelo de Freundlich ter apresentado um melhor desempenho no que diz respeito ao ajuste dos dados experimentais do presente estudo, o modelo de Langmuir apresenta a vantagem de ser mais prático, pois a constante Q do modelo já fornece uma estimativa da capacidade máxima de sorção/precipitação do elemento em análise, expressa na mesma unidade de Sc ($\mu\text{g/g}$, no caso do presente trabalho). Destaca-se que as equações de Freundlich e Langmuir têm sido muito utilizadas por diversos autores (MESQUITA e VIEIRA E SILVA, 2002; ADHIKARI e SINGH, 2003; NASCIMENTO e FONTES, 2004; SERRANO et al., 2005; TRINDADE et al.; 2006a) no ajuste de dados relativos à sorção de metais pesados em solos e os coeficientes de determinação obtidos, em geral, têm sido tão elevados quanto os obtidos no presente trabalho, o que indica que esses modelos se ajustam bem às diversas condições de solo, pH, concentrações de metais, dentre outras variáveis.

Segundo a visão de Soares (2004), na ausência de evidências consistentes sobre a natureza dos mecanismos de retenção, os coeficientes K_f e β fornecidos pelo modelo de Freundlich e K_L e Q obtidos a partir do ajuste do modelo de Langmuir podem ser utilizados como parâmetros descritivos.

No presente estudo, constataram-se sensíveis variações nos valores de β e K_L , indicando que os elementos Cd, Cu e Zn foram adsorvidos com diferentes níveis de energia pelos diferentes materiais avaliados, nas diferentes condições de pH. Os desvios da linearidade, identificados a partir dos valores de β diferentes de 1, provavelmente descreveram situações em que os sítios mais ativos das superfícies sólidas tornaram-se ocupados, dificultando a sorção adicional, ou a um mesma taxa, dos elementos em solução. Os menores valores de K_f se relacionaram com as amostras do solo não tratado, e também de algumas misturas, principalmente quando o pH foi ajustado em valores de 3,0 a 6,0, verificando-se incrementos progressivos nesse parâmetro à medida que foram adicionados os estabilizantes químicos em estudo e à medida que se elevou o pH, semelhantemente ao observado com os valores do coeficiente Q do modelo de Langmuir, o que indica uma maior capacidade de retenção (sorção/precipitação) dos íons metálicos pelas misturas, principalmente em situações de meio alcalino ($\text{pH} > 6,0$), onde a formação de precipitados é favorecida.

9.5. Conclusões

- O pH mostrou-se um importante fator no controle da geodisponibilidade dos metais pesados Cd, Cu e Zn, podendo-se associar um maior risco de contaminação por esses elementos em materiais com pH inferior a 6,0.
- Acredita-se que quando se ajustou o pH em valores superiores a 6,0 ocorreram, simultaneamente, vários processos físico-químicos de retenção do Cd, Cu e Zn nos materiais em estudo, podendo-se referir, por exemplo, à sorção e à co-precipitação.
- As misturas em estudo apresentaram capacidade de retenção (sorção/precipitação) de Cd, Cu e Zn significativamente superior à do solo não tratado em toda faixa de pH avaliada.
- Em meio ácido ($\text{pH} < 6,0$), o cimento Portland e o RBI Grade 81 apresentaram maior eficiência que o carbonato de cálcio e a cal hidratada na retenção dos íons metálicos analisados, provavelmente devido à formação precipitados de baixa solubilidade e elevada estabilidade a partir das reações dos metais pesados e o silicato de cálcio (composto oriundo das reações solo-cimento e solo-RBI Grade 81 de curto e médio prazos).
- Os modelos de Freundlich e Langmuir foram eficientes na determinação dos parâmetros de retenção de Cd, Cu e Zn nos solos e nas misturas, apresentando, na maioria dos casos, os coeficientes de ambos os modelos significativos aos níveis de probabilidade de 0,01% pelo teste t de Student e os valores de R^2 variando de 0,9140 a 0,9960.
- As seqüências de afinidade para o solo encontradas no sistema competitivo avaliado no presente trabalho foram: $\text{Cu} \cong \text{Zn} \cong \text{Cd}$, $\text{Cu} > \text{Zn} \cong \text{Cd}$, $\text{Cu} \gg \gg \text{Zn} > \text{Cd}$, $\text{Cu} \gg \gg \text{Zn} \gg \text{Cd}$ e $\text{Cu} = \text{Zn} \gg \text{Cd}$, respectivamente, quando o pH foi ajustado em 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 9,0.
- As seqüências mais comuns de seletividade determinadas para as misturas no sistema competitivo estudado foram: $\text{Cu} \gg \gg \text{Zn} = \text{Cd}$, $\text{Cu} \gg \gg \text{Zn} > \text{Cd}$, $\text{Cu} \gg \gg \text{Zn} > \text{Cd}$, $\text{Cu} > \text{Zn} \gg \gg \text{Cd}$ e $\text{Cu} = \text{Zn} > \text{Cd}$, respectivamente, quando o pH foi ajustado em 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 9,0.

