

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE GEOTECNIA**

JAQUELINE RUIZ RODRÍGUEZ

**Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e Geoquímica de
Solos Argilosos como Barreiras Selantes – Vale do Ribeira (SP)**

São Carlos
2013

JAQUELINE RUIZ RODRÍGUEZ

Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e Geoquímica de Solos Argilosos como Barreiras Selantes – Vale do Ribeira (SP)

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Pós Graduação em Geotecnia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Valéria G. S. Rodrigues

São Carlos
2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

R696e Rodríguez, Jaqueline
 Estudo da Viabilidade Geológica, Geotécnica e
 Geoquímica de Solos Argilosos como Barreiras Selantes -
 Vale do Ribeira (SP) / Jaqueline Rodríguez;
 orientadora Valeria Rodrigues. São Carlos, 2013.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 e Área de Concentração em Geotecnia -- Escola de
 Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
 2013.

 1. Solos argilosos. 2. Barreiras selantes. 3.
 Resíduos de mineração. 4. Metais. 5. Vale do Ribeira.
 6. Adsorção. 7. Caracterização. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **JAQUELINE RUIZ RODRÍGUEZ**.

Título da dissertação: "Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes - Vale do Ribeira (SP)".

Data da defesa: 27/05/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof^a. Dr^a. **Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues** (Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Prof. Associado **Joel Barbujiani Sigolo**
(Instituto de Geociências/USP)

aprovada

Prof^a. Dr^a. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia:
Prof. Titular **Osni José Pejon**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

À minha mãe Martha e ao meu pai
Aristedes (*In Memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me conduzido até o mestrado e por ter me protegido e dado forças durante todo este período.

À professora Valéria, pela orientação e apoio na elaboração desta dissertação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo.

À minha família, minha mãe e os meus irmãos, pela força e a coragem transmitida para poder concluir este mestrado.

Ao Filipe, meu namorado, por estar sempre ao meu lado, dando apoio constante em todos os momentos, tristes e alegres, nas conquistas e dificuldades, enfim por me valorizar sempre.

A toda família Martin Biaggioni, por me acolher como um membro a mais da família.

Aos meus amigos Pablo e Liliana, sem os quais não teria sido possível iniciar o mestrado.

A toda a turma de mestrado 2011-1 (Filipe, Francisco, Rômulo, Bruno, Jorge, Patricia, Camila e Marcus) pelo apoio com o português e a amizade.

Aos professores Lazaro Zuquette e Osni Pejon, pelas valiosas contribuições para esta pesquisa.

Ao Prof. Joel B. Sígolo, a Profa. Valéria G. S. Rodrigues, a Bianca C. M. Silva e a Estella P. C. Guimarães, por terem auxiliado na coleta das amostras.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Geotecnia da EESC – USP: Zé, Sr. Antonio, Oscar e Herivelto.

À secretaria do Departamento de Geotecnia da EESC – USP: Maristela, Neiva e Álvaro.

Ao Júlio Trofino do Laboratório de Hidráulica e Saneamento do Departamento de Hidráulica da EESC-USP.

Ao Augusto do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) do Departamento de Cristalografia da USP

Ao Marcio da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC – USP).

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP.

RESUMO

RODRIGUEZ, J. R. *Estudo da viabilidade geológica, geotécnica e geoquímica de solos argilosos como barreiras selantes – Vale do Ribeira (SP).*

Os resíduos de mineração, quando dispostos diretamente sobre o solo podem vir a causar contaminação do meio, em decorrência da presença de metais potencialmente tóxicos. Desta forma, a disposição adequada de tais resíduos torna-se necessária, tanto para futuras áreas de disposição como para as que foram degradadas pela disposição inadequada. Neste contexto, esta pesquisa teve por objetivo avaliar a viabilidade geotécnica e geoquímica de solos argilosos transportados, para serem empregados como barreiras selantes (*liners*) na disposição de resíduos de mineração. Isso visou solucionar o problema ambiental da região do Vale do Ribeira, onde tais resíduos (enriquecidos por metais potencialmente tóxicos) foram dispostos diretamente sobre o solo, contaminando esse compartimento. Desta forma foram caracterizados três solos (SA, SB e SC) coletados na região do Médio Vale do Ribeira (município de Eldorado Paulista). Nestes solos foram realizadas caracterização geotécnica (ensaios granulométricos, limites de consistência, condutividade hidráulica e ensaios de compactação) e caracterizações geológicas-geoquímicas (análises mineralógicas, análises químicas, parâmetros físico-químicos e teor de matéria orgânica). Além das caracterizações foram realizados ensaios de adsorção (*batch test*), sendo que a solução contaminante foi cloreto de chumbo nas concentrações de 50, 100 e 150 mg kg⁻¹. De maneira geral, notou-se que o solo menos adequado para ser empregado como barreira selante é o SB. O solo SA apresentou características geológicas-geoquímicas mais adequadas para retenção dos metais, principalmente Pb (maior CTC, maior SE, argilominerais não expansivos, presença de illita, maior teor de matéria orgânica e maior delta pH). Já o solo SC é mais adequado quanto aos parâmetros geotécnicos (maior fração argila, menor fração areia, maior LL, maior IP, maior umidade ótima, e maior índice de vazios). Todos os solos exibiram baixa condutividade hidráulica (10⁻⁸ a 10⁻⁹ m/s), o que é considerado adequado para uso em barreira selante. Quanto a adsorção de Pb, nota-se que os três solos atuam na retenção do mesmo, sendo que os solos SA e SC apresentaram maior capacidade de adsorção que o solo SB. Desta forma, com todos os resultados conclui-se que os solos SA e SC são viáveis para serem usados na construção de barreiras selantes na região do Vale do Ribeira, por apresentarem características de retenção apropriadas para o metal analisado.

Palavras-chave: Solos argilosos; barreiras selantes; caracterização; resíduos de mineração; Chumbo; Vale do Ribeira

ABSTRACT

RODRIGUEZ, J. R. *Analysis of the geological, geotechnical and geochemical viability for clay soils be used as clay liners – Ribeira Valley (São Paulo)*

When the mining wastes are disposed on the soil, they may cause environment contamination due to the existence of potentially toxic components. Therefore, the correct disposal of these wastes is necessary, for new areas of disposal as much for areas degraded by the incorrect disposal. In this context, this research aimed to evaluate the geotechnical and geochemical viability for transported clay soils to be applied as liners to dispose mining wastes. This way, the environmental problem of the Vale do Ribeira may be solved, where such wastes (containing potentially toxic metals) were disposed on the soil and contaminated it. Thus, three soils samples (SA, SB and SC) were collected in Eldorado Paulista so they could be characterized. In these soils were conducted geotechnical tests (gradation, Atterberg limits, hydraulic conductivity and Proctor compaction) and geological and geochemical analysis (mineralogical, chemical, physico-chemical and soil organic matter content). Besides, were conducted batch tests using a contaminating solution of PbCl_2 with the concentrations of 50, 100 and 150 mg.kg^{-1} . In general terms, the least proper soil to be used as liner is the SB. The SA soil presented the most proper geological and geochemical characteristics for metal adsorption, mainly Pb (higher CEC and surface area, its clay-minerals are not expansive, existence of illite, higher content of soil organic matter and higher ΔpH). The SC soil is the most proper to be used as liner regarding its geotechnical properties (more clay fraction and less sand fraction, higher liquid limit and plasticity index, water content optimum and void index). All soils presented low hydraulic conductivity (10^{-8} to 10^{-9} m/s), that is considered proper to be used in liners. Concerning the Pb adsorption, the three retain it, but the SA and SC soils presented better adsorption capability than the SB soil. Therefore, considering all the results, it may be concluded that the SA and SC soils are preferable to be applied in liners in Ribeira Valley, because they present the most proper characteristics for adsorption of the analyzed metal.

Keywords: Clay soils; liners; characterization; mining wastes; Lead; Ribeira Valley

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Mapa de localização e vias de acesso da área de estudo (Modificado de Departamento de Estradas de Rodagem – DER, 2012).	24
FIGURA 2:	a) Grupo tetraédrico; b) lâmina tetraédrica; c) grupo octaédrico; d) lâmina octaédrica (AGUIAR et al., 2002).....	31
FIGURA 3:	Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila: a) estrutura do tipo 1:1 e b) estrutura do tipo 2:1 (MURRAY, 2007).....	32
FIGURA 4:	Estrutura da caulinita (adaptado de SHARMA e LEWIS, 1994).	34
FIGURA 5:	Estrutura da Illita (adaptado de MURRAY, 2007).	35
FIGURA 6:	Modelo esquemático do mecanismo de advecção (adaptado de SHARMA e LEWIS, 1994).....	45
FIGURA 7:	Dispersão microscópica do solo (a) Canais individuais: distribuição da velocidade no interior de um poro; (b) Tamanho do poro: efeito da variação nas dimensões dos poros; (c) Tortuosidade do caminho de fluxo: efeito da natureza tortuosa dos caminhos de fluxo. (DANIEL, 1995).....	47
FIGURA 8:	Ilustração esquemática da difusão, em água, de cátions e ânions. (ROWE, 1995).	47
FIGURA 9:	Modelos de equilíbrio isotérmico de adsorção (Linear, Freundlich e Langmuir). (MUSSO, 2008).....	51
FIGURA 10:	Localização dos pontos de amostragem, Vale do Ribeira (modificado de DER, 2012)	56
FIGURA 11:	Coleta de solo deformado, ponto de amostragem SA.	57
FIGURA 12:	Coleta a partir do emprego de tubo PVC 4”, ponto de amostragem SC.....	58
FIGURA 13:	Coleta de solo indeformado (bloco coletado com caixa metálica 30 x 30 cm.), ponto de amostragem SA. O bloco da esquerda recebeu camada de parafina.	58
FIGURA 14:	Fluxograma do ensaio de adsorção de azul de metileno pelo método do papel de filtro (adaptado de MUSSO, 2008).....	64
FIGURA 15:	Curvas granulométricas dos solos SA, SB e SC.....	73
FIGURA 16:	Diagrama triangular de FERET, classificação dos solos SA, SB e SC.....	75
FIGURA 17:	Gráfico de plasticidade de Casagrande, classificação dos solos SA, SB e SC.	78
FIGURA 18:	Curva de compactação solo SA.	79
FIGURA 19:	Curva de compactação solo SB.	80
FIGURA 20:	Curva de compactação solo SC.	80

FIGURA 21:	Difratogramas obtidos nas amostras SA a)Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.....	82
FIGURA 22:	Difratogramas obtidos nas amostras SB a)Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.....	83
FIGURA 23:	Difratogramas obtidos nas amostras SC a)Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.....	84
FIGURA 24:	Diagrama da atividade da fração argila. Adaptado de Lautrin (1989) apud Pejon (1992).	89
FIGURA 25:	Composição mineralógica da fração argila. Adaptado de Lautrin (1989) apud Pejon (1992).	90
FIGURA 26:	Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SA.	92
FIGURA 27:	Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SB.	92
FIGURA 28:	Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SC.	92
FIGURA 29:	Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SA.	93
FIGURA 30:	Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SB.	94
FIGURA 31:	Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SC.	94
FIGURA 32:	Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SA a) área 1, b) área 2 e c) área 3.....	96
FIGURA 33:	Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SB a) área 1, b) área 2 e c) área 3.....	97
FIGURA 34:	Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SC a) área 1, b) área 2 e c) área 3.....	98
FIGURA 35:	Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SA obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.....	103
FIGURA 36:	Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SB obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.....	104
FIGURA 37:	Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SC obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.....	106
FIGURA 38	Isotermas de adsorção do solo SA. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.....	107
FIGURA 39	Isotermas de adsorção do solo SB. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.....	108
FIGURA 40	Isotermas de adsorção do solo SC. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.....	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Variedade de argilominerais conforme a composição das camadas, dimensão e substituição na camada octaédrica. Modificado de YONG et al. (1992).	32
TABELA 2:	Identificação, distância e coordenadas dos pontos de coleta.	57
TABELA 3:	Frações granulométricas dos solos SA, SB e SC.	74
TABELA 4:	Limite de plasticidade, limite de liquidez, índice de plasticidade e índice de atividade de Skempton dos solos SA, SB e SC.	75
TABELA 5:	Limite de liquidez e limite de plasticidade para diferentes minerais argilosos.	76
TABELA 6:	Índice de atividade (As) para diferentes minerais argilosos.	77
TABELA 7:	Classificação SUCS para os solos SA, SB e SC.	78
TABELA 8:	Parâmetros de compactação dos solos SA, SB e SC.	81
TABELA 9:	Valores de 2θ , distancia basal, efeito do aquecimento, efeito da glicolação e argilomineral provável. Resultados obtidos para os solos SA, SB e SC.	86
TABELA 10:	Valores de CTC, SE, Vb e Acb dos solos SA, SB e SC.	87
TABELA 11:	Valores de CTC e SE de alguns argilominerais.	88
TABELA 12:	Composição mineralógica da fração argila (composição dos campos listados na Figura 25). C =Caulinita, I = Ilita, M = Montmorilonita.	90
TABELA 13:	Argilomineral provável e atividade da fração argila para os solos SA, SB e SC.	91
TABELA 14:	Elementos detectados nos solos SA, SB e SC por FRX. % de óxidos.	95
TABELA 15:	Porcentagem dos elementos constituintes do solo SA (%), analise realizada em três áreas da amostra (MEV/EDS).	96
TABELA 16:	Porcentagem dos elementos constituintes do solo SB (%), analise realizada em três áreas da amostra (MEV/EDS).	97
TABELA 17:	Porcentagem dos elementos constituintes do solo SC (%) analise realizada em três áreas da amostra. MEV/EDS.	98
TABELA 18:	Valores de pH (KCl), pH (H ₂ O) e Δ pH dos solos SA, SB e SC.	98
TABELA 19:	Valores de Eh no extrato aquoso dos solos SA, SB e SC.	99
TABELA 20:	Valores de CE no extrato aquoso dos solos SA, SB e SC.	100
TABELA 21:	Conteúdo de matéria orgânica (MO) presentes nos solos SA, SB e SC.	100
TABELA 22:	Quantidade adsorvida (%A) em cada solo para diferentes concentrações (50, 100 e 150 mg kg ⁻¹).	110

LISTA DE SIGLAS DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cs	Césio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
K	Potássio
Li	Lítio
Mg	Magnésio
Na	Sódio
Zn	Zinco
Pb	Chumbo

LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS

$\partial C / \partial z$	Gradiente de concentração
ρ_d	Massa específica seca do solo
ρ_s	Massa específica dos sólidos
ΔpH	Diferença entre o pH KCl e o pH da água
AA	Absorção atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A_{cb}	Índice de atividade da fração argila
A_s	Atividade de Skempton
ASTM	American Society for Testing Material
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
b	Constante de adsorção relacionada à energia de ligação
C_0	Concentração inicial da solução
C_e	Concentração final da solução em equilíbrio
CE	Condutividade elétrica
CAQI/IQSC	Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos
CETEC	Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CTC	Capacidade de troca catiônica
D^*	Coefficiente de difusão efetiva
DER	Departamento de Estradas de Rodagem
D_h	Dispersão hidrodinâmica
D_{m_x}	Dispersão mecânica
DRX	Difratometria de raios X
e	índices de vazios
EDS	Sistema de energia dispersiva

EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Eh	Potencial óxido-redução
f	Fluxo da massa transportada
FRX	Fluorescência de raios X
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IP	Índice de plasticidade
k	Condutividade hidráulica
K _d	Coefficiente de distribuição
K _f	Constante de partição de Freundlich
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
M	Massa de solo seco
meq	Miliequivalente
MEV	Microscopia de varredura
MO	Matéria orgânica
N	Coefficiente exponencial de Freundlich
NBR	Norma Brasileira
n _e	Porosidade efetiva
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Cloreto de polivinila
R _d	Fator de retardamento
S	Massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido
SA	Solo A
SB	Solo B
SC	Solo C
SE	Superfície específica
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
S _m	Quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
Sr	Grau de saturação
SUCS	Sistema Unificado de Classificação de Solos

t_c	Tempo
USP	Universidade de São Paulo
V	Volume de solução utilizada no ensaio
v	Velocidade do fluido percolante
V_b	Valor de adsorção de azul de metileno
v_c	Velocidade de migração
W_{ot}	Umidade ótima

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. JUSTIFICATIVA	21
3. OBJETIVOS	22
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	23
4.1 Localização e Acesso	23
4.2 Clima	23
4.3 Geologia	25
4.4 Pedologia	26
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
5.1 Solos Argilosos	28
5.1.1 Formação e classificação dos argilominerais	29
5.2 Barreiras Selantes	35
5.3 Resíduos e Contaminação	38
5.3.1 Resíduos de mineração – Vale do Ribeira	41
5.4 Transporte de Contaminantes	42
5.4.1 Advecção	44
5.4.2 Dispersão hidrodinâmica	45
5.4.3 Adsorção	48
5.4.4 Precipitação	53
5.4.5 Coeficiente de retardamento	54
6. MATERIAIS E MÉTODOS	56
6.1 Massa Específica dos Sólidos e Análise Granulométrica Conjunta	59
6.2 Limites de Consistência	60
6.3 Ensaio de Compactação	60
6.4 Difractometria de Raios X	61
6.5 Fluorescência de Raios X	63
6.6 Adsorção de Azul de Metileno	63

6.7	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Gravimétrica (ATG).....	65
6.8	Potencial Hidrogeniônico (pH) e Δ pH.....	66
6.9	Potencial de Oxido-Redução (Eh).....	67
6.10	Condutividade Elétrica (CE).....	67
6.11	Microscopia Eletrônica de Varredura com Energy Dispersive Spectroscopy (MEV/EDS).....	68
6.12	Análise Química Total.....	69
6.13	Matéria Orgânica.....	69
6.14	Ensaio de Adsorção de Pb no Solo.....	70
6.15	Condutividade Hidráulica.....	71
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
7.1	Caracterização dos Solos.....	72
7.1.1	Considerações das caracterizações realizadas nos solos.....	101
7.2	Ensaio de Adsorção de Pb nos Solos.....	102
7.2.1	Considerações dos ensaios de adsorção de Pb nos solos.....	111
8.	CONCLUSÕES.....	112
9.	RECOMENDAÇÕES.....	114
	REFERÊNCIAS.....	115
	APENDICE A- TABELAS RESUMO DOS PARÂMETROS GEOTÉCNICOS E GEOQUÍMICOS E DADOS DE ADSORÇÃO OBTIDOS A PARTIR DAS ISOTERMAS LINEAR, DE FREUNDLICH, DE LANGMUIR I E II.....	122

1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais e minerais contribuíram intensamente para a contaminação¹ e/ou poluição² do meio ambiente. Os resíduos resultantes de tais atividades, muitas vezes enriquecidos em metais potencialmente tóxicos, eram dispostos ou lançados diretamente nos solos e cursos d'água. Desta forma, ainda hoje a contaminação do meio ambiente gerada por tais práticas vem sendo motivo de preocupação mundial.

Os resíduos de mineração (estéril, rejeito e escórias de fundição) apresentam considerável potencial de contaminação, em decorrência da presença de metais potencialmente tóxicos³ os quais, geralmente, estão associados à poluição do meio em razão de sua toxicidade (propriedade de acumulação em organismos e persistência no meio ambiente).

Nos resíduos de mineração, a liberação dos metais potencialmente tóxicos para o meio pode ser potencializada pela geração da drenagem ácida. Segundo Pejon et al. (2012), a drenagem ácida pode ser definida como sendo a solução ácida formada quando minerais sulfetados (presentes nos resíduos de mineração) são oxidados em presença de água. Essa solução opera como agente lixiviante dos minerais presentes nos resíduos, produzindo percolado rico em metais potencialmente tóxicos, causando a contaminação do solo e das águas (superficiais e subterrâneas).

Conforme CETESB (1999), a contaminação pode ser definida como sendo a introdução no meio ambiente de substâncias tóxicas, organismos patogênicos ou outros elementos, em concentrações que possam ser perigosas para a saúde humana, sendo a contaminação um caso particular de poluição.

