

# ASPECTOS DA SORÇÃO PARA OS MATERIAIS INCONSOLIDADOS ARENOSOS DA REGIÃO DE SÃO CARLOS (SP), BRASIL.

## SORPTION ASPECTS FOR SANDY UNCONSOLIDATED MATERIALS OF THE SÃO CARLOS REGION (SP), BRAZIL.

Zuquette, L. V. *Departamento de Geotecnia. Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil, lazarus1@sc.usp.br*

Silva Jr., E. M. *Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil.*

Garcia, A. *Departamento de Geotecnia. Universidade de São Paulo, EESC, São Carlos, São Paulo, Brasil.*

### RESUMO

Na região de São Carlos, centro leste do estado de São Paulo, Brasil, ocorrem 2 tipos de materiais inconsolidados, sendo um residual dos arenitos com cimento constituído de finos da Formação Itaqueri, de idade cretácea, e outro sedimento arenoso de idade terciária. Estes materiais geológicos constituem as bases de muitos locais onde são lançados produtos químicos, caracterizados como fontes de poluição difusa ou pontual, e por este motivo foi desenvolvido um estudo para avaliá-los quanto aos aspectos de sorção para alguns cátions inorgânicos que são freqüentes nestas fontes, em concentrações variadas. Para tal, foram caracterizados ainda quanto ao peso específico dos sólidos, granulometria, mineralogia e índices físico-químicos. Para avaliar os aspectos de sorção foram desenvolvidos ensaios de equilíbrio em lote (*Batch Test*) utilizando soluções químicas de KCl, ZnCl<sub>2</sub> e CuCl.H<sub>2</sub>O, considerando 3 valores de pH para as soluções constituídas pelos materiais inconsolidados e as espécies químicas, assim como a mistura das 3 soluções.

### ABSTRACT

São Carlos region is located in the center-east of the state of São Paulo, Brazil. It is basically constituted of 2 unconsolidated materials: sandy transported and residual from Itaqueri Formation (sandstones, siltstones, and claystones). Non-point and point pollutant sources have been implanted on these materials and some water contamination has been registered. Due to condition a study was carried out to characterize these geological materials in terms of physical and chemical properties (gravity density, grain size distribution, mineralogy, cationic exchange capacity, pH, hydraulic conductivity) and sorption aspects by batch tests with specific solutions (KCl, ZnCl<sub>2</sub> and CuCl.H<sub>2</sub>O) at 3 pH values and a combined solution (KCl + ZnCl<sub>2</sub> + CuCl.H<sub>2</sub>O).

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existem fontes de poluição de natureza pontual e difusa distribuídas em todas as regiões, com maior ou menor freqüência, com volumes variados, e na maioria instaladas sem nenhuma consideração técnica e recursos tecnológicos. Os produtos biológicos e químicos constantes destas fontes são transportados até a zona saturada, seja pela água contida nos resíduos ou rejeitos constituinte das fontes ou devido à infiltração das águas de chuva, ou mesmo devido a processos de irrigação. Por outro lado a manutenção da qualidade das águas subterrâneas é um dos principais pontos dos estudos ambientais, por se caracterizarem como reservas de exploração direta e por serem responsáveis pela manutenção dos canais de drenagem superficiais. Desta forma os materiais geológicos são o meio poroso por onde estes líquidos ou gases percolam até atingir a zona

saturada. Assim, os materiais geológicos, em função das suas características genéticas e geotécnicas podem atuar como barreiras naturais ou facilitar o fluxo destes poluentes. A região de São Carlos é constituída por materiais geológicos (rochosos e inconsolidados) das formações Botucatu, Serra Geral e Itaqueri, e por um pacote de sedimentos terciários. A zona saturada está diretamente relacionada aos canais de drenagem com fluxo permanente, portanto a profundidade, da mesma, varia em relação aos vales e altos topográficos. Neste estudo buscou avaliar as condições de sorção, visto que este aspecto tem importância fundamental quando consideramos as características hidráulicas naturais dos materiais geológicos e as previsões temporais quanto à contaminação das águas subsuperficiais. Assim, este estudo apresenta parâmetros de sorção obtidos para os materiais inconsolidados da região de São Carlos.