- A competição iônica revelou-se um fator de grande importância nos processos de interação solo-contaminante. No presente trabalho, onde foi avaliado um sistema competitivo, a seqüência de afinidade mais comum foi Cu >>> Zn > Cd. Em contrapartida, ao estudarem a sorção não-competitiva de Cd, Cu e Zn em três amostras de solos tropicais (um Latossolo Vermelho-Amarelo e dois saprolíticos de gnaiss) e suas misturas com RBI Grade 81, Trindade et al. (2006a) verificaram que, em geral, as seqüências de seletividade encontradas foram Zn > Cd > Cu e Cu > Zn > Cd, respectivamente, para os solos não tratados e para as misturas.
- Pautando-se em critérios técnicos, econômicos e especialmente ambientais, os resultados do presente trabalho sugerem que a adição de pequenos teores de agentes cimentantes inorgânicos pode vir a se tornar uma solução de interesse no que diz respeito à diminuição do movimento de metais pesados no perfil do solo. Entretanto, ressalta-se que estudos dessa natureza devem ter um caráter específico, considerando-se, por exemplo, os tipos de solos, contaminantes e estabilizantes químicos, o pH do meio, a competição iônica e as concentrações nas quais os contaminantes são adicionados aos materiais em estudo, os teores dos estabilizantes químicos utilizados e o período de cura das misturas.

Referências

- ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; MOREIRA, F. M. S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.4, p. 775-783, 2004.
- ADHIKARI, T.; SINGH, M. V. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. **Geoderma**, v.114, n.1-2, p. 81-92, 2003.
- ALLOWAY, B. J. Introduction. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 1st ed., Glasgow and London: Black Academic & Professional, 1990a. p. 3-6. (Chapter 1).
- ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. 1st ed., Glasgow and London: Black Academic & Professional, 1990b. p. 7-28. (Chapter 2).
- ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. **Journal of Soil Science**, n.39, p. 15-22, 1988.

- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
Frequently asked questions. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2002. 2 p.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
Guide to the construction of pavement layers and stabilized materials using RBI Grade 81 natural soil stabilizer. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2003. 8 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March, 22, 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
Materials safety data sheet. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2004a. 2 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March 22, 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
Standardized testing of RBI Grade 81 as a road material stabilizer. Report CR-2004/05, Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2004b. 13 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March 22, 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
RBI Grade 81 natural soil stabilizer ensuring basic access for rural communities. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005a. 10 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March 22, 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
RBI Grade 81 natural soil stabilizer for soil brick construction. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005b. 5 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March 22, 2005.
- ANYWAY SOLID ENVIRONMENTAL SOLUTIONS LTD. KEREM MAHARAL.
TCLP and modified leaching assessment of RBI Grade 81 natural soil stabilizer and its effect on the environment. Israeli Office, 50 Bezalel Street, Ramat-Gan, 52521 Israel, 2005c. 9 p. Available at home page <http://www.anywaysolutions.com/>. Access in March 22, 2005.
- APPEL, C.; MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **Journal of Environmental Quality**, v.31, n.2, p. 581-589, 2002.
- AZEVEDO, I. C. D.; NASCENTES, C. R.; AZEVEDO, R. F.; MATOS, A. T.; GUIMARÃES, L. M. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. **Solos e Rochas**, v.26, n.3, p.229-249, 2003.
- BAYAT, B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes II. The case of chromium (VI) and cadmium (II). **Journal of Hazardous Materials**, v.95, n.3, p. 275-290, 2002.
- BRÜMMER, G.; TILLER, K. G.; HERMS, V.; CLAYTON, P. M. Adsorption/desorption and/or precipitation/dissolution process of zinc in soils. **Geoderma**, v.31, p. 337-357, 1983.