¹ Refere-se à transmissão de substâncias ou microrganismos nocivos à saúde, **não implicando em desequilíbrio ecológico** (BRAGA et al., 2003).

² Refere-se à transmissão de substâncias ou microrganismos nocivos à saúde, **implicando em desequilíbrio ecológico** (BRAGA et al., 2003).

³ Os metais potencialmente tóxicos estão associados aos minerais sulfetados (galena, esfalerita, arsenopirita, pirita, calcopirita, entre outros).

A existência de áreas contaminadas impede o desenvolvimento urbano e, para que a contaminação seja confirmada e quantificada, é necessária a realização de investigação detalhada de campo e ensaios de laboratório. O conhecimento dos fatores que influenciam o transporte dos contaminantes no solo é de grande importância nas avaliações de áreas contaminadas.

A migração dos contaminantes no solo ocorre segundo mecanismos de transportes associados aos processos físicos, químicos e biológicos. Os fenômenos de transporte de contaminantes podem ser definidos como sendo o deslocamento de determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo, em ambiente saturado ou não (SOARES et al., 2008). Assim sendo, a disposição de resíduos deve ser realizada de maneira adequada, com impermeabilização da base para que não ocorra migração de contaminantes para as zonas não saturadas e saturadas do solo.

As barreiras selantes (também conhecidas como barreiras impermeáveis ou liners) têm sido empregadas como parte de sistemas de armazenamento na disposição de resíduos, visando inibir o fluxo de contaminantes (Leite, 2001). Normalmente, os materiais empregados na construção das barreiras selantes são os geossintéticos (material sintético) e os solos argilosos (materiais naturais ou compactados).

As barreiras argilosas naturais são compostas por solos com baixa condutividade hidráulica e alto teor de argila, enquanto que as compactadas são predominantemente solos argilosos, sedimentos inconsolidados ou mesmo argilas que receberam beneficiamento industrial (SOUZA, 2009).

Frente a uma barreira selante natural, algumas características geológicas, geotécnicas e geoquímicas dos solos devem ser conhecidas. Daniel (1995) seleciona algumas características que são importantes na sorção de contaminantes: a) fração de argila; b) capacidade de troca catiônica e cátions trocáveis; c) presença de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; d) presença de carbono orgânico e e) pH do solo e potencial de neutralizar ácido e base. Outras propriedades importantes ao desempenho adequado da barreira ainda devem ser conhecidas, como condutividade

hidráulica, granulometria, área específica, porosidade (aparente e real) e índice de plasticidade.

Neste contexto, a presente pesquisa avaliou a viabilidade geotécnica e geoquímica de solos tropicais argilosos (material transportado), coletados na região do Vale do Ribeira (município de Eldorado Paulista) para serem empregados como barreiras selantes (liners) na disposição de resíduos de mineração (enriquecidos em metais potencialmente tóxicos, principalmente por Pb).

2. JUSTIFICATIVA

O Vale do Ribeira apresenta vários focos de contaminação decorrentes da disposição inadequada de resíduos de mineração (rejeitos do concentrado e escória de fundição). Esses resíduos foram dispostos diretamente sobre o solo, o que gerou a contaminação do mesmo por metais potencialmente tóxicos (CUNHA 2003; KRUMMER, 2008). Neste contexto, não foi realizado nenhum estudo envolvendo a caracterização geotécnica e geoquímica dos solos argilosos (transportados) coletados nas proximidades da área de disposição dos resíduos, visando determinar sua viabilidade na impermeabilização da base para disposição correta desses resíduos, justificando desta forma a presente pesquisa.

3. OBJETIVOS

O objetivo principal foi avaliar a viabilidade geotécnica e geoquímica de solos argilosos transportados, coletados em locais específicos na região do Vale do Ribeira, para serem empregados como barreiras selantes na minimização da contaminação originada pela disposição de resíduos de mineração, enriquecidos com metal potencialmente tóxico.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 Localização e Acesso

A área de estudo está localizada no município de Eldorado Paulista, na região do Vale do Ribeira, no Estado de São Paulo. Esta área está localizada entre a latitude 24°31'12"S e longitude 48°06'29"W.

O acesso à região, a partir da cidade de São Paulo, pode ser realizado pela rodovia BR-116, até Registro e depois pela rodovia SP-193, que leva ao município de Eldorado Paulista (Figura 1). A partir de Eldorado, o acesso à área é realizado por estrada de terra que faz ligação entre o município de Eldorado Paulista e Sete Barras.

4.2 Clima

O clima da região (compreendo todo o Vale do Ribeira) pode ser classificado, de modo geral, como tropical úmido com ligeira variação entre as zonas costeiras (Litoral Sul) e o alto da Serra de Paranapicaba (SMA, 1992).

De acordo com Guimarães (2007), a distribuição espacial e temporal das chuvas, em média, é de aproximadamente 1.400 mm/ano. Os meses mais chuvosos vão de dezembro até março, sendo janeiro e fevereiro os de maior pluviosidade. Por outro lado, os meses com menor precipitação pluviométrica ocorrem de abril até agosto, sendo agosto o mês de menor pluviosidade.

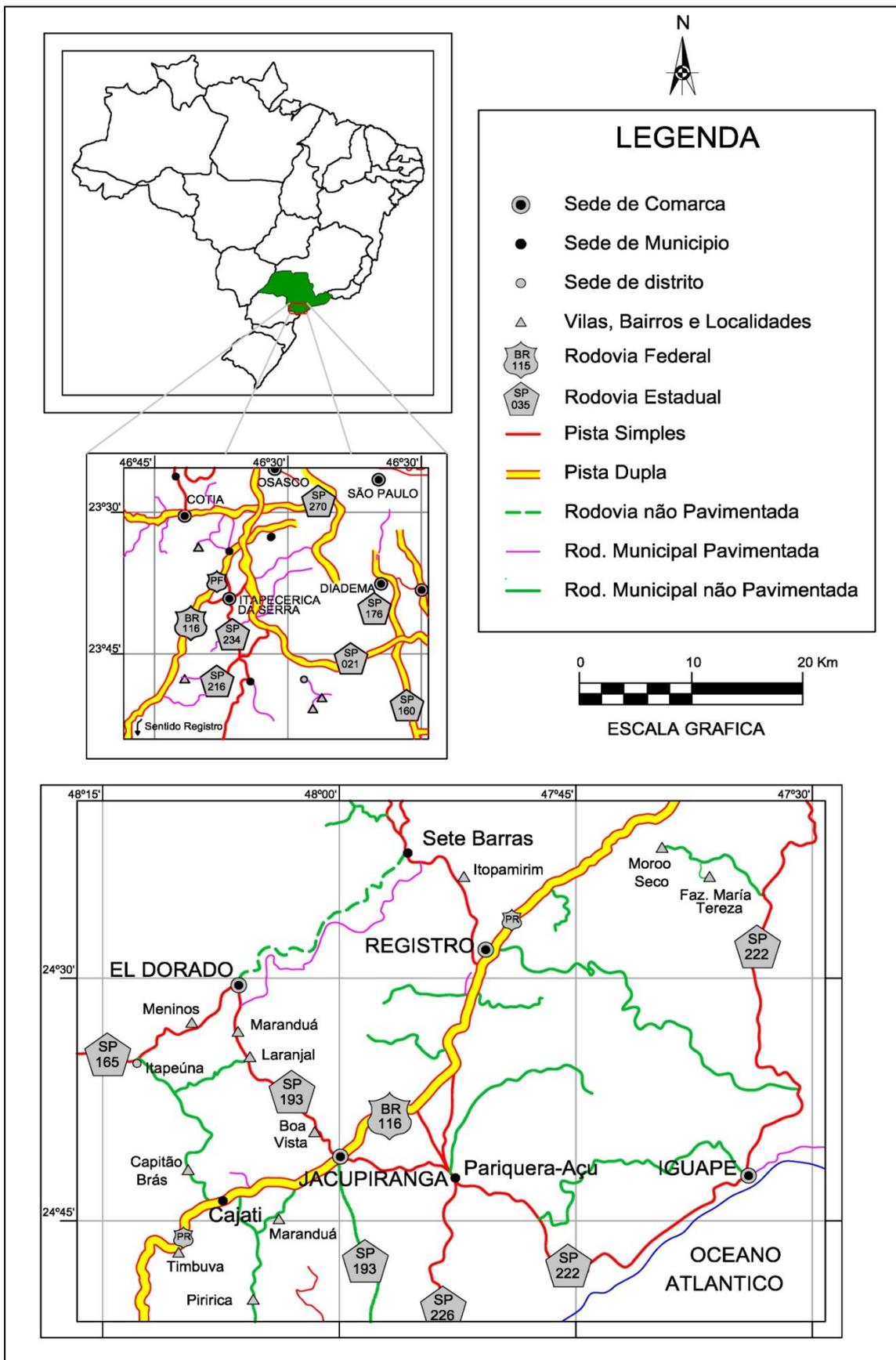


FIGURA 1: Mapa de localização e vias de acesso da área de estudo (Modificado de Departamento de Estradas de Rodagem – DER, 2012).

4.3 Geologia

Segundo Daitx (1996), a região do Vale do Ribeira está inserida na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada pelo grande número de falhas longitudinais subverticais que representam zonas de cisalhamento. Estas falhas afetam tanto o embasamento quanto as sequências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1000 km de comprimento, denominado Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque, com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos graníticos (Cunhaporanga, Três Córregos e Agudos Grandes) e complexos gnássico-granítico (Apiaí-Mirim) e/ou gnáissico-migmatítico-granulítico (Cristalino ou Costeiro).

Conforme CETEC (1999), a estruturação geológica é em grande parte dada pelos terrenos cristalinos mais antigos. Nestes, um sistema de zonas de cisalhamento transcorrentes, com direção ENE, desenvolvido entre o final do Pré-Cambriano e o início do Paleozóico, condiciona os principais compartimentos geológicos. Até mesmo as unidades ígneas mesozoicas e sedimentares cenozoicas mostram algum condicionamento por essas estruturas mais antigas, através da reativação das mesmas nos períodos mais modernos. A mais proeminente dessas estruturas é a zona de cisalhamento ou falha de Cubatão.

Segundo CETEC (1999) apud Guimarães (2007), a região do Vale do Ribeira exibe três grandes domínios geológicos: a) Rochas metamórficas pré-cambrianas; b) Rochas magmáticas e c) Coberturas sedimentares cenozoicas. Regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, conhecidos como Complexo ou Embasamento Cristalino.

A região do Vale do Ribeira é caracterizada como uma província metalogenética. A partir disso, verifica-se a intensa presença de minerais metálicos, como Pb, Zn, Ag, Cu e Au, este último aparecendo também em aluviões. Além destes minerais, também são encontrados os não metálicos,

amplamente utilizados na indústria, os quais podem ser destacados: calcário, granito, caulim, fosfato dolomítico, talco, feldespato, barita, vermiculita, fluorita, mica, mármore, areia, argila e saibro (CBA, 2005 apud RÚBIO, 2008).

4.4 Pedologia

Segundo Theodorovicz e Theodorovicz (2007), pelo fato de predominarem rochas que se alteram para minerais de argila, quase toda a região é recoberta por solos que se caracterizam por serem bastante argilosos e profundos.

Os depósitos em terraços do Médio e Baixo Vale do Ribeira foram primeiramente descritos por Silveira em 1952, sendo depois classificados por Bigarella e Mousinho (1965) como sendo oriundos da Formação Pariquera-Açu. Segundo Melo e Ponçano (1983), em geral, os solos da Formação Pariquera-Açu são constituídos por arenitos finos, siltitos areno-argilosos e areias arcoseanas, com intercalações de camadas de cascalho com seixos angulosos e subangulosos de quartzo e quartzito. Trata-se de solos transportados, sendo os mesmos classificados como aluvionares. Na classificação supracitada, a Formação Pariquera-Açu se situa dentro das coberturas sedimentares Cenozoicas.

Conforme Pressinotti e Pressinotti (1980) a Formação Pariquera-Açu está assentada discordantemente sobre rochas do complexo magmático, sendo que a porção basal de tal depósito é constituída por conglomerados arcoseanos com seixos de quartzito. De forma subordinada, também são observados seixos de quartzo.

Melo e Ponçano (1983) afirmam que a origem das linhas de seixos está relacionada genericamente com um paleopavimento detrítico esculpido na fase de morfogênese mecânica e clima semi-árido, relacionado com a última glaciação, admitindo que também existem linhas de seixos relacionadas à

evolução holocênica das costas, as que poderiam estar constituídas a partir do retrabalhamento de antigos depósitos de cascalho.

As argilas da Formação Pariquera-Açu cobrem as areias do depósito aluvionar do rio Ribeira de Iguape. Tais materiais apresentam cor variando entre cinza claro e cinza esverdeado, sendo a argila considerada micácea e pouco arenosa (PRESSINOTTI e PRESSINOTTI, 1980). Ainda segundo estes mesmos autores, estas argilas são compostas principalmente por: quartzo, caulinita, e minerais dos grupos das micas e feldspatos.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Solos Argilosos

De maneira geral, segundo Santos (1989); Yong et al. (1992); Sharma e Lewis (1994); Rowe et al. (1995), a argila pode ser classificada como sendo um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Por plasticidade entende-se de modo amplo a propriedade do material úmido se deformar (sem romper), pela aplicação de uma tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é removida. Esse termo designa ainda um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa específica de valores.

As argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Os materiais argilosos podem ser constituídos por um único argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (SANTOS, 1989).

Conforme Murray (2007), além dos argilominerais, as argilas são formadas por outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não cristalinos ou amorfos. A composição da argila é importante, pois pode afetar consideravelmente as propriedades desse material.

De acordo com Aguiar et al. (2002), os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são: a) composição mineralógica; b) distribuição granulométrica; c) teor de eletrólitos; d) teor dos cátions trocáveis e dos sais solúveis; e) natureza e teor dos componentes orgânicos e f) características

texturais dos depósitos de argila (forma dos grãos de quartzo e grau de orientação ou paralelismo das partículas de argilominerais); entre outros.

A propriedade mais importante da argila, segundo Velde (1992), é a expansão, ou seja, capacidade de alterar seu volume através da absorção de moléculas de água ou outros íons polares. Dessa forma, os minerais de argila podem ser divididos em expansivos e não expansivos. A estrutura e composição dos argilominerais também são consideradas propriedades importantes, sendo inclusive empregadas na classificação dos argilominerais.

Segundo Yong (2001), outra característica importante refere-se à grande área superficial específica dos argilominerais, que consiste na razão entre a superfície total de um conjunto de partículas e a sua massa. Além da área superficial específica, outra propriedade importante dos argilominerais refere-se à troca de íons, ou seja, existem íons fixados na superfície, entre as camadas que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina (SANTOS, 1989).

A adsorção e a capacidade de troca iônica das argilas são consideradas como sendo duas propriedades de elevada importância na retenção de contaminantes, explicando desta forma, o emprego destes solos na construção de barreiras selantes.

5.1.1 Formação e classificação dos argilominerais

Os argilominerais são oriundos, principalmente, da decomposição dos minerais formadores de rochas, a partir dos processos intempéricos. Segundo Santos (1989), os fatores mais importantes que influenciam o intemperismo e a formação dos argilominerais são: a) caráter petrográfico da rocha matriz; b) fatores climáticos, como a temperatura e a pluviosidade; c) topografia; d) vegetação e e) tempo geológico.

Conforme Pinto (2000), os feldspatos são minerais que se alteram rapidamente, e sua decomposição origina os argilominerais. Tal decomposição é dada por meio de diversos fatores, destacando-se o processo de intemperismo químico.

No intemperismo químico, novos minerais são formados⁴ a partir da decomposição e rearranjo dos minerais primários, sendo essa reação dependente da solução circundante no meio (YONG et al., 1992). Esta solução por sua vez, depende dos íons que foram lixiviados da rocha.

Desta forma, o estudo da hidrólise é fundamental para a compreensão da origem de grande parte dos argilominerais, pois esta age sobre a maior classe de minerais que compõem as rochas, os silicatos (MOTTA et al., 2009). Neste processo, a água torna-se ionizada, agindo nos minerais na forma de H^+ e OH^- . O íon H^+ entra na estrutura dos silicatos substituindo os cátions alcalinos (Na^+ e K^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), assim, a superfície de interface entre o mineral e a solução rompe-se e libera para a solução átomos de silício (Si) e alumínio (Al). Estes elementos se recombinam e podem formar os silicatos hidratados de alumínio (argilominerais).

Segundo Santos (1989), os grupos fundamentais com os quais são edificados todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são os grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} .

Conforme Aguiar et al. (2002), as estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas (Figuras 2a e 2b); enquanto que os grupos octaédricos estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas (Figuras 2c e 2d); essas camadas são chamadas de folhas tetraédricas (consiste de apenas um átomo de silício rodeado por quatro átomos de oxigênio, que se combinam formando uma estrutura em folha) e folhas octaédricas (formada por duas folhas de oxigênios ou hidroxilas nas quais

⁴Minerais neoformados ou secundários.

átomos de alumínio e ferro são encaixados em coordenação octaédrica), respectivamente.

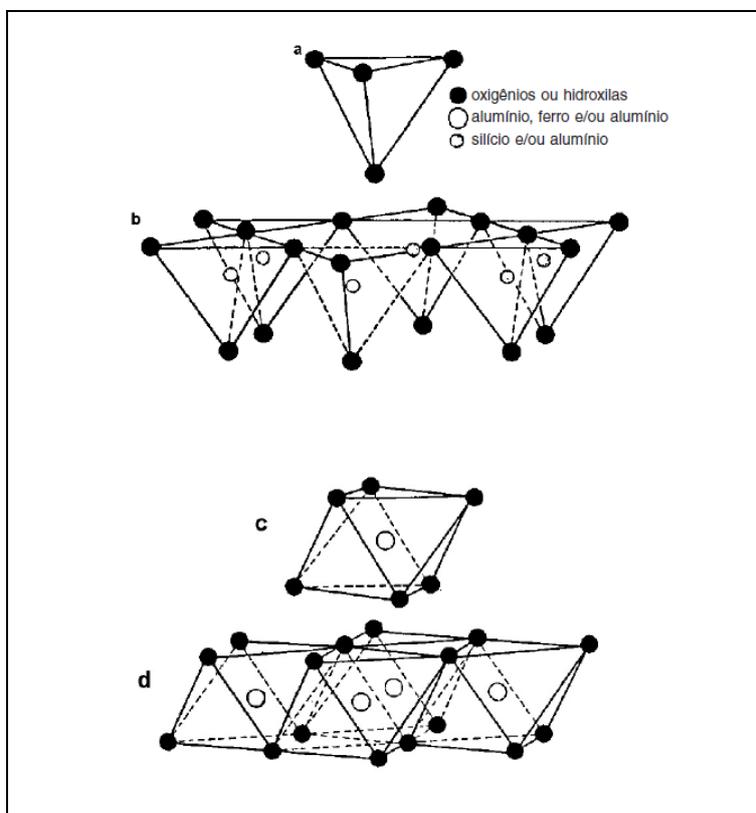


FIGURA 2: a) Grupo tetraédrico; b) lâmina tetraédrica; c) grupo octaédrico; d) lâmina octaédrica (AGUIAR et al., 2002).

Ainda de acordo com Aguiar et al. (2002), as lâminas tetraédricas e octaédricas se encaixam, de distintas maneiras, formando camadas compostas por duas ou mais lâminas, dando assim origem às diferentes estruturas dos argilominerais. Esses silicatos podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1 e c) camadas 2:2 ou 2:1:1.

Os argilominerais com camada 1:1 correspondem ao grupo da caulinita, tendo estrutura geométrica definida pela presença de uma folha de tetraedro de sílica associada a uma folha de octaedro de alumínio. Já os denominados 2:1 representam o grupo da esmectita, cuja geometria espacial é constituída por uma folha de octaedro de alumínio envolvida por duas de tetraedros de sílica (Melfi e Montes, 2008). A Figura 3 mostra a representação esquemática de ambas às estruturas (1:1 e 2:1).