## 2. MECANISMOS DO TRANSPORTE DE SOLUTOS

Os processos de transporte de poluentes em meio porosos controlam a quantidade de poluentes transportados em qualquer período em uma particular parte do meio poroso, e a extensão atingida, seja para condições miscíveis e imiscíveis, controlado por um grupo de processos físicos, químicos e biológicos, que englobam advecção, difusão, dispersão, capilaridade, processos de bioacumulação, precipitação, biodegradação, adsorção e desorção, volatilização, complexação, e outros. Os aspectos químicos, mais relevantes são responsáveis pela diminuição da concentração das soluções que percolam o sistema, e que, portanto, retardam o movimento da frente devido à transferência dos contaminantes da fase líquida para a superfície sólida. Em materiais geológicos, são os relativos à interação entre o contaminante e a superfície sólida (sorção/desorção, troca iônica, complexação) e aqueles devido às mudanças na forma do contaminante, que, subsequentemente reagirá com a fase sólida (oxidação/redução e dissolução/precipitação). Devido a grande variedade de composição mineralógica e dos resíduos, e das condições físico-químicas nos sítios de disposição; a identificação exata do mecanismo atenuante é difícil, somando o fato de que normalmente esses mecanismos atuam de forma simultânea.

Segundo YONG *et al* (1992), sorção é um termo genérico utilizado para indicar o processo pelo qual os solutos (íons, moléculas e compostos) são repartidos entre a fase líquida/gasosa e a superfície das partículas sólidas. O termo sorção deve ser usado quando há dificuldade de discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação e precipitação, representando então o processo geral de transferência de matéria para as partículas sólidas. Adsorção é definida como a acumulação de um ente químico em uma interface entre fases de matéria. Já o termo absorção refere-se ao processo de acumulação de um ente químico em cavidades no interior de um componente da fase absorvente (mineral).

A adsorção física, também denominada fisiosorção, consiste no processo que ocorre quando solutos são atraídos para a superfície das partículas sólidas em resposta a deficiências de cargas. Como o solo tende a ser um sistema neutro, normalmente existe troca de íons entre partículas na superfície e a solução num processo denominado de troca iônica. A adsorção química ou quimiosorção refere-se a um tipo de adsorção específica de alta afinidade, onde o soluto reage quimicamente com as partículas sólidas através de ligações químicas fortes (iônicas, covalentes) e de curto alcance. A complexação é um fenômeno que ocorre quando um cátion metálico reage com um ânion. Essa ligação se dá por compartilhamento de elétrons (ligação covalente), podendo formar quelatos quando o átomo central (metal) é ligado a dois ou mais átomos de uma ou mais moléculas ou íons ligantes (YONG *et al*, 1992). Em condições de equilíbrio, assume-se que a taxa de sorção seja relativamente rápida se comparada ao movimento da água nos poros. Desta maneira o tempo de permanência de uma solução é suficiente para que ocorram reações, e diz-se então que a sorção é instantânea (KNOX *et al*, 1993). A obtenção dos parâmetros de atenuação em laboratórios aqui

selecionada será o ensaio de equilíbrio em lote (*batch test*). Quando líquidos poluídos percolam os materiais geológicos parte dos íons e/ou moléculas podem ser adsorvidos pelas partículas que constituem os materiais geológicos (solos, sedimentos, rochas alteradas e rochas) sejam minerais ou materiais orgânicos. A relação entre a concentração adsorvida e a concentração em equilíbrio é denominada de isoterma de adsorção que comumente são enquadradas em quatro categorias; isotermas S, L, H e C (Figura 1). As isotermas de adsorção não podem ser analisadas em termos de nenhum mecanismo específico de adsorção, mas como um modelo que pode ser usado como ferramenta de previsão. Dentre as 4 categorias a L e a C são encontradas para materiais geológicos, sendo que a L em termos matemáticos pode ser representada pelas equações de Langmuir e/ou Freundlich e a C, como linear.

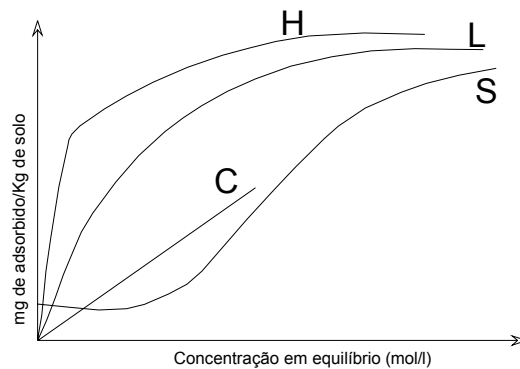


Figura 1– Tipos clássicos de isotermas de adsorção.