- BHATTACHARJA, S.; BHATTY, J. I.; TODRES, H. A. **Stabilization of clay soils by Portland cement or lime: a critical review of literature**. PCA R&D Serial No. 2066, Skokie, Illinois USA: Portland Cement Association, 2003. 60 p.
- ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v.101, n.2, p. 275-284, 1998.
- ELZAHABI, M.; YONG, R. N. pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 61-68, 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed., Rio de Janeiro, RJ: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1997. 212 p.
- FIC, M.; ISENBECK-SCHRÖTER, M. Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. **Journal of Contamination Hydrology**, v.4, n.1, p. 69-78, 1989.
- FILIUS, A.; STRECK, T.; RICHTER, J. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: isotherm and simulated leaching. **Journal of Environmental Quality**, v.27, n.1, p. 12-18, 1998.
- FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; NEVES, J. C. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly - weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.31, n.17-18, p. 2939-2958, 2000.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p. 627-646, 2001.
- FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, n.6, p. 795-804, 2003.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.4, p. 1115-1121, 2001.
- HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.1, p. 47-51, 1983.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.3, p. 597-612, 2001.
- HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite: the role of proton in determining adsorption envelopes. **Journal of Soil Science**, v.23, n.2, p. 177-192, 1972.
- JACKSON, R. E.; INCH, K. J. The In-situ adsorption of Sr-90 in a sand aquifer at the Chalk River Nuclear Laboratories. **Journal of Contamination Hydrology**, v.4, n.1, p. 27-50, 1989.
- KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, v.13, n.3, p. 231-248, 1979.

- KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Eds.). **Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), 1996. p. 823-836.
- KUO, S.; BAKER, A. S. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p. 969-974, 1980.
- MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.3, p. 379-386, 1996.
- MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v.111, n.3, p. 429-435, 2001.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1994. 406 p.
- MCKINLEY, H. R.; THOMAS, H. R.; WILLIAMS, K. P.; REID, J. M. Chemical analysis of contaminated soil strengthened by the addition of lime. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 181-192, 2001.
- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of metals in soils: groundwater issue**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992. 25 p. (EPA/540/S-92/018).
- MESQUITA, M. E.; VIEIRA E SILVA, J. M. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, v.106, n.3-4, P. 219-234, 2002.
- MOON, D. H.; DERMATAS, D.; MENOUNOU, N.. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. **Science of the Total Environment**, v.330, n.1-3, p. 171-185, 2004.
- MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, n.2, p. 135-144, 2001.
- MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v.60, n.1-4, p. 193-207, 2001.
- NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S.; TILLER, K. G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.45, p. 419-429, 1994.
- NASCENTES, C. R. **Coefficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em um solo residual compactado**. 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, n.6, p. 965-971, 2004.

- NOBLE, D. F. Reactions and strength development in Portland cement-clay mixtures. **Highway Research Record**, n.198, Washington, DC: Highway Research Board, National Research Council, p. 39-55, 1967.
- PAIM, L. A.; CARVALHO, R.; ABREU, C. M. P.; GUERREIRO, M. C. Estudo dos efeitos do silício e do fósforo na redução da disponibilidade de metais pesados em área de mineração. **Química Nova**, v.29, n.1, p. 28-33, 2006.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.38, n.6, p. 737-745, 2003.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, n.6, p. 523-532, 2005.
- RADOVANOVIC, H.; KOELMANS, A. A. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.6, p. 753-759, 1998.
- REDDY, M. R.; DUNN, S. J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils. **Environmental Pollution**, n.11, p. 303-313, 1986.
- REID, J. M.; BROOKES, A. H. Investigation of lime stabilized contaminated material. **Engineering Geology**, v.53, n.2, p. 217-231, 1999.
- ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A. **Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals: technical resource document**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992. 100 p. (EPA/530/SW-87/006-F).
- SALAM, A. K.; HELMKE, P. A. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. **Geoderma**, v.83, n.3-4, p. 281-291, 1998.
- SERRANO, S.; GARRIDO, F.; CAMPBELL, C. G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. **Geoderma**, v.124, n.1-2, p. 91-104, 2005.
- SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. Diffusion in saturated soil - II: results for compacted clay. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, v.117, n.3, p. 485-506, 1991.
- SHACKELFORD, C. D. Critical concepts for column testing. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, v.120, n.10, p. 1804-1828, 1994.
- SHACKELFORD, C. D.; REDMOND, P. L. Solute breakthrough curves for processed kaolin at low flow rates. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, v.121, n.1, p. 17-32, 1995.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. 4th ed., London, UK: Oxford University Press Inc., 2006. 848 p.
- SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 f. Tese (Doutorado em Agronomia), Escola

Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2004.

- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, NY: Oxford University Press inc., 1989. 277p.
- STEGEMANN, J. A.; COTÉ, P. L. Summary of an investigation of test methods for solidified waste evaluation. **Waste Management**, v.10, n.1, p. 41-52, 1990.
- STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Prediction of leachate pH for cement paste containing pure metal compounds. **Journal of Hazardous Materials**, 2002, v.90, n.2, p. 169-188, 2002.
- STEGEMANN, J. A.; BUENFELD, N. R. Mining of existing data for cement-solidified wastes using neural networks, **Journal of Environmental Engineering**, ASCE, v.130, n.5, p. 508-515, 2004.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CANESCHI, F. P. Estabilização química do subleito de estradas: influência do tempo decorrido entre a mistura e a compactação na resistência mecânica de misturas solo-RBI Grade 81. **Revista Árvore**, v.29, n.3, p. 413-418, 2005a.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CANESCHI, F. P. Estudo da durabilidade de misturas solo-RBI Grade 81 com vistas à aplicação em estradas florestais e camadas de pavimentos convencionais. **Revista Árvore**, v.29, n.4, p. 591-600, 2005b.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Influência do tipo de cura (selada e exposta) e da imersão em água na resistência mecânica de misturas solo-RBI Grade 81 com vistas a aplicações em estradas florestais. **Revista Árvore**, v.29, n.4, p. 601-606, 2005c.
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B. Geoenvironmental characterization of tropical soils mixed with RBI Grade 81 chemical stabilizer. **Journal of Hazardous Materials**, 2006a. (To be submitted to publication).
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; CARVALHO, C. A. B.; MACHADO, C. C.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: mechanical characterization using CBR, unconfined compression and Brazilian tensile strength laboratory tests. **Cement & Concrete Composites**, 2006b. (Submitted to publication).
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B.; FONTES, M. P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: shear strength and elastic properties characterization using triaxial tests. **Cement & Concrete Composites**, 2006c. (Submitted to publication).
- TRINDADE, T. P.; LIMA, D. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; CARVALHO, C. A. B.; MACHADO, C. C.; CANESCHI, F. P. Chemical stabilization of tropical soils: physical, chemical, mineralogical and microstructural

characterization. **Cement & Concrete Composites**, 2006d. (Submitted to publication).

YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1992. 328 p.

YU, T. R.; SUN, H. Y.; ZHANG, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T. R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York, NY: Oxford University Press Inc., 1997. p. 140-174.

10

Conclusão geral

Conduziu-se um extenso programa de ensaios de laboratório para se investigar a eficiência do emprego do aditivo químico RBI Grade 81 na estabilização de três solos tropicais da Zona da Mata de Minas Gerais, com vistas a aplicações em geotecnia rodoviária e em geotecnia ambiental, considerando-se o período de cura das misturas de sete dias, diferentes teores de estabilizante e energias de compactação, bem como se desenvolveu um estudo da eficiência deste produto em comparação com o carbonato de cálcio, a cal hidratada e o cimento Portland na melhoria das propriedades geotécnico-ambientais de um solo residual maduro. Conclusões são como se segue:

- o tempo decorrido entre a mistura e a compactação, aspecto este fundamental para a boa execução das camadas estabilizadas no campo, é de importância significativa na presente modalidade de estabilização, sendo que os resultados dos ensaios realizados em laboratório conforme as recomendações do fabricante, ou seja, amostras compactadas 24 horas após a mistura solo-RBI Grade 81, subestimaram os valores de resistência à compressão não-confinada das misturas;
- os valores de resistência à compressão não-confinada determinados de maneira tradicional (cura selada) subestimaram a resistência mecânica das misturas com relação às condições de cura exposta ao ar em câmara climatizada, situação esta mais próxima das condições de campo;
- a análise dos resultados dos ensaios de durabilidade por molhagem e secagem, fundamentais na avaliação de misturas estabilizadas quimicamente a serem empregadas como revestimento primário, indicou que a incorporação do aditivo químico estudado aos solos pode vir a ser uma técnica viável de interesse para fins rodoviários. No entanto, o emprego desse produto, em especial considerando-se os solos argilosos, requer

estudos prévios de dosagem em laboratório para cada tipo de solo considerado;