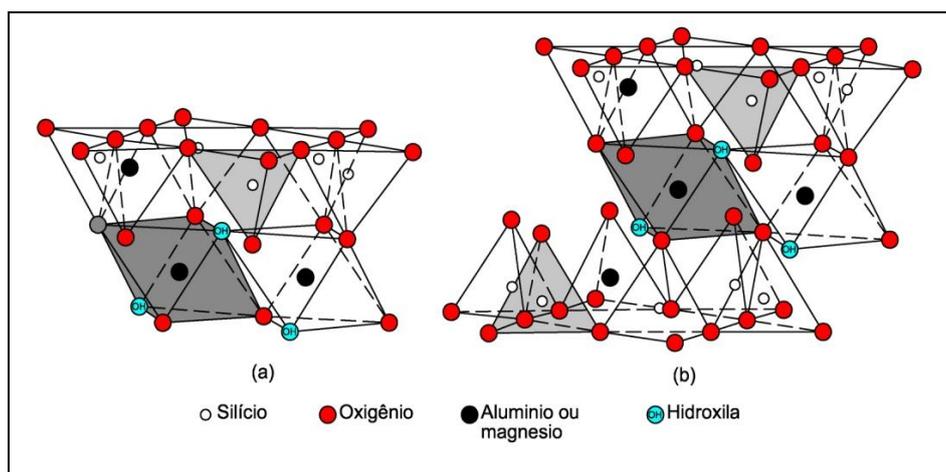
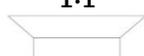


FIGURA 3: Representação esquemática da camada estrutural básica de uma argila: a) estrutura do tipo 1:1 e b) estrutura do tipo 2:1 (MURRAY, 2007).

Além das caulinitas e das esmectitas, existem outras variedades de argilominerais, resultantes dos arranjos entre as camadas. A Tabela 1 exhibe a variedade de argilominerais conforme a composição, dimensão e substituição na camada octaédrica, segundo Yong et al. (1992).

TABELA 1: Variedade de argilominerais conforme a composição das camadas, dimensão e substituição na camada octaédrica. Modificado de YONG et al. (1992).

COMPOSIÇÃO DE CAMADAS	GRUPO	MINERAIS	OCTAEDRO	SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA
1:1  Dimensão: 7 Å	Caulinitas Serpentinas	Caulinita Halóisita	Diocetaédricos 2/3 das posições preenchidas com Al	---
		Crisolita	Triocetaédricos	Mg por Al
2:2  Dimensão: 14 Å	Cloritas	Clorita	Diocetaédricos	Al por Si
			Triocetaédricos ou mistura	Al por Mg
2:1  Dimensão: 10 Å	Micas Montmoriloni- tas Vermiculitas	Ilita	Usualmente ocetaédricos	Al por Si
		Montmorilonita	Diocetaédricos	Mg por Al Al por Si Fe por Al
		Vermiculita	Usualmente trioctetaédricos	Al por Si

Desta forma, os principais grupos de argilominerais são: a) grupo da caulinita ou de candita, b) grupo da montmorilonita ou dos montmorilonóide

ou da esmectita, c) grupo da vermiculita, d) grupo das micas hidratadas ou hidrômicas, e) grupo das cloritas, f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas e g) outros minerais de camada 2:1 (SANTOS, 1989).

Os argilominerais do grupo 2:1 diferem entre si pelos cátions intercalados. Nas micas o cátion intercalado é o potássio (K), enquanto que nas esmectitas existem diferentes cátions hidratados (AGUIAR et al., 2002). Ainda conforme esses autores, as espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes e estudadas.

Existem ainda alguns argilominerais de estrutura fibrosa (sepiolita e paligorquita) que não se enquadram nas unidades estruturais citadas anteriormente, porém esses não são encontrados com frequência (SANTOS, 1989; AGUIAR et al., 2002).

Os argilominerais encontrados nos solos pesquisados foram as caulinitas e ilitas, sendo os mesmos descritos a seguir:

A) Caulinita

Segundo Sharma e Lewis (1994), as elevadas precipitações e boa drenagem favorecem a geração da caulinita a partir da alteração de minerais como os feldspatos e micas. A composição química média da caulinita é de 46,54% SiO₂; 39,50% Al₂O₃; e 13,96% H₂O.

Conforme Zatta (2010), a caulinita apresenta mesma fórmula química da haloisita, sendo que a diferença existente entre elas consiste na morfologia da haloisita⁵. Ainda segundo esse autor, em decorrência deste fato, a caulinita muitas vezes é confundida com a haloisita.

A Figura 4 exhibe a estrutura atômica da caulinita (argilomineral tipo 1:1). Cada camada tem aproximadamente 0,72 nm de espessura; um cristal típico de caulinita pode ter de 70 a 100 camadas de espessura. Camadas sucessivas são mantidas juntas por uma ligação de hidrogênio (considerada muito forte), evitando desta forma a hidratação (SHARMA e LEWIS, 1994).

⁵ Os cristais de haloisita apresentam formas cilíndricas, tubulares ou esféricas.

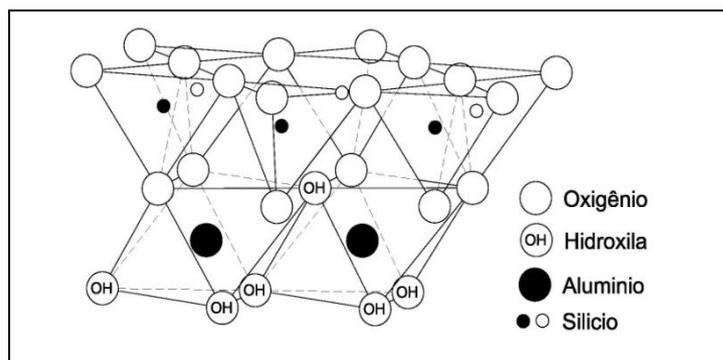


FIGURA 4: Estrutura da caulinita (adaptado de SHARMA e LEWIS, 1994).

A área específica da caulinita está entre 10 a 20 m²/g, e sua capacidade de troca catiônica (CTC) se encontra entre 5 a 15 meq/100g, valores atribuíveis principalmente às bordas e a superfície das partículas (YONG et al., 1992).

Como consequência da boa estrutura das camadas, as partículas de caulinita não se separam com facilidade. Portanto a maior parte das atividades de sorção acontece ao longo das bordas e da superfície da estrutura (MIRANDA-TREVINO e COLES, 2003).

B) Ilita

A estrutura da ilita é do tipo 2:1 e suas camadas são unidas por átomos de potássio (K), tal como mostra a Figura 5. O tamanho, carga, e o número de coordenação do K é tal que se ajusta adequadamente no anel hexagonal dos oxigênios das folhas de sílicas tetraédricas adjacentes. A estrutura da ilita é considerada estável, não sendo suscetível ao inchamento e aumento de conteúdo por água.

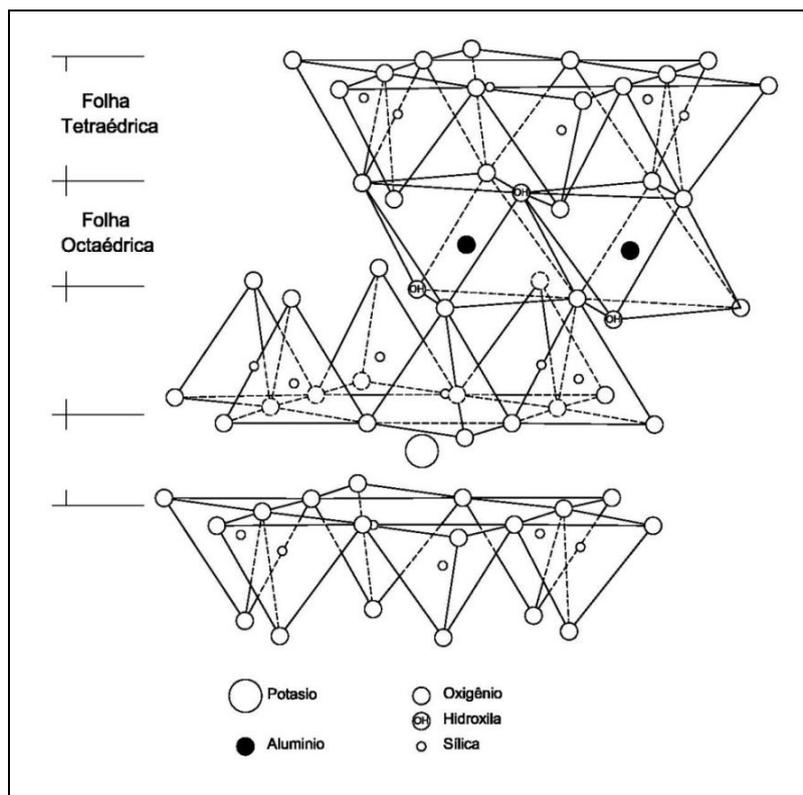


FIGURA 5: Estrutura da Ilita (adaptado de MURRAY, 2007).

Segundo Yong et al., (1992), os solos constituídos por ilita apresentam propriedades intermediárias entre caulinita (pouco ativa) e montmorilonita (altamente ativa). O valor de CTC da ilita é cerca de 25 meq/100g e a área específica é de quase 80 m²/g (YONG et al., 1992).

Segundo Rowe et al. (1995) a ilita é frequentemente considerada como um argilomineral desejável nas barreiras selantes naturais para disposição de resíduos.

5.2 Barreiras Selantes

A barreira selante é caracterizada por uma camada de baixa permeabilidade, construída de material natural, artificial ou pela combinação de ambos. De acordo com Leite e Zuquette (1995), as barreiras selantes são recursos tecnológicos empregados quando se deseja reter ao máximo a percolação de um contaminante.

Segundo Folkes (1992), as barreiras selantes são empregadas em diversas obras de engenharia, tais como: aterros sanitários e industriais, lagoas de decantação, canais de reservatórios, diques, lagoas de tratamento de resíduos, entre outros.

Daniel (1995) classifica três tipos de barreiras selantes de acordo com os materiais presentes na sua composição: A) **Barreiras Argilosas Naturais**: são solos derivados de formações rochosas com baixa condutividade hidráulica e alto teor de argila. O resíduo pode ser disposto diretamente sobre esse solo ou em escavações realizadas neste tipo de material. A condutividade hidráulica do solo deve ser da ordem de 10^{-9} m/s, sendo livre de fraturas, juntas e fissuras; B) **Barreiras Argilosas Compactadas**: são construídas por material compactado (solos argilosos, sedimentos inconsolidados ou argilas que receberam beneficiamento industrial). A fração fina tem a função de impermeabilização e atenuação dos contaminantes; a fração granulométrica mais grossa funciona como barreira física ao rejeito disposto; c) **Geossintéticos e/ou Geomembranas (GCL - Geosynthetic Clay Liner)**: são barreiras que apresentam baixa condutividade hidráulica; consistem de uma camada desidratada de bentonita em pó (geralmente montmorilonita Na^+), aderida quimicamente ou mecanicamente a um geotêxtil.

De acordo com Brandl (1992), a barreira argilosa natural deve apresentar as seguintes características, visando maior segurança do sistema: a) Capacidade de minimização da migração de poluentes por advecção e/ou difusão; b) Alta capacidade de adsorção e retardamento dos poluentes; c) Compatibilidade química; d) Resistência à erosão; e) Habilidade de autocorreção; f) Flexibilidade (não susceptibilidade a recalque diferencial) e g) Baixa capacidade de expansão e contração.

Frente a uma barreira argilosa natural, algumas características dos solos devem ser conhecidas. Daniel (1995) seleciona algumas características que são importantes para a sorção de contaminantes, como já mencionado: a) fração de argila; b) capacidade de troca catiônica e cátions trocáveis; c) presença de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; d) presença de carbono

orgânico e e) pH do solo e potencial de neutralizar ácido e base. Outras propriedades importantes que devem ser avaliadas são: a) condutividade hidráulica; b) granulometria; c) área específica; d) porosidade (aparente e real) e e) plasticidade.

Os fatores que influenciam a qualidade de uma barreira selante natural, segundo Christensen et al. (1994), são: a) condutividade hidráulica, b) grau de compactação, c) umidade, d) composição da argila, e) técnica de execução e f) espessura da barreira.

Embora existam grandes variações de uma localidade para outra, segundo ROWE et al. (1995), algumas exigências técnicas são requeridas para as barreiras selantes construídas com materiais naturais, a saber: a) A barreira deve apresentar uma condutividade hidráulica (k) de, no mínimo, 10^{-9} m/s e ser livre de fraturas naturais ou induzidas pela compactação; b) Deve apresentar uma quantidade mínima de 15 a 20% de partículas menores que $2 \mu\text{m}$, índice de plasticidade maior que 7% e atividade coloidal maior que 0,3. A CTC mínima deve ser de 10 meq/100g; c) A barreira argilosa deve ser compatível com o resíduo disposto, de forma que a condutividade hidráulica não sofra aumento significativo; d) A espessura mínima de uma barreira argilosa compactada para aterros sanitários de resíduos domésticos geralmente situa-se entre 0,9 a 1,0 m, entretanto, em alguns casos, esta espessura pode ser reduzida para 0,6 m se for utilizada juntamente com geomembranas; e) Para a contenção de resíduos industriais tóxicos, a espessura mínima de uma barreira argilosa é de 3,0 a 4,0 m, embora algumas jurisdições exijam valores acima de 15,0 m ou sistema de barreiras múltiplas.

De maneira geral, na avaliação de solos para serem empregados como barreiras selantes, é fundamental levar em consideração as observações apontadas por Leite (2001). Para este autor diversos aspectos devem ser observados para escolha do tipo de material que será empregado na construção de uma barreira selante, tais como: características granulométricas, índices físicos, parâmetros de compactação, condutividade hidráulica, entre outros. Ainda de acordo com Leite (2001), a simulações em

laboratório e testes em campo são os pilares das avaliações, fornecendo parâmetros importantes para a seleção e controle dos materiais construtivos.

5.3 Resíduos e Contaminação

Segundo a norma brasileira ABNT-NBR 10.004/2004⁶, o termo “resíduo” é empregado para todos os materiais (nos estados sólido e semi-sólido) resultantes das atividades da comunidade (de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição). De acordo com esta norma, são definidas as seguintes classes para os resíduos sólidos, conforme o risco potencial que oferecem: a) **Classe I – Perigosos**: são aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou acentuando um aumento de mortalidade ou incidências de doenças e/ou riscos ao meio ambiente, quando manuseados ou destinados de forma inadequada; ou ainda apresentar características patogênicas, de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade; b) **Classe II – Não Perigosos**: *Classe II A - Não inertes*: não se enquadram nas classes I e II B; *Classe II B – Inertes*: não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água (excetuando-se aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor), quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada (BOSCOV, 2008). A classificação destes resíduos é realizada a partir de ensaios de lixiviação (norma NBR 10.005/2004) e de solubilização (NBR 10.006/2004).

Segundo Pejon et al. (2012), a Lei 12.305, de agosto de 2010, classifica os resíduos sólidos quanto à origem e à periculosidade, como apresentado a seguir:

⁶ Classificação de resíduos sólidos.

Classificação quanto à origem

- a) Resíduos domiciliares: originários de atividades domésticas em residências urbanas;
- b) Resíduos de limpeza urbana: originários da variação, limpeza de logradouros e vias públicas;
- c) Resíduos sólidos urbanos: referem-se aos resíduos classificados nos itens **a e b**;
- d) Resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: referentes aos resíduos provenientes dessas atividades, excetuando os resíduos classificados nos itens **b, e, g, h e j**;
- e) Resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: referentes aos resíduos gerados nessas atividades, excetuados os referidos no item **c**;
- f) Resíduos industriais: gerados nos processos produtivos e nas instalações industriais;
- g) Resíduos de serviços de saúde: gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) e do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS);
- h) Resíduos da construção civil: gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluindo os resultados de preparação e escavação de terrenos para obras civis;
- i) Resíduos agrossilvopastoris: gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluindo os insumos empregados nessas atividades;
- j) Resíduos de serviços de transportes: oriundos de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários; pastagens de fronteiras;
- k) Resíduos de mineração: gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios.

Classificação quanto à periculosidade

- a) Resíduos perigosos: em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica;
- b) Resíduos não perigosos: não enquadrados no item **a**.

Conforme Boscov (2008), todos os resíduos devem ser dispostos de maneira a não causar impactos deletérios no meio. Desta forma, a disposição em aterros é a destinação mais frequente dos resíduos sólidos e semi-sólidos. Se feita de maneira irregular, diretamente sobre o solo sem um sistema de impermeabilização, tal disposição pode trazer como consequência à contaminação do solo e recursos hídricos.

Os depósitos de resíduos industriais ou domésticos, de rejeitos ou estéreis de mineração, estão entre as principais fontes de poluição e/ou contaminação do solo e água subterrânea (BOSCOV, 2008). Os principais tipos de resíduos produzidos pelas atividades mineradoras são os estéreis e os rejeitos.

Ainda de acordo com Boscov (2008), os estéreis são materiais sem valor econômico retirados para atingir os veios do minério, durante a operação de lavra. Por outro lado, os rejeitos são resultantes dos processos de beneficiamento que os minérios são submetidos.

Além dos estéreis e rejeitos, a atividade de mineração, também é responsável pela geração de escórias de fundição. Este resíduo é gerado no processo metalúrgico, a partir da fundição do minério (SAMPAIO, 2011).

Segundo RYBICKA (1996), as atividades de mineração e processamento do minério causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos. Tais resíduos, geralmente, apresentam metais potencialmente tóxicos em sua composição, em elevadas concentrações. Segundo Tomazelli (2003), os metais potencialmente tóxicos diferenciam-se dos demais elementos, pois os mesmos apresentam tendência

em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis.

De acordo com Alloway (1995), nas substâncias sólidas naturais (rochas e sedimentos) os metais potencialmente tóxicos podem estar incorporados em diferentes fases minerais (sulfetos, carbonatos, óxidos, entre outros). Nos minérios ocorrem concentrações naturalmente elevadas de metais, sendo que esses são aproveitados economicamente.

Desta forma, segundo Salomons (1995), os metais potencialmente tóxicos podem ser liberados das rochas por processos intempéricos ou erosivos, contudo, a atividade de mineração potencializa muito esta liberação, por retirar do equilíbrio geoquímico natural massas de material rico em tais elementos (concentrando-os no processo de extração).

Neste contexto, os rejeitos provenientes do beneficiamento do minério e as pilhas de estéril (resíduos de mineração) são um dos principais responsáveis pela dispersão de metais para o meio ambiente, por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos e por conterem tais elementos.

5.3.1 Resíduos de mineração – Vale do Ribeira

Segundo Cassiano (2001), o Vale do Ribeira foi um dos maiores produtores de chumbo (Pb) do Brasil, com minas operando de 1920 a 1995 e usina de metalurgia de 1945 a 1995.

As condições de mineração no Vale do Ribeira foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os impactos ambientais gerados durante sua fase extrativa e de beneficiamento do minério (CASSIANO, 2001; FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; KRUMMER, 2008; RUBIO, 2008).

A usina Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda foi responsável pelo beneficiamento e fundição do minério de Pb proveniente de todas as minas localizadas no Vale do Ribeira entre 1945 e 1995 (CASSIANO, 2001).

Segundo Guimarães (2007), devido à ausência de legislações ambientais mais severas, a empresa lançou diretamente no rio Ribeira de Iguape, por aproximadamente 40 anos (até o ano de 1991), os rejeitos do beneficiamento e as escórias de fundição enriquecidas em metais potencialmente tóxicos.

Segundo Franchi (2004), no período de 1991 a 1995, o rejeito do beneficiamento foi disposto inicialmente na forma de polpa em dois tanques de decantação com capacidade individual de cerca de 80.000 m³, nas proximidades do terreno da empresa Plumbum, entre a margem esquerda da estrada que acessa a empresa a partir de Adrianópolis (PR) e a margem direita do rio Ribeira de Iguape (distanto 50 m do rio). Na mesma década, os resíduos derivados da fundição do minério “escórias”, foram dispostos na forma de pilha, diretamente sobre o solo, sem impermeabilização da base, do outro lado da estrada onde estavam dispostos os rejeitos do concentrado, em Adrianópolis (PR). Atualmente, essa escória foi transferida para o mesmo local dos rejeitos do concentrado, distando 50 m do antigo depósito. Sobre os rejeitos do concentrado e escórias, foi aplicada camada fina de solo (não compactado), insuficiente para cobrir tais resíduos, de tal forma que os mesmos permanecem visíveis e passíveis de lixiviação. Tanto o rejeito como a escória, também foram empregados na pavimentação das ruas, nas proximidades da empresa Plumbum.