O comportamento linear é representado pela equação:

$$S = K_d \times C \quad (1)$$

onde S é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido em equilíbrio com uma solução de concentração C e  $K_d$  é o coeficiente de distribuição. Quando considera a condição de Freundlich, matematicamente é descrita pela isoterma de Freundlich:

$$\log S = j \times \log C + \log K_f \quad (2)$$

onde S é a massa do soluto sorvida por unidade de massa seca de solo;

C é a concentração do soluto;

$K_f$  é o coeficiente de distribuição;

j é o coeficiente que especifica o tipo de sorção.

Para a condição de Langmuir os parâmetros são determinados por:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b} \quad (3)$$

onde C é a concentração de equilíbrio do íon em contato com o solo;

S é a quantidade de íon adsorvido por unidade de peso em solo;

a é uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação (cm/mg);

b é a adsorção máxima de soluto pelo solo (mg/Kg).

### 3. METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido a partir dos mapas geológicos e de materiais inconsolidados elaborados por Palma e Zuquette (2004), que possibilitaram a seleção de locais para obtenção das amostras deformadas e indeformadas dos materiais inconsolidados retrabalhados e residuais arenosos. As amostras indeformadas foram submetidas a ensaios para obtenção do peso específico aparente seco natural, condutividade hidráulica e a porosidade, enquanto as deformadas foram submetidas a um conjunto de ensaios: peso específico dos sólidos, granulometria conjunta, capacidade de troca catiônica, superfície específica e mineralogia. Após a caracterização dos dois materiais inconsolidados foram desenvolvidos os ensaios de equilíbrio em lote para diferentes concentrações, conforme Quadro 1. Para a obtenção das isotermas existem dois métodos: (1) variam-se somente as concentrações, através de diluições, permanecendo fixos a massa do material geológico e o volume da solução (isoterma CSI) e (2) mantém constante a concentração e o volume da solução variando-se somente a quantidade de material geológico (isoterma ECI). O ensaio de equilíbrio em lote consiste basicamente na suspensão e agitação do material geológico (particulado) em soluções químicas com concentrações variadas, em temperatura específica, até que o equilíbrio físico-químico se estabeleça, ou seja, o ponto onde não há mais sorção de soluto pelas superfícies dos componentes sólidos, que constituem o material geológico (USEPA, 1992). A determinação da relação solo: solução foi considerada com base na experiência anterior de 1:5 e o tempo de equilíbrio adotado foi de 24 horas. Para cada material inconsolidado foram realizados 2 conjuntos de ensaios de sorção, com repetições, considerado como método de obtenção de isotermas, o CSI. O primeiro conjunto com solução de KCl, CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O e ZnCl<sub>2</sub>, ensaiadas considerando 3 diferentes valores de pH, selecionados com base em registros de pH junto às fontes dos poluentes, e, o segundo, com a mistura das soluções anteriores.

Quadro 1 – Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de sorção.

Solução/Concentração (ppm)	1	2	3	4	5	6	7	
KCl	55	155	310	490	616			
CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	69,05	119,05	285,71	400	540,95			
ZnCl <sub>2</sub>	49	148	295	492	645			
Mistura	KCl	22	30	45	66	90	130	175
	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	20	30,38	52,02	71,72	105,05	146,46	196,97
	ZnCl <sub>2</sub>	15,31	28,06	37,76	55,10	73,47	110,20	151,02

### 4. RESULTADOS

#### 4.1 Características físico-químicas básicas dos materiais inconsolidados

Os materiais inconsolidados retrabalhados arenosos de idade terciária e os materiais inconsolidados residuais dos arenitos da Formação Itaqueri, estão separados por uma linha de seixos de aproximadamente 50 cm de espessura. As amostras foram retiradas à cerca de 1 m abaixo e acima da linha de seixo para não sofrerem influência dos materiais ou condições associadas a linha de seixo. No Quadro 2 encontram-se os resultados da caracterização físico-química dos 2 materiais obtidos em amostras deformadas e indeformadas.

Quadro 2 – Características físico-químicas básicas.