- os parâmetros de compactação dos solos em estudo foram significativamente modificados com a adição do estabilizante, observando-se reduções dos pesos específicos secos máximos e aumentos das umidades ótimas;
- o estabilizante químico em estudo apresentou um bom desempenho quando adicionado aos solos analisados, produzindo ganhos nas suas resistências mecânicas (CBR, resistência à compressão não-confinada e resistência à tração e resistência ao cisalhamento) e decréscimos nas suas expansões medidas no ensaio CBR;
- o aumento da energia de compactação foi responsável por alterações significativas nas propriedades mecânicas dos solos e das misturas, promovendo aumentos nos valores de CBR, expansão, resistência à tração, resistência à compressão não-confinada e resistência ao cisalhamento;
- a imersão em água causou reduções significativas na resistência mecânica das misturas, chegando em média a quedas da ordem de 48% a 54%, respectivamente, nos ensaios de resistência à tração e de resistência à compressão não-confinada;
- as relações médias entre as resistências à tração e compressão não-confinada foram de 0,15 para as misturas não submetidas à fase de imersão em água e 0,12 no caso das misturas que foram submetidas à imersão em água, superando os valores comumente encontrados em misturas estabilizadas com cal e cimento, que são da ordem de 0,10;

- o estabilizante químico RBI Grade 81 promoveu mudanças significativas nas propriedades físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais dos solos analisados. Foram observadas mudanças nas texturas e plasticidade, aumentos de pH e CTC, bem como redução da acidez potencial dos solos após adição do estabilizante químico. Os resultados de análises de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) indicaram que os teores dos óxidos de Si e Al presentes nos solos reduziram após estabilização com o produto em estudo, provavelmente devido à solubilização desses óxidos e a formação de silicatos e aluminatos de cálcio via reações de hidratação e/ou pozolânicas de curto e médio prazos. Com relação à mineralogia, a adição do aditivo químico promoveu a redução dos picos de todos os argilominerais presentes nos solos e a formação do mineral rankinita, um silicato de cálcio em uma fase cristalina facilmente identificada via difração de raios-X, reforçando as conclusões obtidas através das análises de EDS;
- o pH mostrou-se um importante fator no controle da disponibilidade dos metais pesados Cd, Cu e Zn;
- a competição iônica revelou-se um fator de grande importância nos processos de interação solo-contaminante. Em sistema competitivo, a seqüência de seletividade mais comum foi $Cu \ggg Zn > Cd$, em contrapartida, em sistema não competitivo, em geral, as seqüências de afinidade encontradas foram $Zn > Cd > Cu$ e $Cu > Zn > Cd$;
- os modelos de Freundlich e Langmuir foram eficientes na determinação dos parâmetros de retenção de Cd, Cu e Zn nos solos e nas misturas em estudo;
- em meio ácido ($pH < 6,0$), o cimento Portland e o RBI Grade 81 apresentaram maior eficiência que o carbonato de cálcio e a cal hidratada na retenção dos íons metálicos analisados, provavelmente devido à formação precipitados de baixa solubilidade e elevada estabilidade a partir das reações dos metais pesados e os silicatos de cálcio, compostos oriundo das reações solo-cimento e solo-RBI Grade 81 de curto e médio prazos;

- a estabilização do solo residual maduro em estudo com a cal hidratada, o cimento Portland e o RBI Grade 81 aumentou significativamente a sua capacidade de retenção dos íons metálicos Cd, Cu e Zn, sendo que, pautando-se em critérios técnicos, econômicos e especialmente ambientais, os resultados preliminares obtidos sugerem que a adição de pequenos teores destes estabilizantes pode contribuir significativamente para a diminuição do movimento de metais pesados no perfil do solo de fundação de aterros sanitários e lagoas de estabilização, bem como de outras obras de caráter ambiental.

11

Recomendações para trabalhos futuros

- Realização de ensaios para a avaliação do desenvolvimento da resistência mecânica e das mudanças mineralógicas e microestruturais após adição do estabilizante químico RBI Grade 81 utilizando-se períodos de cura superiores ao analisado no presente trabalho.
- Modelagem do comportamento mecânico ao longo do tempo das misturas solo-RBI Grade 81 via a utilização de ferramenta estatística.
- Realização de ensaios em coluna para determinação dos parâmetros de transporte de contaminantes (*e.g.* metais pesados) em amostras compactadas de solos estabilizados com os produtos carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81.
- Realização de extração sequencial nas amostras das misturas solos-estabilizantes (carbonato de cálcio, cal hidratada, cimento Portland e RBI Grade 81) após a realização dos ensaios de equilíbrio em lote e coluna, para identificação das fases em que os metais pesados encontram-se retidos.