Estudos realizados na escória de fundição e nos rejeitos de mineração dispostos na região do Vale do Ribeira indicaram que esses resíduos, conforme a norma brasileira ABNT-NBR 10.004/2004, são classificados como pertencentes à Classe I – Perigoso (FRANCHI, 2004; GUIMARÃES, 2007; SAMPAIO, 2011; JARDIM et al., 2012).

5.4 Transporte de Contaminantes

A disposição inadequada de resíduos pode resultar em uma série de impactos adversos, relacionados à saúde pública, contaminação e/ou poluição

do solo e das águas (superficiais e subterrâneas), assoreamento e ao fenômeno das inundações. Como já comentado, um dos principais problemas relacionados com a disposição inadequada de resíduos, é a contaminação.

A contaminação pode ser definida como sendo a introdução no meio ambiente de substâncias tóxicas, organismos patogênicos ou outros elementos, em concentrações consideradas perigosas para a saúde humana, sendo a contaminação um caso particular de poluição (CETESB, 1999). Os contaminantes são substâncias orgânicas ou inorgânicas dissolvidas em solventes como água e fluidos (SHARMA e LEWIS, 2004).

O conhecimento sobre os mecanismos de transportes de contaminantes em solos, segundo Boscov (2008), torna-se cada vez mais importante para o aprimoramento do projeto de disposição de resíduos, do diagnóstico de contaminação, do projeto de remediação de áreas contaminadas e da avaliação do monitoramento das obras realizadas. Os mecanismos de transporte (no compartimento solo) podem ser considerados como sendo a migração do contaminante entre uma ou mais camadas de solo (BOSCOV, 2008). Tal movimento além de variar de acordo com fatores referentes tanto ao composto (tipo e estado do contaminante) quanto ao solo (heterogeneidade deste compartimento), também sofre influência dos processos físicos, químicos e biológicos atuantes neste compartimento.

A migração e retenção dos contaminantes no solo são influenciadas pelas seguintes características: a) características do contaminante, b) características do solo onde esse está inserido e c) características das condições ambientais (JESUS, 2004). Ainda segundo essa autora, os fatores controladores de tais mecanismos (de transporte ou retenção) são: a) tipo de solo, b) mineralogia, c) capacidade de troca de cátions (CTC) e superfície específica (SE), d) espécies de cátions adsorvidos, e) velocidade de percolação, f) teor de matéria orgânica, g) concentração do contaminante, h) presença de outras substâncias na solução percolante, i) condições hidrogeológicas, temperatura e pH do meio e j) potencial de oxidação-redução.

Neste sentido, a condutividade hidráulica é um parâmetro extremamente importante no que se refere ao transporte de contaminantes, pois oferece a maior ou menor resistência do meio à percolação de água e, conseqüentemente, aos contaminantes dissolvidos.

Segundo Boscov (2008), os principais mecanismos envolvidos no transporte de um soluto (contaminante) em meio poroso (solo) são: a) advecção, b) dispersão mecânica, c) difusão, d) reações químicas entre o soluto e os sólidos e d) reações químicas do próprio soluto.

Segundo Leite (1997), os processos que permitem o deslocamento do fluxo são mecanismos de migração, regidos pela advecção e dispersão hidrodinâmica (compreendendo a dispersão mecânica e difusão molecular). Já os que retardam, são governados pela adsorção, precipitação e complexação, responsáveis pela interação solo/contaminante, chamados de mecanismos de atenuação. Muitas vezes esses processos atuam de forma simultânea, predominando ora um, ora outro, a depender das condições do meio.

Dos vários mecanismos envolvidos no fenômeno de transporte de contaminantes, a seguir, serão destacados os principais e mais frequentes: advecção, dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular), adsorção e precipitação.

5.4.1 Advecção

De acordo com Freeze e Cherry (1979), o processo de advecção é considerado como sendo o componente do movimento do soluto atribuído ao fluxo do solvente. Para Daniel (1995), Sharma e Lewis (1994), Fetter (1999) e Sharma e Reddy (2004), a advecção é o processo pelo qual o soluto é transportado por um fluxo d'água dentro de um meio poroso, em resposta a um gradiente hidráulico. Na advecção a frente de contaminação move-se a

uma velocidade igual à velocidade linear média do fluido percolante (água), mantendo-se constante a concentração da solução.

A Figura 6 ilustra o mecanismo de advecção, segundo Sharma e Lewis (1994), onde um contaminante de concentração C_0 é depositado no início de uma tubulação. Com o decorrer do tempo (t) o contaminante percorre uma distância ($d = vt$), sem alterar sua concentração (C_0).

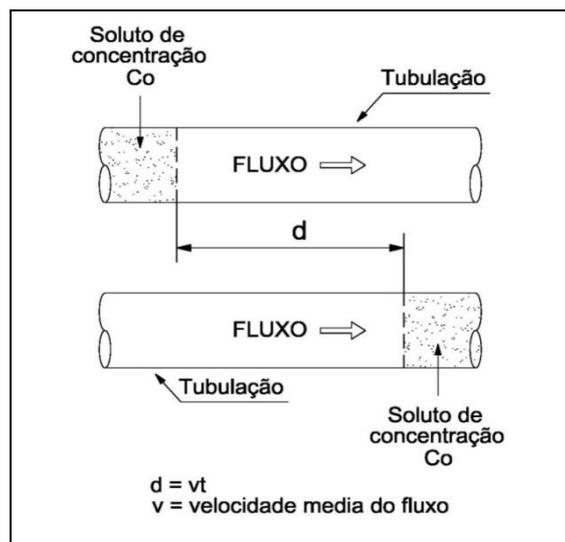


FIGURA 6: Modelo esquemático do mecanismo de advecção (adaptado de SHARMA e LEWIS, 1994).

5.4.2 Dispersão hidrodinâmica

Esse mecanismo, segundo Leite (2001), corresponde à tendência ao espalhamento do contaminante em velocidades e direções muitas vezes distintas ao sentido do movimento do fluido percolante (água).

Conforme Boscov (2008), denomina-se hidrodinâmica o espalhamento no nível macroscópico resultante tanto da dispersão mecânica como da difusão.

Na dispersão hidrodinâmica os íons e moléculas apresentam a tendência de se afastarem da trajetória principal, com velocidades distintas, gerando a diluição da solução. Desta forma, este mecanismo pode ser

considerado como sendo a somatória das componentes resultantes da diluição (dispersão mecânica e difusão molecular).

Dispersão mecânica

Bosco (2008), explica que a dispersão mecânica ou hidráulica é a mistura mecânica que ocorre durante a advecção, sendo esta causada pelo movimento do fluido. Este processo é responsável pelo espalhamento do contaminante no meio poroso.

Segundo Leite (2001), o contaminante se espalha, em decorrência de velocidades distintas existentes nos canais interpartículas e pelos caminhos tortuosos impostos à solução quando em percolação. Ainda conforme este autor, a diferença de velocidade é causada pelo atrito imposto ao fluido nas proximidades das partículas, sendo que este efeito diminui em função do aumento da distância da borda da partícula.

Em escala microscópica, de acordo com Daniel (1995), a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos, como exposto a seguir: a) Canais individuais: devido à rugosidade da superfície dos poros. As moléculas mais próximas dos grãos apresentaram maior atrito, desta forma, o movimento será mais lento; b) Tamanho dos poros ao longo da trajetória de fluxo: Essa irregularidade de dimensões faz com que a área superficial de contato entre o fluido e a superfície rugosa apresente variações, alterando a relação entre o volume de água percolante e a rugosidade, assim sendo, diferentes canais terão velocidades médias diferentes; c) Tortuosidade dos canais de fluxo: As interligações entre os poros podem formar canais mais ou menos tortuosos, portanto, mais ou menos extensos, respectivamente, fazendo com que algumas partículas apresentem movimentos mais rápidos que outras (Figura 7).

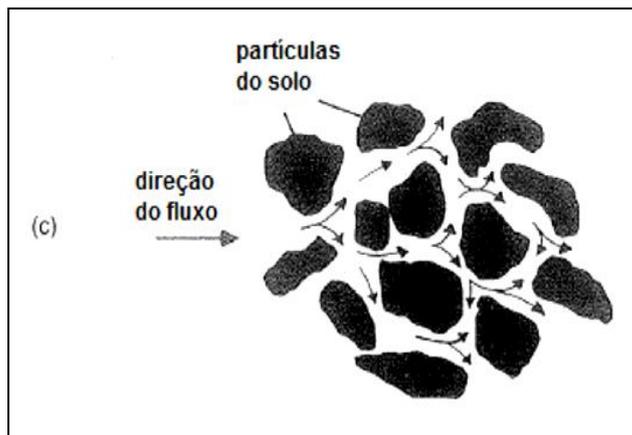


FIGURA 7: Dispersão microscópica do solo. Tortuosidade do caminho de fluxo: efeito da natureza tortuosa dos caminhos de fluxo. (adaptado de DANIEL, 1995).

A dispersão mecânica pode ser classificada em longitudinal e transversal, conforme a direção do fluxo. Na dispersão longitudinal o espalhamento do contaminante ocorre na direção do fluxo, já na dispersão transversal o espalhamento se dá em direções perpendiculares à direção do fluxo (SHARMA e REDDY, 2004).

Difusão

Segundo Sharma e Reddy (2004), na difusão os contaminantes se movem dos pontos de maior concentração para os pontos de menor concentração, visando o equilíbrio (Figura 8). Desta forma, a difusão depende de um gradiente de concentração, e não de um gradiente hidráulico.

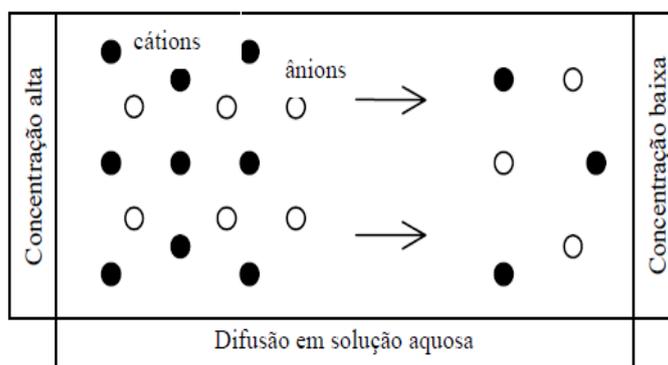


FIGURA 8: Ilustração esquemática da difusão, em água, de cátions e ânions. (ROWE, 1995).

A difusão ocorre mesmo na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução, sendo que a mesma cessa apenas quando os gradientes de concentração deixam de existir (DANIEL, 1995; SHARMA e REDDY, 2004 e BOSCOV, 2008).

De maneira geral, segundo Boscov (2008), tanto a dispersão mecânica como a difusão, são concorrentes; porém, a difusão ocorre também na ausência de fluxo. Como a difusão é muito lenta seu efeito relativo na dispersão é mais significativo para baixas velocidades de fluxo.

Em solos com baixa condutividade hidráulica e, conseqüentemente, velocidades de fluxo baixas, a difusão molecular pode se tornar o principal mecanismo de contaminação, excedendo até o efeito da advecção (COSTA, 2002).

5.4.3 Adsorção

A adsorção é definida, de acordo com Boscov (2008), como sendo um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada em uma interface entre fases. Ainda conforme essa autora, quando substâncias contidas em um líquido se acumulam em uma interface sólido-líquido, a substância que está sendo removida da fase líquida é classificada como adsorvato, sendo que a fase sólida na qual ocorre a acumulação é considerada como adsorvente.

Salomons (1995) e Yong (2001) explicam que a adsorção ocorre no solo quando partículas fornecem superfícies disponíveis para que aconteçam reações com o soluto (contaminante). Boscov (2008) comenta que este fato ocorre pela existência de forças (físicas ou químicas), que atraem o adsorvato à superfície do sólido. As forças físicas implicam na adsorção física, que ocorre em decorrência de forças eletrostáticas, ou seja, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, atração e repulsão eletrostática segundo a Lei de Coulomb e interações dipolo-dipolo. A adsorção química é

uma ligação química, normalmente covalente, entre átomos superficiais e a molécula.

A adsorção iônica é a forma mais expressiva deste fenômeno. Nada mais é do que a adsorção de íons à superfície dos argilominerais. Alguns fatores influenciam diretamente a troca iônica. BOSCOV (2008) cita os seguintes fatores determinantes, em ordem de importância:

- Valência: a troca ocorre com maior facilidade quanto maior a valência do íon;
- Raio iônico do íon hidratado: quanto menor a dimensão espacial do íon, mais facilmente este será adsorvido e mais dificilmente será dessorvido. Este fator cria uma ordem de adsorção preferencial para alguns cátions, a saber, em ordem decrescente: cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+); cátion divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}); os íons de hidrogênio são exceção;
- Concentração: elevadas concentrações de íons facilitam a adsorção;
- Tipo de argilomineral: alguns argilominerais, como illita, caulinita e clorita, são capazes de adsorver apenas a sua superfície externa, enquanto outros, como esmectita e vermiculita, adsorvem também entre suas camadas.

Dyminski (2006), explica que as substâncias em solução se aderem às partículas por forças de atração elétrica, devido a substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais ou quebra de ligações moleculares. Tal fato ocorre principalmente na fração mais fina dos solos (argila), pois estas partículas possuem grande superfície específica e capacidade de atração de íons.

O fenômeno da adsorção está ligado à superfície específica das partículas. Dessa forma, quanto menor a partícula de solo, maior será sua capacidade de adsorção e, por conseguinte, maior será sua capacidade de retenção dos contaminantes.

A desadsorção ou dessorção, segundo Boscov (2008), corresponde à liberação das espécies químicas que estavam adsorvidas.

Isotermas de adsorção

Segundo Yong (2001), a capacidade de adsorção do solo (em relação ao contaminante), pode ser determinada em laboratório a partir do ensaio de equilíbrio em lote (batch test). Esse ensaio, conforme Yong et al. (1992), consiste na suspensão e agitação do solo em soluções contendo o contaminante (em concentrações variadas), em temperatura específica, até atingir o equilíbrio químico (quando não ocorre mais retenção pelo material sorvente). Após esse procedimento, as fases são separadas, sendo que a fase líquida é submetida à análise química para determinação da concentração final da solução em equilíbrio. A determinação da quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa de solo é dada pela Equação 1:

$$S = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

S = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido

C₀ = concentração inicial da solução

C_e = concentração final da solução em equilíbrio

V = volume de solução utilizada no ensaio

M = massa de sólidos (solo)

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote, segundo Sharma e Reddy (2004), dependem do tempo de equilíbrio e da razão entre solo/solução empregados no ensaio, assim sendo, deve-se avaliar esses parâmetros antes do início do ensaio.

Segundo Boscov (2008), a expressão matemática que descreve a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa de adsorvente sólido (S) em função da concentração de contaminante remanescente na solução (C_e) em equilíbrio, a uma dada temperatura, é denominado isoterma de adsorção. Ainda segundo essa autora, a isoterma indica a variação da

adsorção com a concentração de adsorvato na solução à temperatura constante.

Segundo Pierangeli et al. (2007), o comportamento de metais potencialmente tóxicos nos solos tem sido avaliado a partir de isotermas de adsorção, podendo ser modelado por meio de equações matemáticas (Langmuir, Freundlich, entre outras).

Sharma e Reddy (2004) explicam que existem três diferentes tipos de isotermas: a) Isoterma linear; b) Isoterma de Freundlich e c) Isotermas de Langmuir (Figura 9). Segundo Boscov (2008), essas três isotermas são as mais utilizadas para solos.

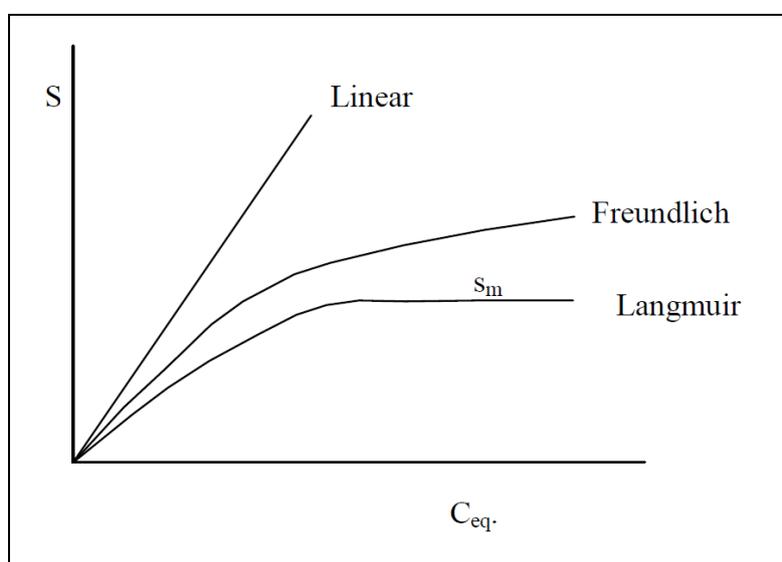


FIGURA 9: Modelos de equilíbrio isotérmico de adsorção (Linear, Freundlich e Langmuir). (MUSSO, 2008).

O modelo mais simples de adsorção, segundo Sharma e Reddy (2004) e Boscov (2008), é a isoterma linear, representada pela Equação 2. O modelo linear prevê a adsorção do contaminante em concentrações crescentes, como o solo apresenta capacidade limitada de adsorção, muitas vezes o emprego desta isoterma torna-se inadequado. De maneira geral, a isoterma linear é empregada para baixas concentrações (FAGUNDES, 2010).

$$S = K_d C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

S = massa de soluto adsorvido por unidade massa de adsorvente

K_d = coeficiente de distribuição, expresso pelo coeficiente angular da reta

C_e = concentração final da solução em equilíbrio

A equação de Freundlich é uma equação empírica muito utilizada para descrever o comportamento adsorptivo em sistemas aquosos, sendo que a mesma descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Esta equação, segundo Sharma e Reedy (2004) é muito empregada para concentrações mais elevadas. Segundo Rowe et al. (1995), a isoterma de Freundlich é dada pela Equação 3.

$$S = K_f C_e^N \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

S = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido

K_f = constante de partição de Freundlich

N = coeficiente exponencial de Freundlich (especifica o tipo de sorção, $N > 1$ sorção favorável, $N < 1$, a sorção desfavorável, e $N = 1$, sorção iguala o modelo linear).

C_e = concentração final da solução em equilíbrio

Segundo Leite (2001), no modelo de Freundlich os parâmetros N e K_f poderão ser obtidos através de diagramas $S(C_e)$ com escalas logarítmicas, onde N é o coeficiente angular da reta obtida e $\log K_f$ é o seu intercepto no eixo das ordenadas, conforme Equação 4.

$$\log S = \log K_f + N \log C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

O fenômeno de adsorção, também, pode ser expresso pela Equação 5, de Langmuir.

$$S = \frac{Sm \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

Sm = Quantidade máxima de soluto adsorvido pelo solo

b = constante de adsorção relacionada à energia de ligação

C_e = concentração final da solução em equilíbrio

Os parâmetros Sm e b podem ser obtidos a partir da linearização: Langmuir I (Equação 6) e Langmuir II (Equação 7).

$$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{Sm \cdot b} + \frac{C_e}{Sm} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{b \cdot Sm \cdot C_e} + \frac{1}{Sm} \quad (\text{Eq. 7})$$

Conforme Fagundes (2010), nos procedimentos de Langmuir I, os parâmetros ($1/Sm$ e $1/Sm \cdot b$) correspondem ao coeficiente angular da reta e ao intercepto da reta no eixo das ordenadas de um diagrama (C_e/S) x (C_e) , respectivamente. No procedimento de Langmuir II, os parâmetros ($1/b \cdot Sm$ e $1/Sm$) representam o coeficiente angular da reta e o intercepto da reta no eixo das ordenadas de um diagrama $(1/S)$ x $(1/C_e)$, respectivamente.