Propiedades	Materiais inconsolidados retrabalhados arenosos.	Materiais inconsolidados residuais da Formação Itaqueri.
Areia (%)	58	55
Silte (%)	8	17
Argila (%)	34	28
Peso específico aparente seco máximo. (KN/m <sup>3</sup> )	16,8	16,4
Umidade ótima (%)	18,7	20,4
Peso específico dos sólidos (KN/m <sup>3</sup> )	27,16	27,12
Limite de liquidez. (%)	39,2	46,5
Índice de plasticidade. (%)	12,3	17,8
pH H <sub>2</sub> O	5,16	5,19
pH KCl	4,87	3,98
Capacidade de Troca Catiônica. (cmol (+)/Kg)	3,4	5,9
Condutividade Hidráulica (m/s)	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-7</sup>
Mineralogia	Caulinita,quartzo,gibbsite, goetita, óxidos/hidróxidos.	Quartzo, caulinita, Ilita, gibbsite

A partir das informações contidas nestas figuras observa-se que os íons quando em soluções específicas, comportam-se diferente de quando combinados em uma mesma solução, principalmente para o caso do Zinco (Zn). No Quadro 3 observam-se os parâmetros de sorção obtidos a partir dos resultados das figuras 1 a 4 para as condições: linear, Freundlich e Langmuir. Frente às condições específicas o Zinco (Zn) apresenta comportamento bem específico com resultados insatisfatórios quando das condições de Langmuir, e mais adequadas para a linear e de Freundlich, enquanto para o Potássio (K) os resultados para a condição linear não são adequados. Os materiais retrabalhados por possuírem maior teor de óxidos e hidróxidos apresentam maior sorção do Cobre do que os residuais da Formação Itaqueri.

## 5. CONCLUSÃO

Para todas as condições estudadas, no geral, as condições de Freundlich forneceram resultados mais satisfatórios que a de Langmuir e a linear. A mineralogia tem forte influência na sorção, e no caso de materiais típicos de climas tropicais, a quantidade dos óxidos e hidróxidos é fundamental. Para a faixa de pH considerada o Zinco não apresentou diferença de comportamento, como ocorreu para o Cobre. As condições de Langmuir apresentaram resultados mais favoráveis para os íons Potássio e Cobre. Observa-se, também, que os íons em soluções específicas apresentam comportamento diferente de quando misturados, principalmente para o caso do Zinco.

## 6. REFERÊNCIAS

KNOX, C. R.; SABATINI, D. A & CANTER, L. W. Subsurface Transport and Fate Process, Boca Raton (Florida).1993, 320 p. Lewis Publishers.

MITCHELL, J. K.; HOOPER, D. R. & CAMPANELLA, R. G. Permeability of Compacted Clay. Journal of Soil Mechanics and Foundation Division ASCE, 91, n.4, 1965, p.41-65.

Quadro 3 - Parâmetros de sorção para condição linear, Freundlich e Langmuir.

Material Inconsolidado	Solução	Íons	pH	Linear		Freundlich			Langmuir			
				K <sub>d</sub>	R <sup>2</sup>	j	K <sub>f</sub> (µg/g)	R <sup>2</sup>	b	a	R <sup>2</sup>	
Retrabalhado	KCl	K <sup>+</sup>	8	1,383	-0,74	0,3022	54	0,80	500	0,0427	0,91	
			7	1,38	-0,74	0,388	64	0,898	66,666	0,2479	0,97	
			4	1,383	-0,74	0,388	64	0,89	625	0,0257	0,95	
	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu <sup>++</sup>	3	1,004	0,75	0,5477	15	0,996	625	0,0049	0,96	
			4	1,356	-0,097	0,3098	85	0,99	625	0,0174	0,98	
			5	1,489	0,01	0,3098	85	0,99	666,66	0,0170	0,97	
	ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>++</sup>	5	4,687	0,997	0,9738	6	0,997	25000	0,0001	0,70	
			6	4,687	0,997	0,9738	6	0,997	25000	0,0001	0,70	
			6,5	4,687	0,997	0,9738	6	0,997	25000	0,0001	0,70	
	Solução Combinada	K <sup>+</sup>	5,5	0,001	0,16	0,3513	14,7	0,94	169,49	0,0279	0,93	
			Cu <sup>++</sup>	5,5	0,003	0,20	0,3924	15	0,97	416,66	0,0427	0,97
			Zn <sup>++</sup>	5,5	0,000	-21,00	0,9623	14,8	0,98	68,493	0,2131	0,988
Residual	KCl	K <sup>+</sup>	8	1,383	-0,74	0,3677	64	0,856	666,66	0,0214	0,95	
			7	1,383	-0,74	0,3677	63	0,856	588,23	0,0301	0,96	
			4	1,383	-0,74	0,3677	64	0,856	666,66	0,0214	0,96	
	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	Cu <sup>++</sup>	3	1,177	0,88	0,6351	11	0,99	833,33	0,0033	0,91	
			4	1,398	0,20	0,356	66	0,99	666,66	0,0132	0,98	
			5	1,449	0,24	0,356	66	0,99	666,66	0,0132	0,98	
	ZnCl <sub>2</sub>	Zn <sup>++</sup>	5	4,734	0,999	1,0156	5	0,999	10 <sup>6</sup>	4E-06	0,008	
			6	4,734	0,999	1,0156	5	0,999	10 <sup>6</sup>	4E-06	0,008	
			6,5	4,734	0,999	1,0156	5	0,999	10 <sup>6</sup>	4E-06	0,008	
	Solução Combinada	K <sup>+</sup>	5,7	1,583	0,53	0,411	22,3	0,916	243,90	0,0193	0,866	
			Cu <sup>++</sup>	5,7	2,046	0,13	0,39	35,3	0,82	285,71	0,0327	0,93
			Zn <sup>++</sup>	5,7	10,34	0,70	0,2527	28,5	0,55	138,88	0,0274	0,70