5.4.4 Precipitação

De acordo com Sharma e Reddy (2004), a precipitação envolve reações químicas de transferência de elementos da fase líquida para fase sólida, sendo descrita por uma constante de equilíbrio (K). Para Yong et al. (1992), a precipitação ocorre quando há interação do contaminante com elementos

presentes na solução, ou mesmo na interface solo/solução, formando substância insolúvel.

O pH do solo e da fase líquida, o Eh e a concentração dos contaminantes são os principais fatores controladores da precipitação. No solo a precipitação pode ocorrer tanto na superfície dos sólidos como nos poros.

5.4.5 Coeficiente de retardamento

Em decorrência das interações químicas e físicas entre a fase líquida e as partículas do solo (argilominerais, óxidos e hidróxidos e matéria orgânica), as velocidades de percolação (v) e de transporte de soluto (v_c) diferem-se entre si. Desta forma, a relação entre estas duas grandezas define o fator de retardamento, sendo este uma característica própria de um determinado solo em relação a um determinado contaminante, incluindo processos de adsorção e precipitação.

O fator de retardamento pode variar de acordo com alguns fatores como a atividade do solo, a concentração inicial do contaminante na solução, a concentração de outras substâncias presentes na solução, o pH de solução, a temperatura, a velocidade de percolação, entre outros.

O fator de retardamento é definido como sendo a razão entre a velocidade real de percolação (v) e a velocidade de transporte do contaminante (v_c), conforme Equação 8.

$$R_d = \frac{v}{v_c} \quad (\text{Eq. 8})$$

Segundo Fagundes (2010), quando R_d é igual a um (1), o contaminante pode ser classificado como não reativo, pois a velocidade de transporte do contaminante é a mesma do fluxo advectivo. Por outro lado, quando R_d é maior que um (1), indica contaminantes com capacidade de interagir

química ou fisicamente com as partículas sólidas do solo, retardando a sua velocidade de migração.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, foi realizada uma campanha de campo, em maio de 2011, visando identificar afloramentos de materiais argilosos na região do Vale do Ribeira. Desta forma, foram identificados três pontos de coleta (constituídos por solos argilosos transportados), localizados no Médio Vale do Ribeira, entre os municípios de Eldorado Paulista e Sete Barras (Figura 10).

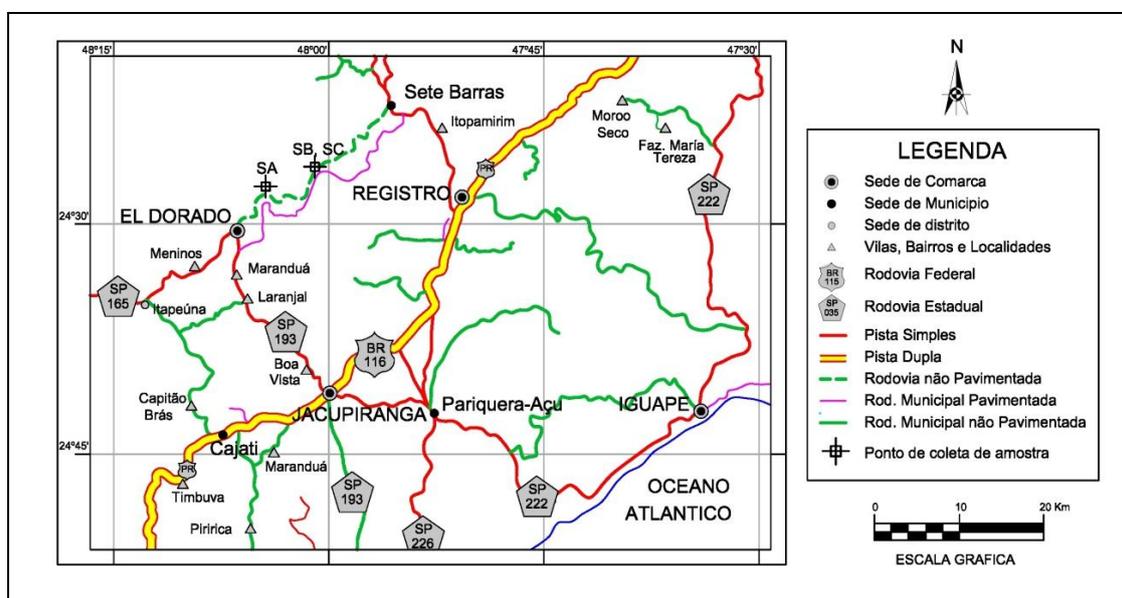


FIGURA 10: Localização dos pontos de amostragem, Vale do Ribeira (modificado de DER, 2012)

Os pontos de amostragem receberam a sigla S (de solo) e as letras do alfabeto (A, B e C), indicando a sequência dos locais de coleta. A Tabela 2 exhibe a identificação, a distância dos pontos e as coordenadas.

Após o reconhecimento da área, foram realizadas mais duas campanhas de campo na região do Vale do Ribeira, em outubro de 2011 e maio de 2012, visando à amostragem de solos argilosos. Nestas campanhas foram coletadas amostras deformadas e indeformadas.

TABELA 2: Identificação, distância e coordenadas dos pontos de coleta.

IDENTIFICAÇÃO	DISTÂNCIA DOS PONTOS	COORDENADAS
SA	Ponto localizado a 3 Km do trevo entre Jacupiranga e Eldorado Paulista (inicio da estrada que liga Eldorado Paulista com Sete Barras).	24°31'21"S 48°04'33"W
SB	Ponto localizado a 6 Km do trevo entre Jacupiranga e Eldorado Paulista (inicio da estrada que liga Eldorado Paulista com Sete Barras).	24°32'20"S 48°02'31"W
SC	Ponto localizado a 50 m do ponto b (SB)	24°32'20"S 48°02'31"W

As amostras deformadas foram coletadas a partir do emprego de uma pá (Figura 11), sendo que antes da coleta foi realizada limpeza no local, removendo a vegetação superficial. Foram coletados de 12 a 15 kg de solo por ponto de coleta (em cada campanha), sendo que os mesmos foram acondicionados em sacos plásticos devidamente identificados.



FIGURA 11: Coleta de solo deformado, ponto de amostragem SA.
Sígolo, J. B.; Rodrigues, V. G. S.

Os solos indeformados foram amostrados de duas maneiras distintas: uma usando coluna de PVC (de 4") (Figura 12) e outra utilizando caixa metálica (Figura 13). As coletas seguiram os procedimentos descritos em Nogueira (1998).



FIGURA 12: Coleta a partir do emprego de tubo PVC (de 4”), ponto de amostragem SC. Rodriguez, J. R.; Sígolo, J. B.; Rodrigues, V. G. S.



FIGURA 13: Coleta de solo indeformado (bloco coletado com caixa metálica 30 x 30 cm), ponto de amostragem SA. O bloco da esquerda recebeu camada de parafina. Silva, B. C. M.; Sígolo, J. B.; Rodrigues, V. G. S.

Para preservação das amostras indeformadas, as mesmas receberam os seguintes tratamentos durante a coleta, conforme o tipo de amostragem: a) As colunas de PVC (de 4”) foram identificadas e foram envolvidas com papel filme, sendo armazenadas em caixas de madeira protegidas por serragem; b) Os blocos cúbicos coletados com caixa metálica (de 30 x 30 cm) receberam camadas de parafina (Figura 13), sendo envolvidos com tecidos porosos e etiquetados com os dados do ponto de coleta. Após serem envolvidos com tecidos porosos os blocos receberam outras camadas de parafina. Esses blocos foram armazenados em caixas de madeira protegidas por serragem.

No laboratório, as amostras indeformadas foram armazenadas em câmara úmida até a realização dos ensaios.

Após coleta, as amostras deformadas foram submetidas à secagem à sombra por aproximadamente duas semanas (até obterem peso constante), sendo depois destorroadas e homogeneizadas.

As amostras deformadas pré-tratadas foram submetidas às seguintes análises: a) Massa específica dos sólidos e Granulometria conjunta, b) Limites de consistência (LP e LL), c) Ensaio de compactação, d) Difratomia de raios X (DRX); e) Fluorescência de raios X (FRX), f) Adsorção de Azul de Metileno (CTC, SE, Vb e Acb), g) Análise térmica simultânea (ATD e ATG), h) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS), i) Potencial hidrogeniônico e ΔpH , j) Potencial de oxido-redução (Eh), k) Condutividade elétrica (CE), l) Matéria orgânica (MO), m) Análise química total (AA) e n) Ensaio de adsorção de Pb no solo.

Nas amostras indeformadas foram realizados ensaios de condutividade hidráulica.

6.1 Massa Específica dos Sólidos e Análise Granulométrica Conjunta

Os ensaios para determinação da massa específica foram realizados segundo a norma ABNT-MB28 (NBR 6508).

Os ensaios de granulometria conjunta foram realizados segundo a norma da ABNT-MB 32 (NBR 7181). Este ensaio compreende duas etapas: a) peneiramento (material granular) e b) sedimentação (partículas finas).

Na etapa de peneiramento foram utilizadas peneiras padronizadas pela ABNT-EB22 (NBR 5734/80).

No ensaio referente à sedimentação foi empregada solução defloculante (hexametáfosfato de sódio). Esse ensaio foi realizado conforme procedimento descrito em Nogueira (1998).

Os ensaios de massa específica dos sólidos e os granulométricos foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de

Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP).

6.2 Limites de Consistência

Segundo Nogueira (1998), os limites de consistência são utilizados para separarem os estados de consistência do solo fino ou da fração fina de um solo mais grosso, através de um teor de umidade limite entre dois estados. Os limites empregados são: Liquidez (LL), Plasticidade (LP) e Contração (LC).

Nesta pesquisa foram realizados apenas os ensaios de LL e LP. O LL foi realizado segundo a norma ABNT-MB30 (NBR6459) e o LP segundo a norma ABNT-MB31 (NBR7180). Para determinação do LL foi utilizado o aparelho de Casagrande.

Com os resultados obtidos nos ensaios de LL e LP foi possível determinar o índice de plasticidade de cada amostra (IP), para tanto foi empregado método descrito em Nogueira (1998).

As determinações dos limites de consistência foram realizadas no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

6.3 Ensaio de Compactação

Este ensaio foi realizado segundo a norma ABNT-MB33 (NBR7182) no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP, conjuntamente com Silva, B. C. M.

O ensaio foi realizado com o equipamento Compactador Automático de Solos 24-9090, série 9095, o mesmo que foi projetado para compactação automática de amostras para o ensaio Proctor Normal (o desenho deste equipamento satisfaz a versão britânica da norma ASTM, tanto em peso do soquete, quanto em altura de queda do mesmo). O procedimento de ensaio com este equipamento segue os mesmos passos que os estipulados na norma ABNT-MB33 (NBR7182), eliminando só o penoso método de compactação manual, desta forma a energia de compactação adotada foi a mesma do ensaio Proctor Normal (583 kJ/m³).

Foi necessário repetir o ensaio de compactação para o solo SB, devido aos resultados não terem sido adequados. Este ensaio foi repetido duas vezes, sendo que em tais repetições foi preciso trabalhar com reuso do solo. Nos ensaios com reuso de solo, primeiramente o material que foi utilizado no primeiro ensaio (que foi considerado inadequado) ficou secando a sombra até atingir peso constante (uma semana aproximadamente), posteriormente com essa amostra foram realizados os ensaios anteriormente descritos.

6.4 Difratomia de Raios X

Para diferenciar os parâmetros de estrutura cristalina dos argilominerais analisados, foi utilizado o método de difratometria de raios X. Neste método é possível determinar o espaçamento basal, ou seja, a distância entre as bases das unidades cristalinas. As estruturas cristalinas são caracterizadas por um sistemático e periódico arranjo entre os átomos (ou íons) em uma ordem de terceira dimensão.

A partir desse princípio, a difratometria de raios X possibilita a análise de cada sistema de “organização” dos argilominerais, permitindo classificar os mesmos. Neste caso, é possível identificar os grupos 1:1 (caulinitas) e 2:1 (Esmectitas), nas diferentes amostras de solos.

Esta análise foi realizada em Difratorômetro de Raios X Rigaku Ultima IV, modelo Ultima IV, no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) no Laboratório de Cristalografia da USP. Para a realização desse ensaio foram preparadas lâminas com diferentes frações do solo (solos passantes nas peneiras 400 # e 200 #).

Desta forma, para preparação das lâminas, primeiro o solo foi peneirado (peneira de 400 #), sendo que cerca de 0,60 g desse material foi colocado em béquer com 500 mL de água destilada e 100 mL de solução de hexametáfosfato de sódio. Essa mistura foi agitada por 5 minutos em agitador mecânico, e depois permaneceu em repouso por 12 h. Passadas as 12 h, este material foi agitado por 15 minutos, sendo que depois desse processo o mesmo ficou em repouso por 3 minutos.

O material preparado foi depositado em béquer pequeno, sendo que no fundo de cada béquer foram colocadas lâminas. As amostras ficaram em repouso por 24 horas, passado esse período a água do béquer foi retirada e as lâminas permaneceram por 3 ou 4 dias no recipiente até secagem completa.

Foram preparadas 3 lâminas para cada um dos solos analisados. Destas três lâminas, a primeira ficou secando ao ar em temperatura ambiente, a segunda foi aquecida na mufla à 550° C por 1 hora e a terceira foi tratada (hidratada) com etileno-glicol.

Também foram confeccionadas lâminas com o solo passante na peneira 200 #, seguindo o mesmo procedimento que foi adotado para os solos passantes na peneira 400 #.

O preparo das lâminas foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Os resultados obtidos nos ensaios de DRX foram tratados no *software* Origin 6.0.

6.5 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é empregada na determinação dos elementos presentes na amostra investigada. O preparo das amostras seguiu o mesmo protocolo empregado por Guimarães (2007), que consiste em: moer as amostras de solo (passante na peneira 400 #) e preparar o pó em pastilhas prensadas. As pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo Axios Advantage da Panalytical. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da POLI-USP.

6.6 Adsorção de Azul de Metileno

De acordo com Lan (1977) apud Pejon (1992), o azul de metileno é um corante catiônico, que em solução aquosa dissocia-se em ânions de cloreto e cátions de azul de metileno.

O método de adsorção de azul de metileno permite determinar a capacidade de troca catiônica (CTC), a superfície específica (SE) e o índice de atividade da fração argilosa (Acb). Para a determinação do CTC, SE e Acb dos solos aqui analisados foram empregados os procedimentos descritos por Pejon (1992).

Para este ensaio utilizou-se aproximadamente 0,50 g de cada solo previamente peneirado (peneira 200 #), solução de azul de metileno em concentração de 1,50 g/l (quantidade necessária) e papel de filtro Whatman 42. Primeiramente, colocou-se o solo peneirado em um béquer pequeno e adicionou-se 5 mL de água destilada, essa mistura foi agitada por 5 minutos em agitador magnético. Após agitação foi adicionado 1 mL de solução de azul de metileno, sendo novamente agitado por mais 30 segundos. Em seguida com um bastão de vidro foi retirada uma gota da suspensão, sendo esta

colocada sobre o papel filtro. Para determinar o CTC, SE e Acb foi necessário seguir os passos listados abaixo:

- a) Primeiramente, deve-se analisar a gota no papel filtro, conforme ilustrado na Figura 14.
- b) Caso o teste seja negativo, adicionar mais 1 mL de azul de metileno, agitando por mais 30 segundos, a seguir repetir o teste no papel de filtro. Repetir este procedimento até que o teste seja positivo (Figura 14).
- c) Caso o teste seja positivo, a solução deverá ser agitada por mais três minutos, a seguir realiza-se novamente o teste no papel de filtro. Se for positivo o ensaio esta encerrado. Caso negativo, adiciona-se mais 1 mL de azul de metileno e prossegue-se o ensaio até que o mesmo apresente resultado positivo (Figura 14).

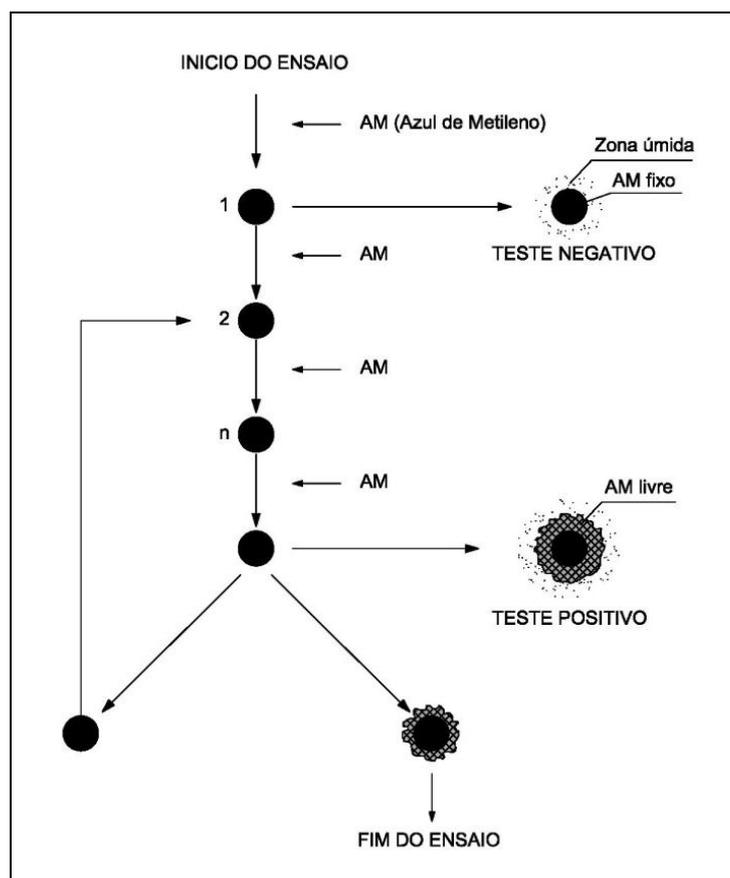


FIGURA 14: Fluxograma do ensaio de adsorção de azul de metileno pelo método do papel de filtro (adaptado de MUSSO, 2008).

Para determinação dos parâmetros (CTC, SE, Vb e Acb), os resultados obtidos no teste positivo foram lançados nas equações descritas abaixo (Equações 9, 10, 11 e 12).

$$CTC = \frac{V * C * 100}{M} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$SE = \frac{3.67 * V}{M} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$Vb = \frac{1.5 * V * 100}{m * 1000} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$Acb = \frac{Vb}{\%Arg} * 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde:

- CTC = capacidade de troca catiônica (meq/100g ou cmol+/kg)
- V = volume da solução de azul gasto (mL)
- C = concentração da solução (N)
- M = massa de solo seco (g)
- SE = superfície específica do material (m²/g)
- Vb = valor de azul de metileno
- Acb = atividade da fração argila
- %Arg = porcentagem de argila

6.7 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Gravimétrica (ATG)

As análises térmicas são definidas como sendo uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. As propriedades físicas dos materiais incluem massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras. Dependendo das propriedades a serem medidas, as principais técnicas de análise térmica são: Análise térmica diferencial (ATD)

e Análise térmica gravimétrica (ATG). A partir desses dois ensaios é possível determinar os argilominerais presentes na amostra de solo.

Os ensaios de ATD e ATG foram realizados no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

Para o ensaio de ATD utilizou-se aproximadamente 1 g de amostra de solo. Este material foi macerado e peneirado (peneira 200 #). Em seguida, secou-se o material peneirado em estufa a 60°C por 24 horas. Após a secagem da amostra, o material foi transferido para o alto forno (BP Engenharia), sendo o compartimento de níquel preenchido (que contem o sensor) com a amostra de solo e os outros dois compartimentos preenchidos com alumina calcinada. Em seguida, o equipamento foi programado, dando início a análise. O aquecimento foi de 0 a 1000°C, com velocidade de 12,5°C por minuto, sendo que o programa registrou variações de temperatura no solo analisado.