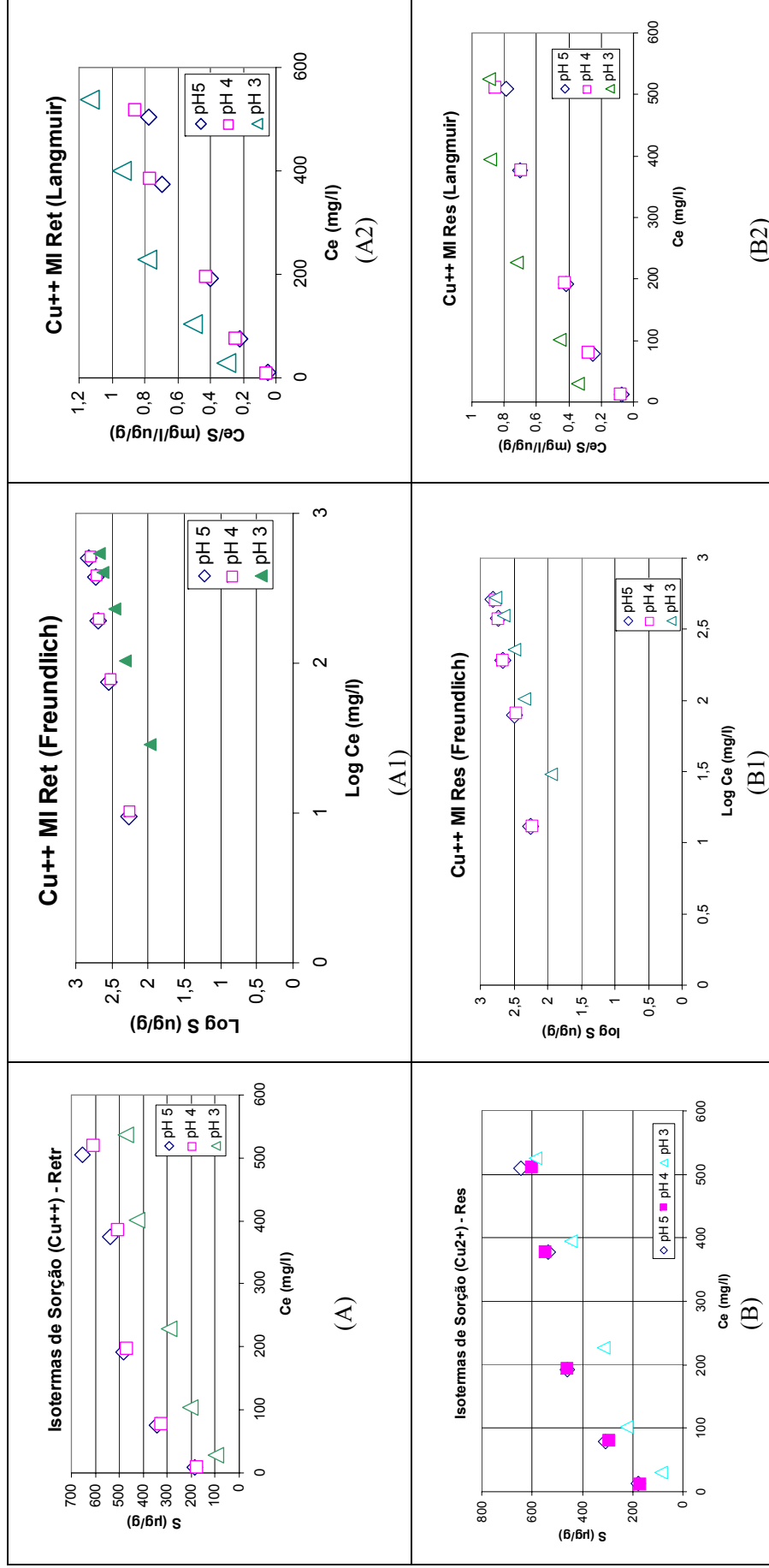
K<sub>d</sub> é o coeficiente de distribuição - linear; K<sub>f</sub> é o coeficiente de distribuição - Freundlich; j é o coeficiente que especifica o tipo de sorção - Freundlich; a é uma constante de adsorção relacionada à energia de ligação (L/µg); b é a adsorção máxima de soluto pelo solo (µg/g).