Para o ensaio de ATG utilizou-se aproximadamente 7 g de amostra de solo. Este material foi macerado e peneirado (peneira 200 #). Em seguida, o material peneirado foi transferido para um cadinho e foi colocado no alto forno (BP Engenharia), por aproximadamente 1 hora e 30 minutos, tempo no qual o aquecimento foi de 0 até 1000°C, sendo registradas todas as perdas de massa que ocorreram com o solo durante esse tempo.

A interpretação dos resultados seguiu o recomendado por Mackenzie (1957).

6.8 Potencial Hidrogeniônico (pH) e Δ pH

Para a determinação do pH, tanto em água como em cloreto de potássio (1N), foi empregada a metodologia seguida por Leite (2001), que consiste em: usar uma proporção de 1:2,5 de solo/solução e agitar em um dispersor rotativo por 30 minutos. A diferença entre o pH KCl e o pH H₂O definirá a variação do potencial hidrogeniônico (Δ pH). O sinal e a magnitude do Δ pH

correspondem aos das cargas existentes na superfície das partículas. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

O pH foi obtido com pHmetro Digimed DH 21 e eletrodo de vidro Digimed.

6.9 Potencial de Oxido-Redução (Eh)

O potencial de oxido-redução (Eh) de um solo depende da sua capacidade de reduzir ou oxidar, ou seja, depende da capacidade de ceder elétrons e ficar com carga positiva ou ganhar elétrons e ficar com carga negativa.

Neste ensaio foi empregada a mesma solução com água que foi utilizada nos ensaios de pH. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC - USP.

O Eh foi obtido a partir de um eletrodo de anel de platina conectado em um pHmetro Micronal B374, sendo o eletrodo de referência combinado Ag/ClAg.

6.10 Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica (CE) fornece uma estimativa da concentração de sais solúveis presente no extrato aquoso do solo. Neste ensaio foi empregada a mesma solução com água que foi utilizada nos ensaios de pH e Eh. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Geotecnia da EESC -USP.

A condutividade foi obtida com condutivímetro Analyser 650 e célula condutimétrica Analyser 7A04.

6.11 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energy Dispersive Spectroscopy (MEV/EDS)

O método da microscopia eletrônica de varredura tem por finalidade estudar a morfologia dos grãos e possibilitar a determinação de todos os constituintes das amostras de solo por uma análise química qualitativa (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS). A partir desta técnica é possível determinar os minerais neoformados (secundários) no solo analisado.

A determinação dos elementos, segundo Sawhney (1986), é dada pelo fato de que o comprimento de onda da radiação é singular e característico de cada constituinte, enquanto a intensidade da radiação depende de sua concentração, dessa forma, análises qualitativas requerem apenas a identificação das radiações emitidas, enquanto análises quantitativas envolvem comparações de cada intensidade na amostra com padrões de composições conhecidos.

As fotomicrografias (MEV) foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQ/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV. Os solos foram macerados e peneirados (peneira 200 #). Estas amostras foram preparadas em pastilhas prensadas e foram recobertas com 10 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein).

A análise com EDS (Energy Dispersive ESpectrometry) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de Si-Li Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Windows), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV e distância focal de 25 mm.

6.12 Análise Química Total

Primeiramente, foi separada a fração menor que 2,00 mm dos solos. Essa fração sofreu digestão total e foi posteriormente analisada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Sequência Rápida Varian modelo 240FS, conforme método 3111B do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. As amostras de solo foram digeridas conforme método 3030F do Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, sendo que tal digestão foi realizada com HNO_3 e HCl 50% (relação 3:1). Os extratos resultantes do ensaio de adsorção foram analisados no mesmo equipamento seguindo a mesma norma. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento e Hidráulica do Departamento de Hidráulica da EESC – USP.

6.13 Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica foi realizada conforme procedimentos descritos em Eusterhues et al. (2005). Para tanto, foram empregadas 2 g de solo e 20 mL de H_2O_2 30% (v/v), em duplicata, sob aquecimento de 40 a 60° C, até ocorrer digestão total da matéria orgânica (cessar o borbulhamento). Este procedimento foi repetido mais de uma vez e em seguida a amostra foi lavada com água deionizada e seca à 60° C em estufa. O peso da amostra foi determinado antes e depois do ensaio, sendo que a diferença obtida refere-se ao teor de matéria orgânica presente na amostra.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC – USP.

6.14 Ensaio de Adsorção de Pb no Solo

A adsorção de Pb no solo foi avaliada através do ensaio de batelada (também conhecido como batch test ou equilíbrio em lote). O método consiste basicamente na suspensão e agitação do solo em soluções contaminantes com proporções variadas, até que o equilíbrio físico-químico se estabeleça. As vantagens desse tipo de ensaio consistem na simplicidade do equipamento utilizado, na facilidade de execução do ensaio e na rapidez de obtenção de dados (YONG et. al., 1992).

Para esse ensaio foi usada mesma metodologia aplicada por Roy et al. (1992) e por Zuquette et al. (2008). A solução empregada neste ensaio foi PbCl_2 , em concentrações variando de 50 a 150 mg kg^{-1} (concentrações empregadas: 50, 100 e 150 mg kg^{-1}). O cátion referente a este cloreto é um contaminante importante e frequente nos resíduos de mineração da região do Vale do Ribeira.

A razão massa de solo por volume de solução que foi empregada neste ensaio foi de 1:5 (20 g de solo e 100 mL de solução), sendo o tempo de equilíbrio de 48 horas. Apesar da norma técnica recomendar 24 horas de agitação, optou-se por manter a amostra agitando por 48 horas, visando aumentar o contato das partículas e verificar com maior confiança a capacidade de adsorção do solo.

Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada solo e para cada concentração, além de serem empregadas amostras de branco (solo e água destilada) para efeito de comparação. Tais ensaios foram realizados com pH inferior a 6 e temperatura de aproximadamente 27° C, conforme procedimentos adotados por Zuquette et al. (2008).

Imediatamente após o início do ensaio e ao fim de cada etapa foram realizadas medidas de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica.

As concentrações finais de íons (concentrações de equilíbrio) foram obtidas por espectrofotômetro de absorção atômica de sequência rápida,

anteriormente descrita. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Geotecnia Ambiental da EESC-USP e as análises químicas foram analisadas no Laboratório de Saneamento do Departamento de Hidráulica da EESC - USP.

6.15 Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica foi determinada conforme procedimentos descritos na norma ABNT-NBR 13292. Este ensaio foi realizado com as amostras indeformadas coletadas em tubo de PVC, no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geotecnia da EESC-USP, conjuntamente com Silva, B. C. M. O valor obtido neste ensaio foi aproximado, pois os corpos de prova durante o ensaio apresentaram caminho preferencial.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização dos Solos

Os solos argilosos transportados coletados na região do Vale do Ribeira apresentaram predomínio das frações argila e silte (Figura 15). Para os três tipos de solo (SA, SB e SC), o teor de areia foi inferior a 15 %, como observado na Figura 15 e na Tabela 3.

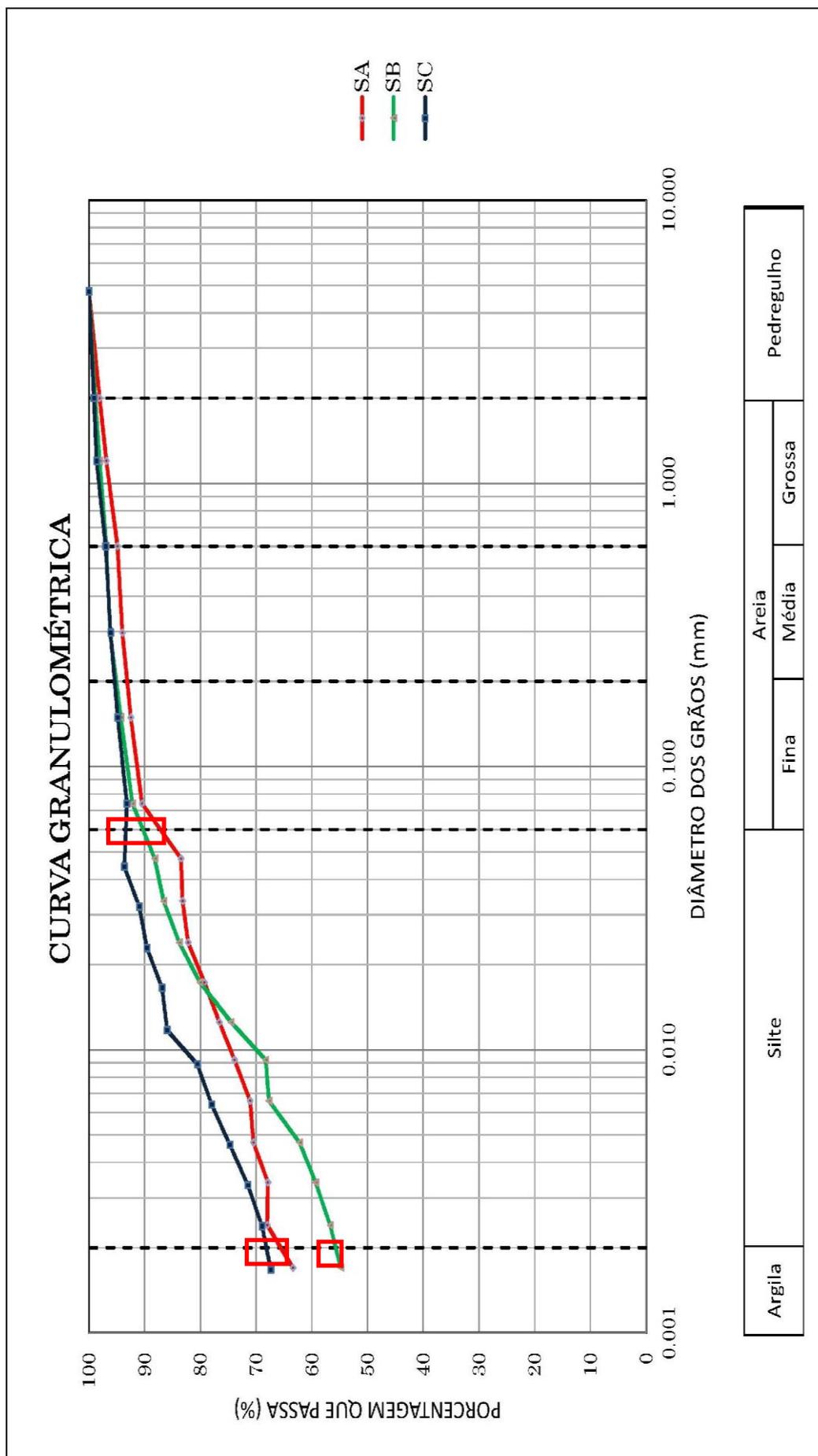


FIGURA 15: Curvas granulométricas dos solos SA, SB e SC.

TABELA 3: Frações granulométricas dos solos SA, SB e SC.

Tipo	SA	SB	SC
Areia (%)	10,0	14,0	7,0
Silte (%)	26,6	31,2	25,6
Argila (%)	63,4	54,8	67,4

De acordo com os dados apresentados na Figura 15 e na Tabela 3, nota-se que dos três solos analisados, o solo SC exibe maior teor de argila (67,4 %) e menor teor de areia (7,0 %), por outro lado, o solo SB apresenta menor teor de argila (54,8 %) e maior teor de areia (14,0 %).

A granulometria é uma propriedade de grande importância na escolha do solo para ser empregado como barreira selante. De acordo com Rowe et al. (1995), o solo deve conter no mínimo 15 a 20% da fração argila. Já conforme Qian et al. (2002) a fração argila (0,002 mm) presente no solo deve ser maior ou igual a 25 % e o teor de finos (passantes na peneira 200 #) deve ser igual ou maior que 50 %. Desta forma, segundo os autores acima mencionados, os três solos, quanto a esta propriedade, satisfazem as condições necessárias para serem empregados na construção de barreiras selantes.

Os resultados granulométricos, também foram plotados no diagrama triangular de Feret (Figura 16). Na Figura 16, nota-se que os três solos estão agrupados no campo da argila, sendo que o solo SB está um pouco mais distanciado dos solos SA e SC.

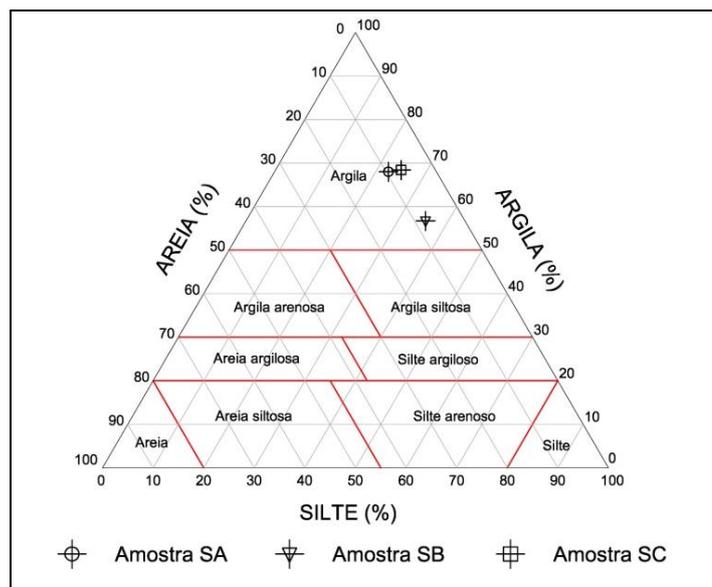


FIGURA 16: Diagrama triangular de FERET - classificação dos solos SA, SB e SC.

Outra propriedade física do solo que auxilia na escolha do emprego deste material como barreira selante, é o limite de consistência, que engloba os ensaios de limite de liquidez (LL) e de plasticidade (LP). A Tabela 4 mostra os valores de limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade e índice de atividade de Skempton obtidos para os três solos (SA, SB e SC).

TABELA 4: Limite de plasticidade, limite de liquidez, índice de plasticidade e índice de atividade de Skempton dos solos SA, SB e SC.

Amostra	LP (%)	LL (%)	*IP (%)	**As
SA	53,06	83,0	29,94	0,47
SB	48,45	82,0	33,55	0,61
SC	50,48	84,0	33,52	0,50

$$*IP = LL - LP$$

$$**As = Ip (\%) / (\% < 2 \mu m)$$

As < 0,75 (pouco ativo); As de 0,75 a 1,25 (normal) e As > 1,25 (muito ativo)

De maneira geral, os três solos apresentaram valores de LP, LL e IP semelhantes (Tabela 4). Os valores de IP obtidos para os três solos variaram de 29,94 % a 33,55 %. De acordo com Rowe et al. (1992) e Daniel (1995), para que as barreiras argilosas apresentem um bom desempenho técnico, é

necessário que o IP destes solos esteja acima de 7 %, assim sendo, os três solos analisados satisfazem esta condição. Vale ressaltar que os limites de IP apresentados nos trabalhos acima citados foram estabelecidos para solos de clima temperado, desta forma, estes valores devem ser empregados com certo cuidado para os solos de clima tropical (eles devem ser usados como indicativos, pois os solos tropicais apresentam certas peculiaridades).

Ainda de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, os limites de liquidez dos três solos foram maiores que os limites de plasticidade. Segundo Mitchell (1993), tais resultados são esperados quando o solo é constituído por argilominerais, onde para qualquer mineral argiloso o limite de liquidez é maior que o de limite de plasticidade. A Tabela 5 correlaciona os minerais argilosos com os limites de liquidez e com os limites de plasticidade, conforme Mitchell (1993).

TABELA 5: Limite de liquidez e limite de plasticidade para diferentes minerais argilosos.

Minerais	LL (%)	LP (%)
Montmotilonita	100-900	50-100
Ilita	60-120	35-60
Caulinita	30-110	25-40
Clorita	44-47	36-40

Adaptado de Mitchell (1993).

Os solos analisados apresentaram limite de liquidez (Tabela 4) nos intervalos correspondentes a ilita e a caulinita (Tabela 5), já o limite de plasticidade (Tabela 4) dos três solos concentra-se na faixa da ilita (Tabela 5).

Outro parâmetro analisado foi o índice de atividade de Skempton (Tabela 4). Tal índice indica a influência das propriedades mineralógicas e química-coloidal da fração argila nas características geotécnicas dos solos argilosos. Os três solos apresentam índice de atividade abaixo de 0,75, indicando que os mesmos são inativos. A elevada atividade da argila refere-se: a reatividade (química), contração e a expansão (MITCHELL, 1993).

A partir do índice de atividade (A_s), pode-se inferir os argilominerais presentes no solo, conforme apresentado na Tabela 6.

TABELA 6: Índice de atividade (A_s) para diferentes minerais argilosos.

Minerais	A_s
Esmectita	1-7
Ilita	0,5-1
Caulinita	0,5

Adaptado de Mitchell (1993).

Os solos SA e SC (Tabela 4) apresentaram índice de atividade na faixa correspondente à caulinita (Tabela 6), por outro lado, o índice de atividade do solo SB corresponde à faixa da ilita. Estes resultados confirmaram a presença de caulinita e ilita inferidas a partir dos valores de LL e LP.

Segundo o gráfico de plasticidade de Casagrande e a classificação SUCS (Sistema Unificado de Classificação de Solos), os solos SA, SB e SC foram classificados como argila altamente plástica (CH) (Figura 17 e Tabela 7). No gráfico de plasticidade os parâmetros empregados para classificação são o índice de plasticidade e o limite de liquidez, já na classificação de SUCS os parâmetros empregados são os valores granulométricos e o limite de liquidez. Cabe salientar que tanto o gráfico de plasticidade como a classificação de SUCS foram empregados como indicativo do tipo de solo investigado, pois ambos os sistemas de classificação foram desenvolvidos com base nas características dos solos temperados.

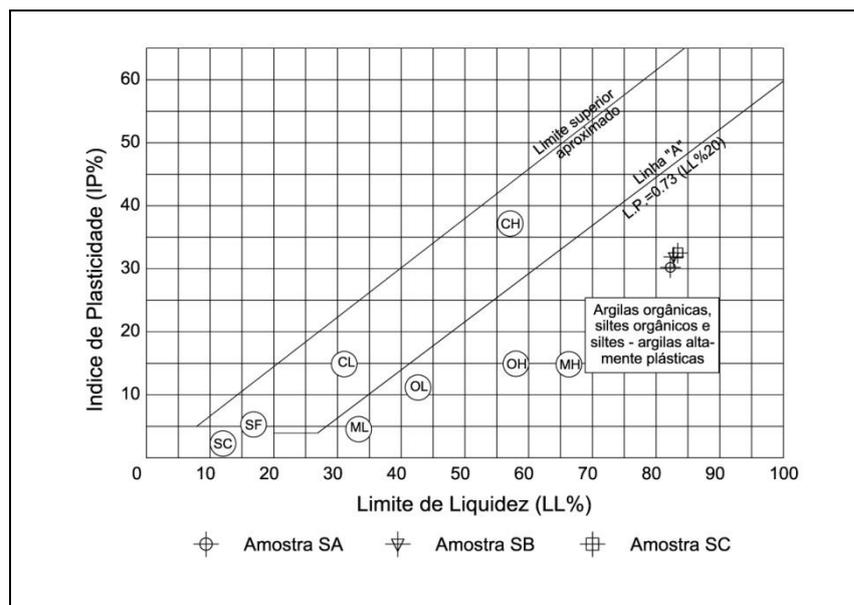


FIGURA 17: Gráfico de plasticidade de Casagrande, classificação dos solos SA, SB e SC.

O emprego do gráfico de plasticidade na classificação de solos argilosos tropicais deve ser realizado com cuidado, pois a ocorrência destes solos pode estar tanto acima como abaixo da “linha A” do gráfico de plasticidade, em decorrência das peculiaridades dos solos tropicais. No caso das amostras coletadas no Vale do Ribeira, elas foram plotadas abaixo da “linha A” do gráfico de plasticidade, mesmo sendo consideradas como do tipo CH, altamente plástica (Figura 17).