PALMA, J.B. & ZUQUETTE, L.V. Avaliação das condições de recarga do aquífero Botucatu na região de São Carlos e Ribeirão Preto (SP). Relatório Fapesp, 2004, 500 p., Brasil.

SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, Diffusion in Saturated Soil, a Background. Journal of Geotechnical Engineering, 117, n.3, 1991, p.467 - 484.

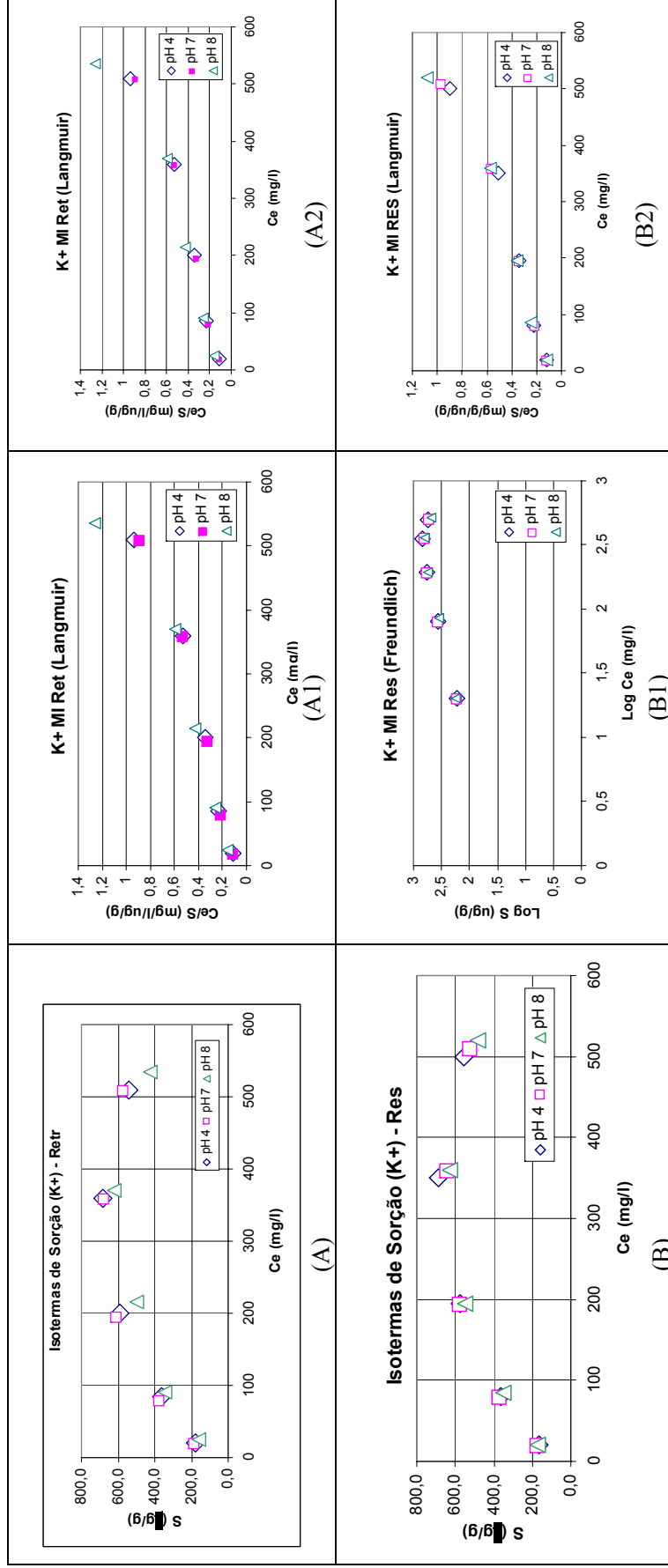
USEPA. Batch -Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals.1992, EPA/530/SW-87/006-F, 101p.

YONG, R. N. & MOHAMED, A.M.O. Principles of Contaminant Transport in Soils. 1992, 327 p., Amsterdam, Elsevier.



MIRetr, MI Ret – Re-trabalhado; MI Res, Res. – Residual.

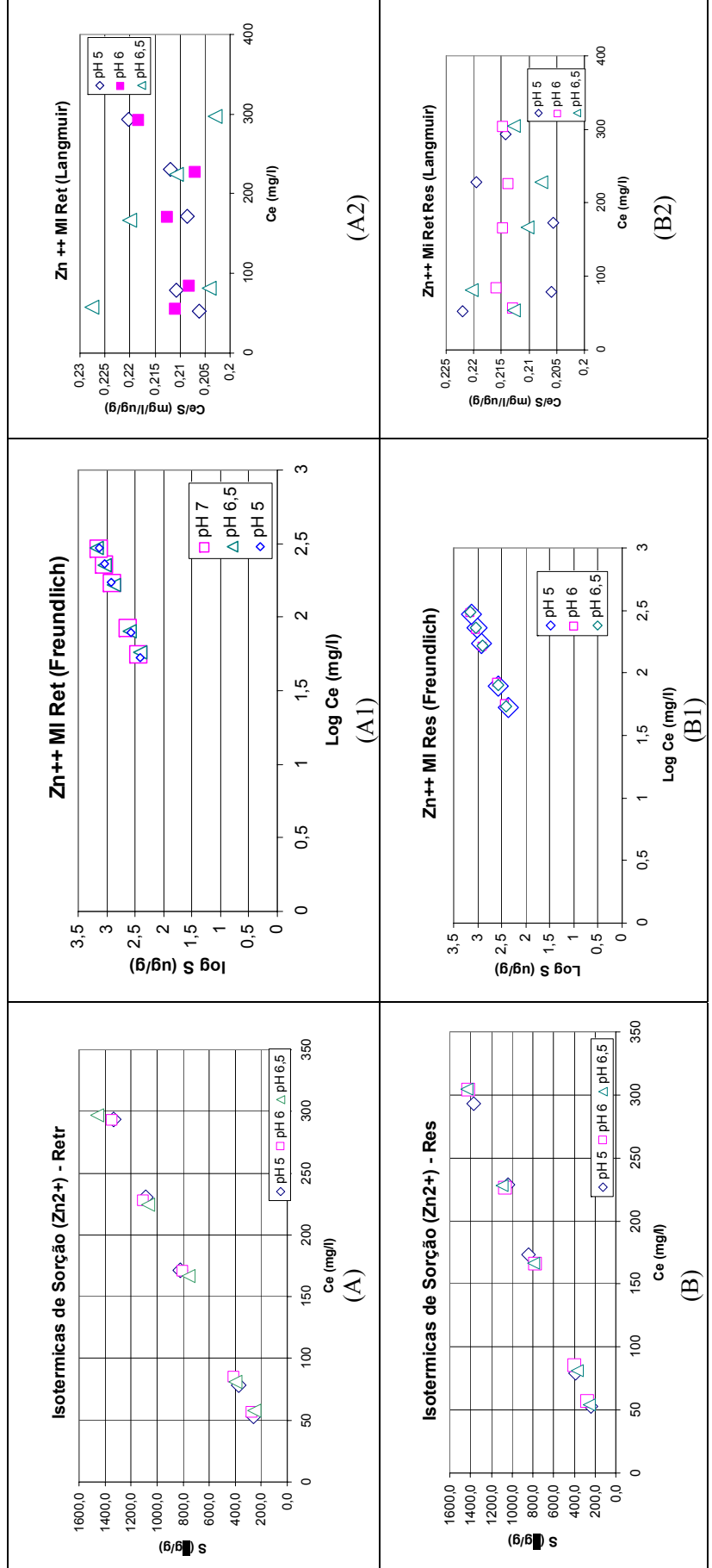
Figura 1. Isothermas para o íon Cu<sup>++</sup> para o material inconsolidado re-trabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).



MIRetr, MIRetr – Retrabalhado; MI Res, Res. – Residual.