TABELA 7: Classificação SUCS para os solos SA, SB e SC.

Amostra	Classificação SUCS	Simbologia SUCS
SA	Argila altamente plástica	*CH
SB	Argila altamente plástica	*CH
SC	Argila altamente plástica	*CH

*CH: Clay (com argila) e High (alta compressibilidade).

Na classificação SUCS o CH indica um solo fino (com mais de 50 % passando na peneira 200 #) e $LL > 50$.

A partir da classificação de SUCS pode-se inferir que os solos argilosos transportados aqui analisados, por serem classificados como CH são considerados impermeáveis quando compactados, o que deve ser confirmado com ensaios de compactação e condutividade hidráulica (com solos naturais e compactados).

Neste contexto, outro parâmetro importante para definir se o solo é ou não adequado para ser empregado como barreira selante, é a condutividade hidráulica. A condutividade hidráulica (dos solos naturais, sem compactação) determinada nos três solos foi aproximada, devido a alguns problemas que ocorreram no corpo de prova, sendo que este valor variou de 10^{-8} a 10^{-9} m/s. De acordo com Rowe et al. (1995), as barreiras argilosas naturais e compactadas devem apresentar uma condutividade hidráulica igual ou menor que 10^{-9} m/s. Desta forma, os solos analisados satisfazem este outro critério para o emprego de solo argiloso na construção de uma barreira selante.

Os ensaios de compactação foram realizados com o objetivo de determinar a umidade ótima (w_{ot}) e a massa específica seca ($\rho_{d \max}$), tais parâmetros são empregados na compactação de corpos de prova. Os três solos apresentam curvas de compactação semelhantes (Figuras 18, 19 e 20).

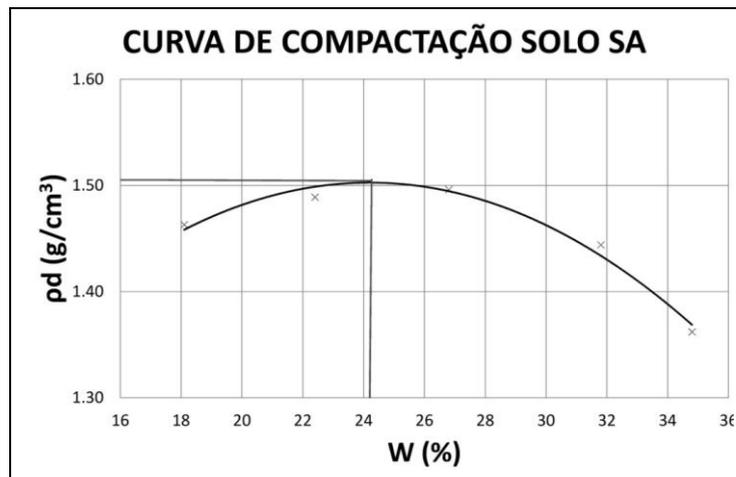


FIGURA 18: Curva de compactação solo SA.

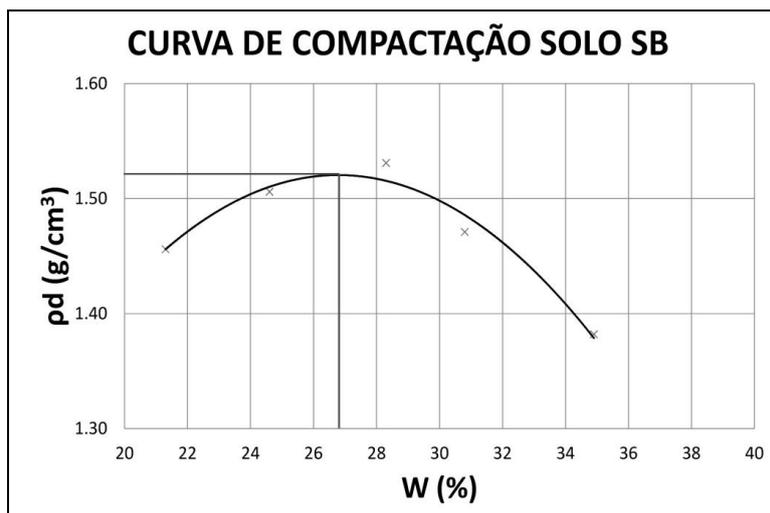


FIGURA 19: Curva de compactação solo SB.

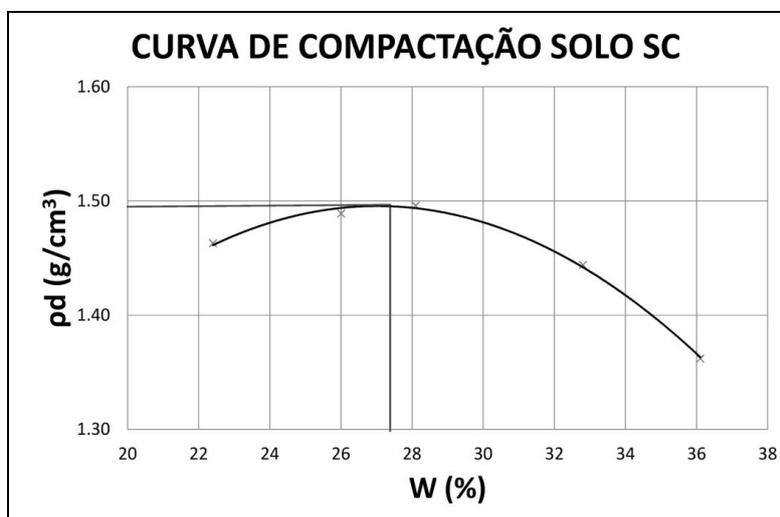


FIGURA 20: Curva de compactação solo SC.

Quanto aos parâmetros determinados na compactação, nota-se que os valores de umidade ótima ($W_{ót}$), índice de vazios (e), grau de saturação (S_r) e massa específica dos sólidos (ρ_s) são maiores para o solo SC (Tabela 8). De maneira geral, os solos SA e SB apresentaram valores iguais para a massa específica dos solos (ρ_d), índices de vazios (e) e massa específica dos sólidos (ρ_s), conforme mostra Tabela 8.

TABELA 8: Parâmetros de compactação dos solos SA, SB e SC.

Amostra	ρ_{dMax} (g/cm ³)	$W_{ót}$ (%)	e	Sr (%)	ρ_s (g/cm ³)
SA	1,52	24,2	0,80	82,1	2,72
SB	1,52	26,7	0,80	91,3	2,72
SC	1,49	27,5	0,86	92,1	2,74

$\rho_{dmáx}$: massa específica seca aparente máxima; w_{ot} : umidade ótima; e: índices de vazios; ρ_s : massa específica dos sólidos e Sr: Grau de saturação.

Nos solos compactados não foi possível determinar a condutividade hidráulica, pois logo no início do ensaio foi verificada presença de caminhos preferenciais nos três corpos de prova, originados durante a compactação. Como a condutividade normal destes solos variou de 10^{-8} a 10^{-9} m/s, acredita-se que após a compactação esses valores possam atingir de 10^{-10} a 10^{-11} m/s, o que deverá ser comprovado como a repetição destes ensaios.

A determinação dos minerais presentes no solo, também é extremamente importante, para o entendimento do comportamento destes materiais, principalmente quando empregados como barreiras selantes. Assim sendo, primeiramente foram realizadas análises mineralógicas a partir do emprego de DRX. Nestas análises foi possível identificar a ilita e o quartzo como constituintes básicos dos três tipos de solo investigados (Figuras 21, 22 e 23). Este resultado confirma as indicações de ilita a partir dos valores obtidos nos limites de liquidez e plasticidade (Tabela 4 e 5) e dos índices de atividade de (Tabelas 4 e 6).

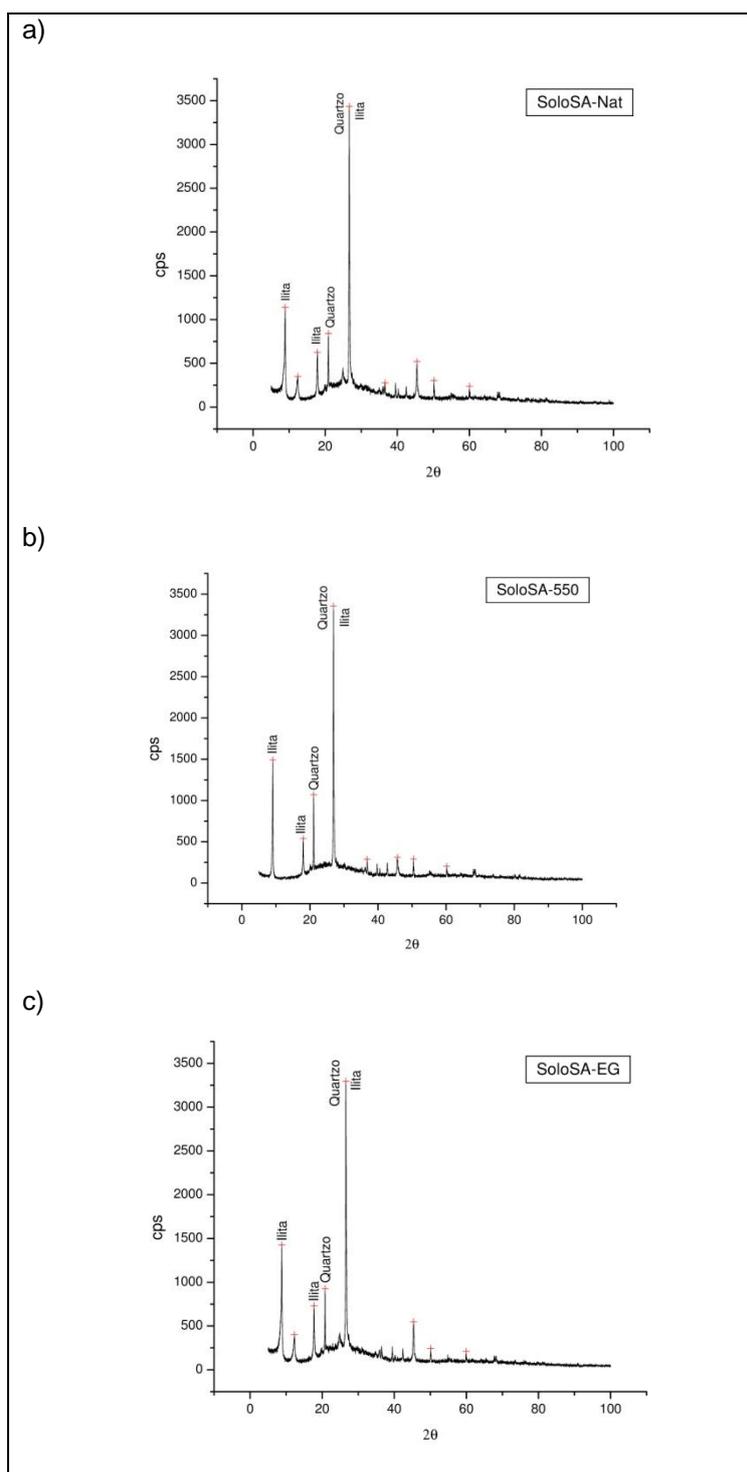


FIGURA 21: Difratoqramas obtidos nas amostras SA a) Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.

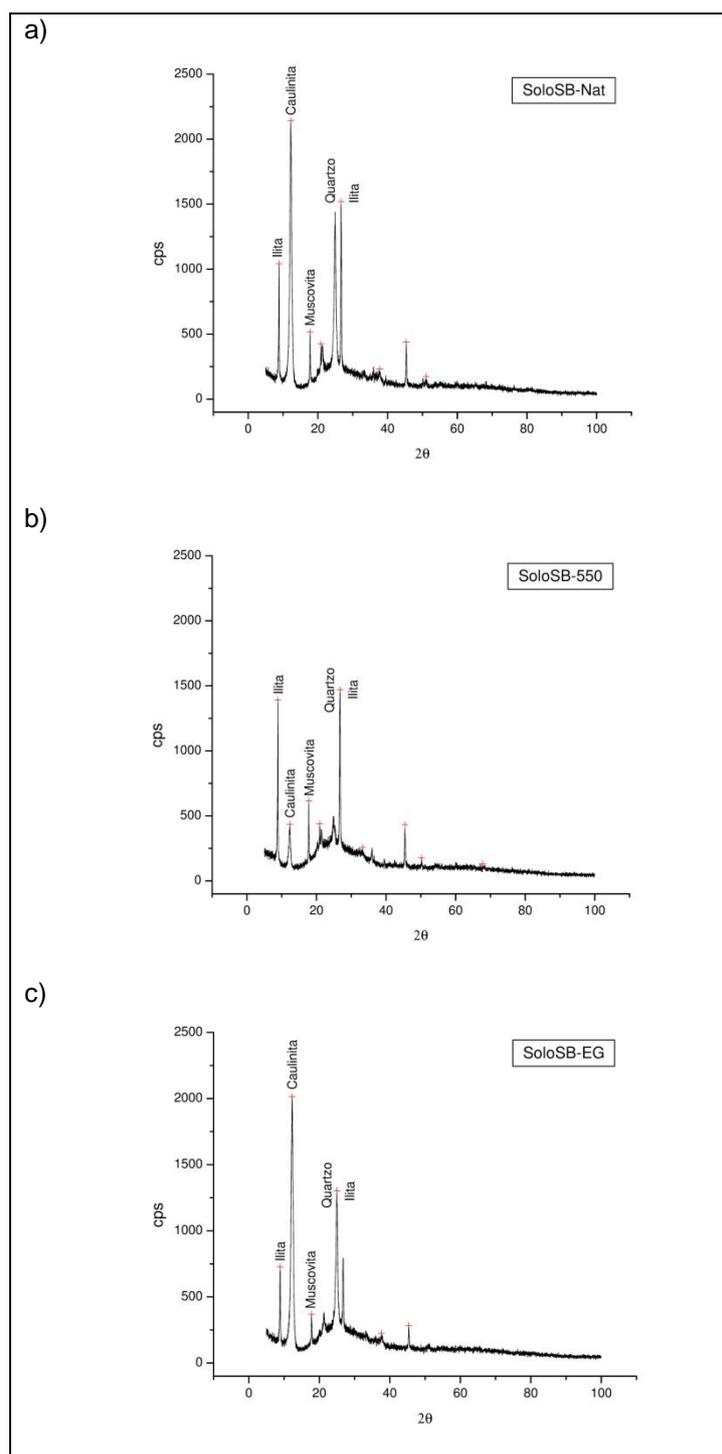


FIGURA 22: Difratoqramas obtidos nas amostras SB a) Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.

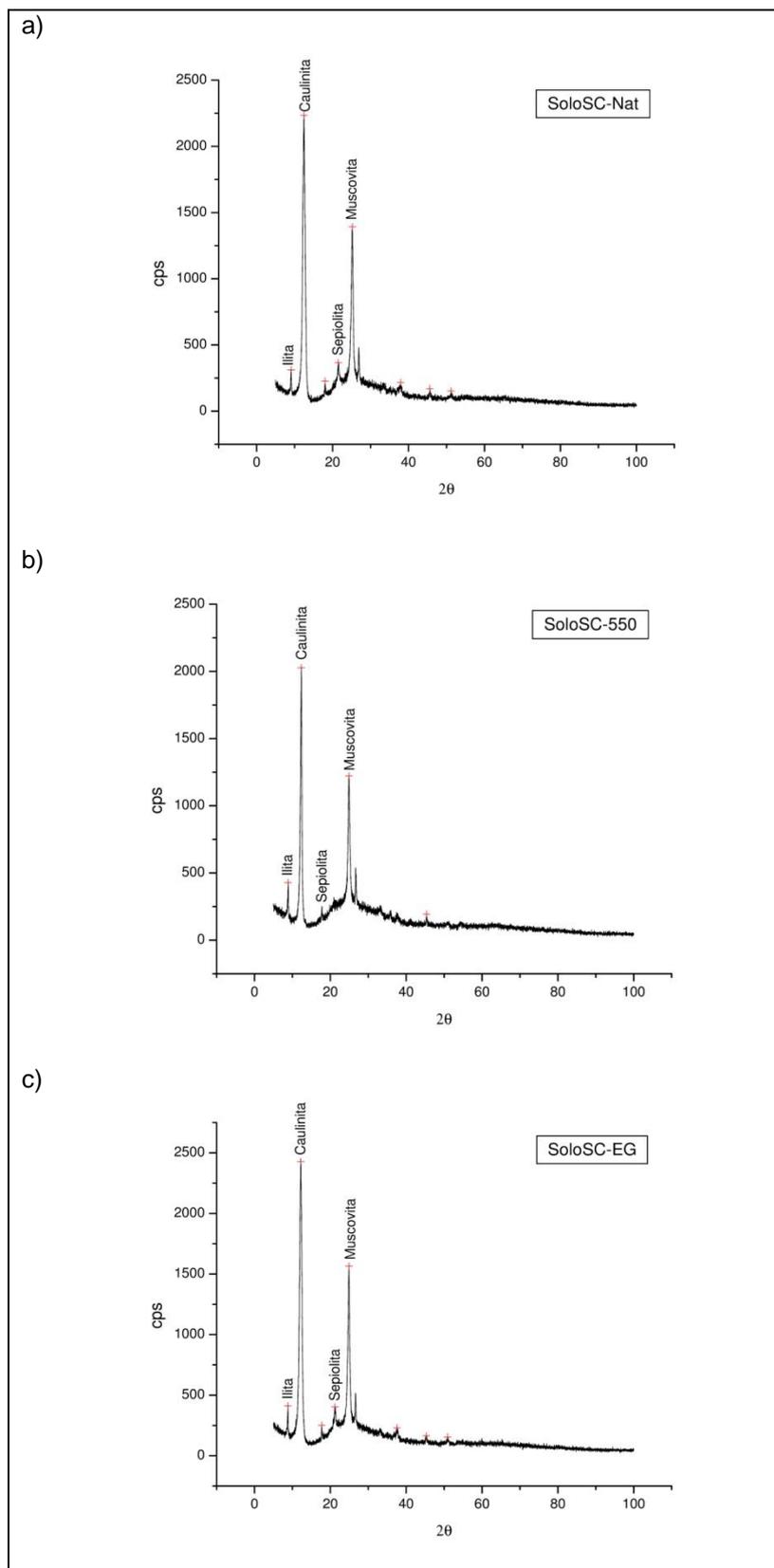


FIGURA 23: Difratomogramas obtidos nas amostras SC a) Amostra Natural, b) Amostra aquecida e c) Amostra tratada com Etileno-Glicol.

O solo SA é composto por illita e quartzo, sendo que não foi detectada caulinita neste material, por esta técnica (Figura 21). Ainda de acordo com a Figura 21, nota-se que o difratograma correspondente à amostra sem tratamento (natural) é semelhante aos difratogramas da amostra tratada com etileno-glicol e da amostra aquecida (550°C). Nos três difratogramas, o primeiro pico é característico do quartzo (3,34 Å), sendo que ele não reage na presença de etileno-glicol (Figura 21 c) e não apresenta diminuição quando aquecido (Figura 21 b). O segundo pico pode indicar, tanto a muscovita como a illita (9,96 Å), sendo que ele não reage na presença de etileno-glicol e não apresenta diminuição quando aquecido. O terceiro pico representa o mineral quartzo (4,25 Å) e o quarto pico a illita (4,98 Å), sendo que ambos não apresentaram alterações quando aquecidos e com a adição de etileno-glicol.

A amostra SB é composta por illita, caulinita, muscovita e quartzo (Figura 22). Os resultados obtidos na DRX confirmaram a presença de caulinita e illita inferidas a partir dos resultados de limite de liquidez e plasticidade (Tabelas 4 e 5) e do índice de atividade (Tabelas 4 e 6).

O solo SB apresentou comportamento distinto do solo SA, sendo que os difratogramas apresentaram diferenças na intensidade dos picos obtidos para as amostras normais e com aquecimento (Figura 22 a e b). O pico da caulinita é menor na amostra aquecida (Figura 22 b), indicando que se trata realmente da caulinita, pois segundo Mitchell (1993), a caulinita é o único mineral de argila que é destruído ou sofre diminuição quando aquecido.