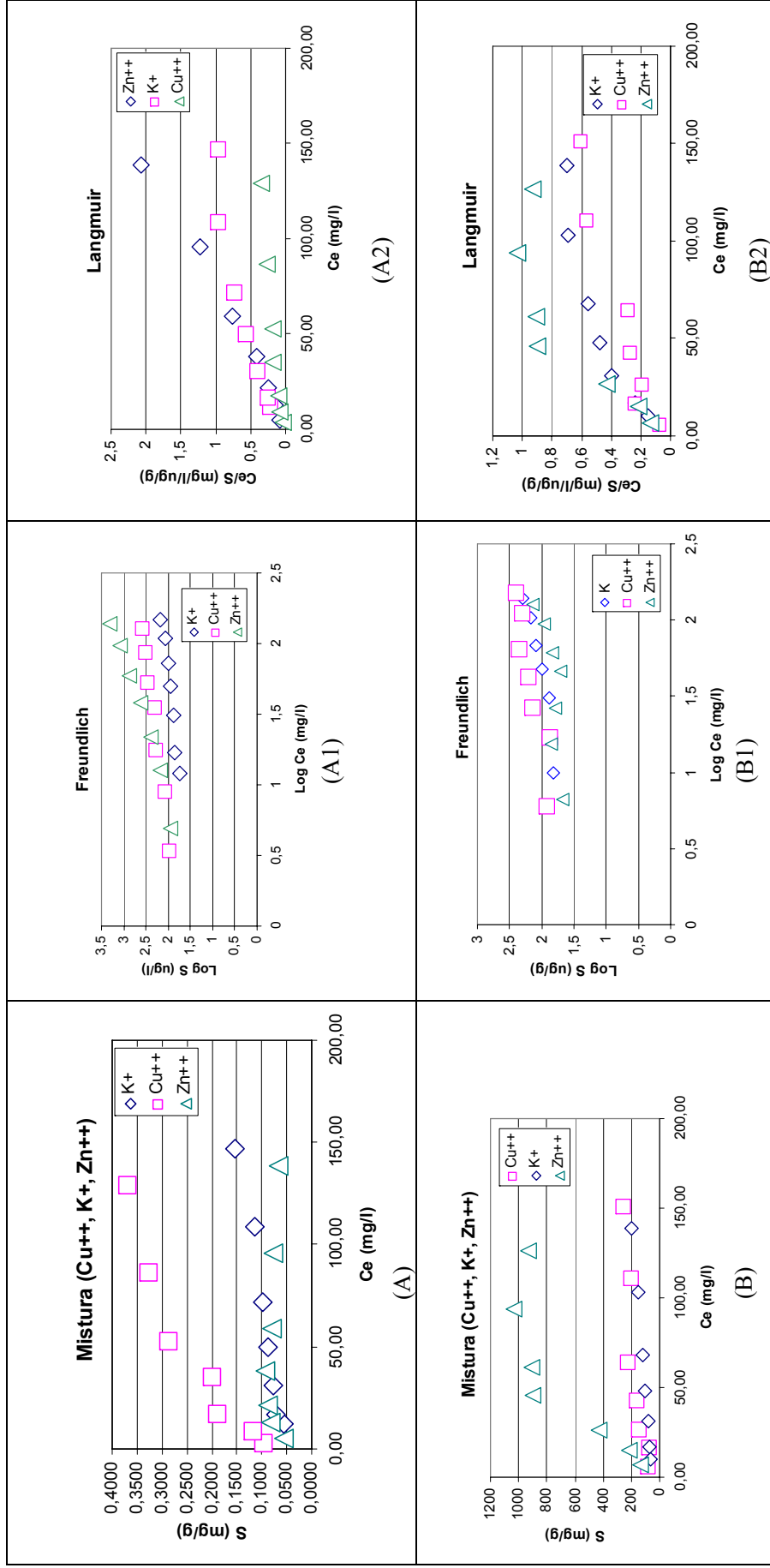
Figura 2 - Isotermas para o íon K<sup>+</sup> para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).





MIRetr, MIRet – Retrabalhado; MI Res, Res. – Residual.

Figura 3 - Isotermas para o ion Zn<sup>++</sup> para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri (B).



MIRetr., MIRet. – Retrabalhado; MI Res., Res. – Residual.

Figura 4 - Isotermas para os íons Cu<sup>++</sup>, K<sup>+</sup> e Zn<sup>++</sup> (mistura) para o material inconsolidado retrabalhado arenoso (A) e o residual da Formação Itaqueri.