De acordo com os resultados de DRX, o solo SC é composto por illita, caulinita, sepiolita e muscovita (Figura 23). Novamente, a indicação de illita e caulinita nestes solos, confirmam os resultados de limite de liquidez e plasticidade (Tabelas 4 e 5) e o índice de atividade (Tabelas 4 e 6), a partir dos quais foi possível inferir a presença destes minerais neste solo.

O solo SC não apresentou diferenças nos picos quando tratado com etileno-glicol (Figura 23 c). Quando aquecido, este solo exibiu pequena diferença no pico da caulinita (Figura 23 b), sendo tal resultado anômalo, pois quando aquecido estes picos são destruídos ou minimizados. Uma explicação para tal anomalia seria o tempo de aquecimento que

possivelmente não atingiu os 550° C, ou com relação ao tamanho do grão empregado nesta determinação, que sendo relativamente grande pode vir a dificultar a destruição completa deste mineral.

A sepiolita detectada no solo SC corresponde a um argilomineral do grupo das hormitas. Este argilomineral é considerado como sendo um silicato complexo de magnésio, com uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados (LUZ e ALMEIDA, 2008). Ainda segundo esses autores, a sepiolita apresenta capacidade de troca catiônica entre 20 e 50 meq / 100 g, sendo maior que o da caulinita. Este mineral ocorre geralmente em sedimentos ou depósitos aluvionares.

Os resultados de DRX para as amostras passantes na peneira 400 e 200 # foram semelhantes.

A Tabela 9 apresenta os valores de 2θ , a distância basal, o efeito do aquecimento e o efeito da glicolação (etileno-glicol), além de indicar os prováveis argilominerais presentes nos três solos.

TABELA 9: Valores de 2θ , distancia basal, efeito do aquecimento, efeito da glicolação e argilomineral provável. Resultados obtidos para os solos SA, SB e SC.

Amostra	Nº de pico	2θ	D.B (Å)	Efeito		Argilomineral Provável
				Aquecimento	Glicolação	
SA	1	26,68	3,34	Sem efeito	Sem efeito	Quartzo, Ilita
	2	8,88	9,96	Sem efeito	Sem efeito	Ilita
	3	20,90	4,25	Sem efeito	Sem efeito	Quartzo, Ilita
	4	17,82	4,98	Sem efeito	Sem efeito	Ilita
SB	1	12,24	7,23	Amortiza	Sem efeito	Caulinita
	2	26,66	3,34	Sem efeito	Sem efeito	Quartzo, Ilita
	3	8,88	9,96	Sem efeito	Sem efeito	Ilita
	4	17,76	4,99	Sem efeito	Sem efeito	Muscovita, Sepiolita
SC	1	12,48	7,09	Amortiza	Sem efeito	Caulinita
	2	25,22	3,53	Sem efeito	Sem efeito	Muscovita, Sepiolita
	3	21,52	4,13	Sem efeito	Sem efeito	Caulinita, Sepiolita
	4	9,12	9,70	Sem efeito	Sem efeito	Ilita

Adaptado de Santos (1989).

A partir da Tabela 9, nota-se que nas três amostras os minerais detectados não reagiram com o etileno-glicol (sem efeito de glicolação), indicando que os mesmos não são expansivos. Segundo Mitchell (1993), uma forma para detectar a esmectita é a partir do emprego de etileno-glicol, onde

ocorre elevação dos picos de identificação deste argilomineral (na lâmina onde ocorreu a adição desta substância), o que não foi verificado nos solos analisados. Para o emprego de solos argilosos como barreiras selantes é adequado o emprego de minerais não expansivos.

Como complemento das determinações mineralógicas obtidas em DRX, foram realizadas análises para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), superfície específica (SE), valor de azul de metileno (Vb) e atividade da fração argila (Acb) (Tabela 10).

TABELA 10: Valores de CTC, SE, Vb e Acb dos solos SA, SB e SC.

Amostra	CTC (meq/100g)	SE (m ² /g)	Vb (g/100g)	Acb (g/100g)
SA	9,57	74,71	3,05	3,64
SB	7,48	58,43	4,02	2,67
SC	8,36	65,29	2,39	3,48

De acordo com a Tabela 10, a CTC variou de 7,48 a 9,57 meq / 100 g, nos solos SA, SB e SC. A baixa CTC pode estar vinculada ao revestimento dos minerais presentes nos solos (SA, SB e SC) com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, que é comum em solos tropicais (principalmente os lateríticos), sendo que as análises de FRX, MEV/EDS e ATD poderão confirmar tal afirmação.

Para os solos SA, SB e SC o valor de SE variou de 58,43 a 74,71 m² / g (Tabela 10). A SE está relacionada com a capacidade de retenção e/ou liberação de elementos químicos do solo. Quanto maior a SE, maior possibilidade de interação com os elementos em solução, o que pode favorecer os processos de retenção e atenuação de contaminantes.

A atividade da fração argila variou de 2,67 a 3,64 e os valores de Vb variaram de 2,39 a 4,02 (Tabela 10).

O maior valor de CTC e de SE foi determinado na amostra SA (Tabela 10), que de acordo com o resultado obtido na DRX indica a presença de illita (nesta amostra não foi detectada caulinita pelo método acima citado), justificando assim esses valores. Vale ressaltar, que o valor de CTC obtido neste solo é inferior ao limite de CTC aplicado para a illita (25 meq / 100 g),

isso pode ser explicado pela mistura de minerais na lâmina, podendo ocultar a capacidade de troca catiônica da illita. A superfície específica determinada no solo SA está bem próxima do valor fixado para a illita ($SE\ 80\ m^2 / g$), conforme citado em Rowe et al. (1995).

De acordo com Rowe et al. (1995), um solo para ser empregado como barreira selante deve ter uma CTC de no mínimo $10\ meq / 100\ g$. Os valores de CTC obtidos para as amostras SA e SC estão relativamente próximos do limite considerado em Rowe et al. (1995), lembrando que estes valores referem-se aos limites encontrados em solos temperados, servindo desta forma como um indicativo para os solos tropicais. O solo que exibiu menor CTC foi o SB, sendo este valor de $7,48\ meq / 100\ g$.

A partir do CTC e da SE é possível inferir o argilomineral presente no solo, desta forma a Tabela 11 lista os argilominerais conforme estas duas propriedades.

TABELA 11: Valores de CTC e SE de alguns argilominerais.

Argilomineral	CTC (meq/100g)	SE m²/g
Caulinita	5	15
Illita	25	80
Clorita	25	80
Montmorilonita	100	800
Vermiculita	150	250

Adaptado de Rowe et al. (1995).

A capacidade de troca catiônica da amostra SB está mais próxima do valor estabelecido para a caulinita (Tabelas 10 e 11). Já os valores de CTC e SE dos solos SA e SC estão entre a faixa da caulinita e da illita, confirmando a presença destes argilominerais nestes dois solos. Conforme Rowe et al. (1995), a illita (mineral com modesto CTC) quando presente nos solos argilosos empregados na construção de barreiras selantes, geram sistemas de impermeabilização mais confiáveis, o que viabiliza o emprego dos três solos aqui analisados.

A Figura 24 mostra a atividade da fração argila dos três solos (SA, SB e SC). Os três solos foram plotados no campo referente a pouca atividade da fração argila (Figura 24).

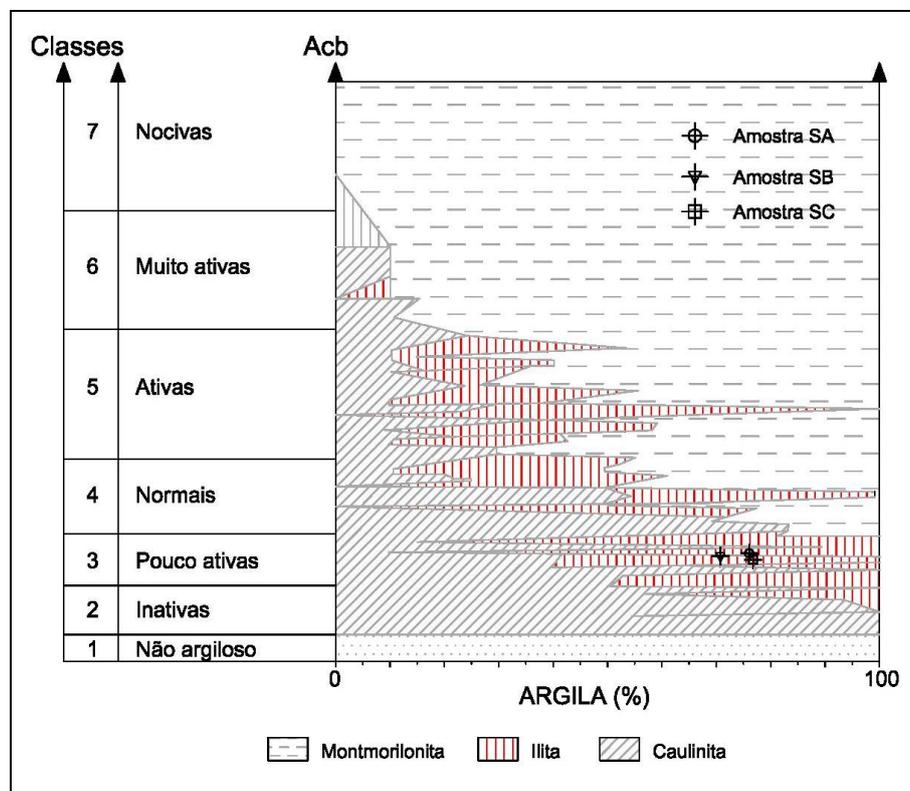


FIGURA 24: Diagrama da atividade da fração argila. Adaptado de Lautrin (1989) apud Pejon (1992).

Além do diagrama da atividade da fração argila, com os resultados obtidos no ensaio de adsorção de azul de metileno, foi possível gerar o gráfico com a composição mineralógica da fração argila (Figura 25).

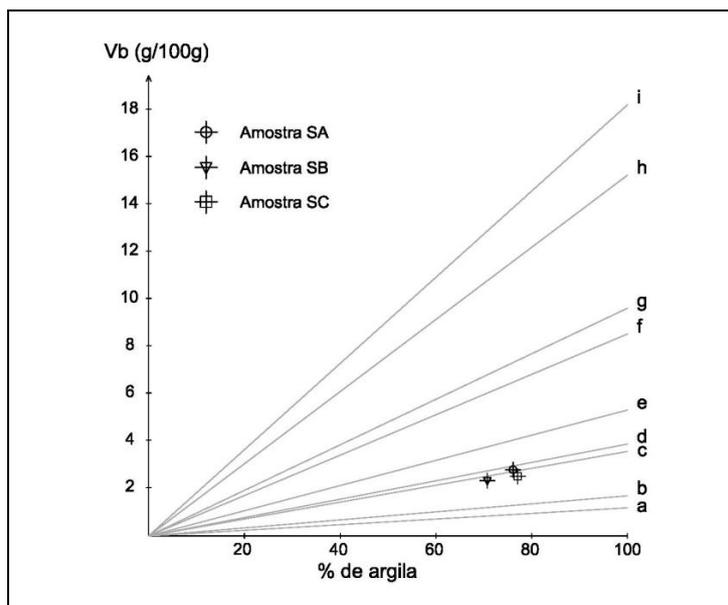


FIGURA 25: Composição mineralógica da fração argila. Adaptado de Lautrin (1989) apud Pejon (1992).

De acordo com a Figura 25, as amostras SB e SC foram plotadas no campo “c”, indicando 95 % de caulinita, 0 % de ilita e 5 % de montmorilonita, conforme Tabela 12 (composição dos campos apresentados na Figura 25). Já o solo SA apresentou composição de 0 % de caulinita, 100 % de ilita e 0 % montmorilonita (Figura 25 e Tabela 12).

TABELA 12: Composição mineralógica da fração argila (composição dos campos listados na Figura 25). C=Caulinita, I = Iilita, M = Montmorilonita.

Campos da Figura 25	Composição				
a	100 % C	+	0 % I	+	0 % M
b	95 % C	+	5 % I	+	0 % M
c	95 % C	+	0 % I	+	5 % M
d	0 % C	+	100 % I	+	0 % M
e	80 % C	+	0 % I	+	20 % M
f	10 % C	+	45 % I	+	45 % M
g	0 % C	+	98 % I	+	2 % M
h	15 % C	+	0 % I	+	85 % M
i	10 % C	+	0 % I	+	90 % M

(Lautrin, 1987 apud Pejon, 1992).

A composição mineralógica indicada na Figura 25 confirma os resultados obtidos na DRX, onde o solo SA apresentou a ilita como

argilomineral e os solos SB e SC apresentaram a caulinita (no DRX também foi detectada a ilita nestes dois solos).

De maneira geral, a Tabela 13 mostra os argilominerais prováveis e a atividade da fração argila para os três solos.

TABELA 13: Argilomineral provável e atividade da fração argila para os solos SA, SB e SC.

Amostra	Argilomineral Provável	Atividade da Fração Argila
SA	Caulinita, ilita	Pouco ativa
SB	Caulinita, ilita	Pouco ativa
SC	Caulinita, ilita	Pouco ativa

A fração argila (solos SA, SB e SC) é pouco ativa, como já mencionado (Tabela 13). Nos três solos, conforme os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com azul de metileno, os minerais prováveis são caulinita e ilita. A presença de caulinita e ilita nestes solos pode ser comprovada, tanto pelos resultados obtidos em DRX como pelos resultados de limite de consistência e índice de atividade de Skempton, que indicaram estes dois argilominerais.

Para confirmar a presença dos argilominerais anteriormente citados, foram realizadas análises térmicas diferenciais (ATD) e análises gravimétricas (ATG).

As análises de ATD indicaram a presença de caulinita e gibbsita nos três solos investigados (Figuras 26, 27 e 28). Tais resultados indicaram que todas as amostras apresentaram similar comportamento térmico ao sofrerem aquecimento (Figuras 26, 27 e 28).

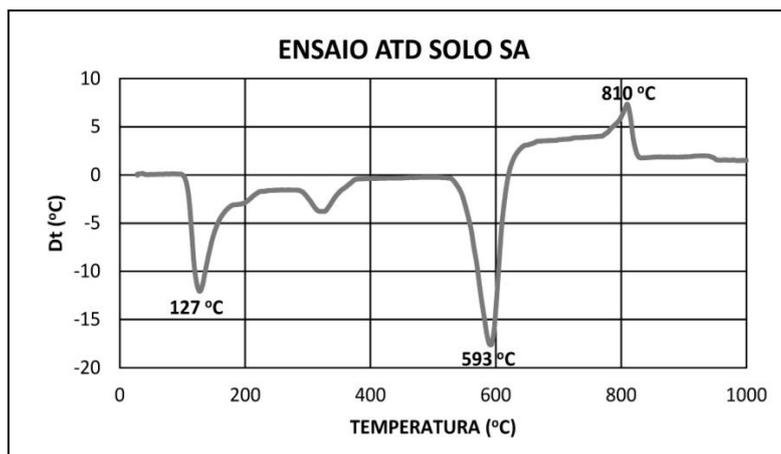


FIGURA 26: Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SA.

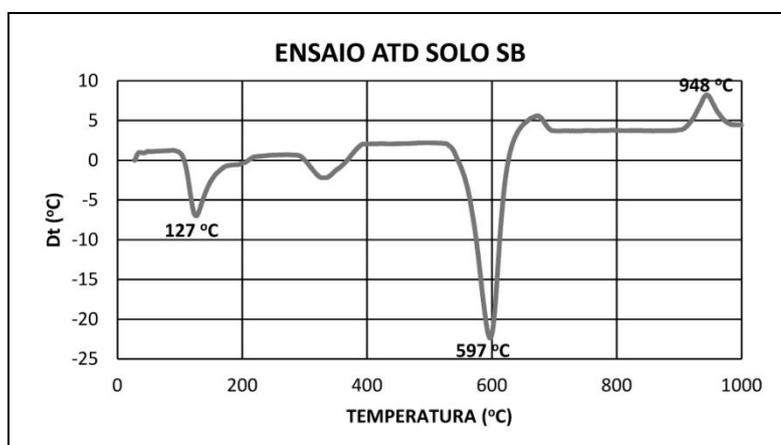


FIGURA 27: Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SB.

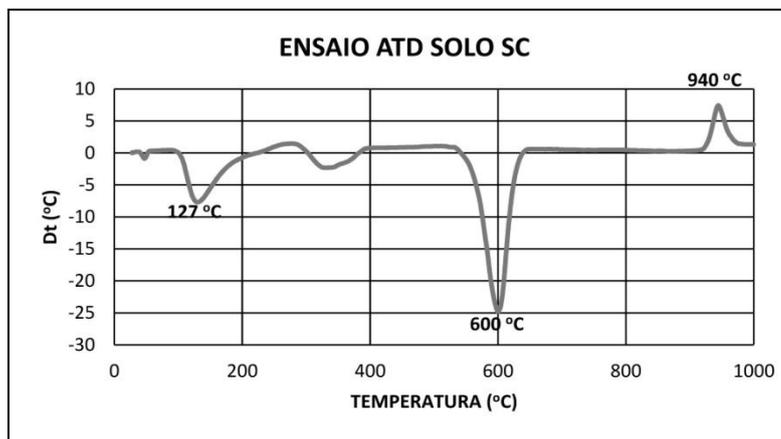


FIGURA 28: Gráfico obtido na análise térmica diferencial (ATD) para o solo SC.

A partir das Figuras 26, 27 e 28 é possível notar que as amostras apresentaram um evento endotérmico com temperatura próxima de 130°C causado, segundo Santos (1989), pela eliminação de água de umidade e de água adsorvida. No gráfico observa-se outro evento endotérmico que ilustra

a reação de desidrolização (perda de hidroxilas) com posição do pico nas proximidades dos 600° C. Assim, de acordo com Santos (1989), as transformações térmicas observadas referem-se ao comportamento da caulinita ao aquecimento.

O pico endotérmico na proximidade de 300° C, nos três gráficos (solos SA, SB e SC), indica a presença de gibbsita. Assim sendo, a caulita e a gibbsita são os componentes principais da fração fina dos solos SA, SB e SC, segundo as análises térmicas diferenciais.

Complementando as análises térmicas diferenciais foram realizadas análises gravimétricas (Figuras 29, 30 e 31). Os três solos apresentaram comportamento termogravimétrico similar, apresentando uma queda de massa entre os picos 80 e 90 °C que pode representar a eliminação da água absorvida, segundo Velde (1992). Além desta queda de massa foi observada outra queda entre os picos 100 e 200 °C, que pode representar a evaporação da água de ligação entre as camadas, de acordo com o mesmo autor. Uma última queda foi detectada entre os picos 500 e 600 °C, significando a perda da água cristalina.

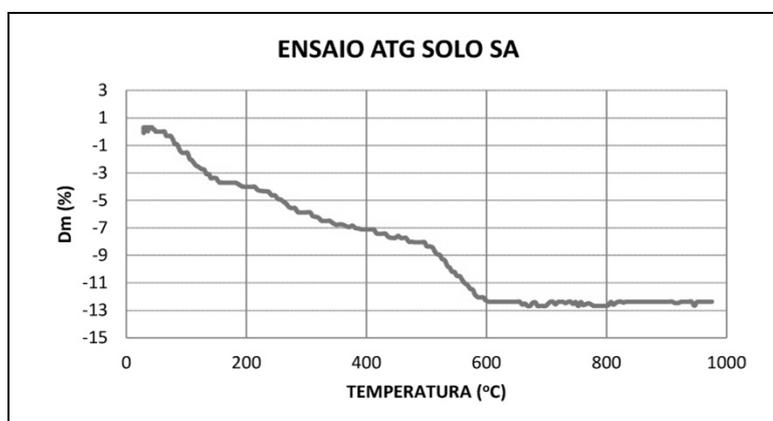


FIGURA 29: Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SA.

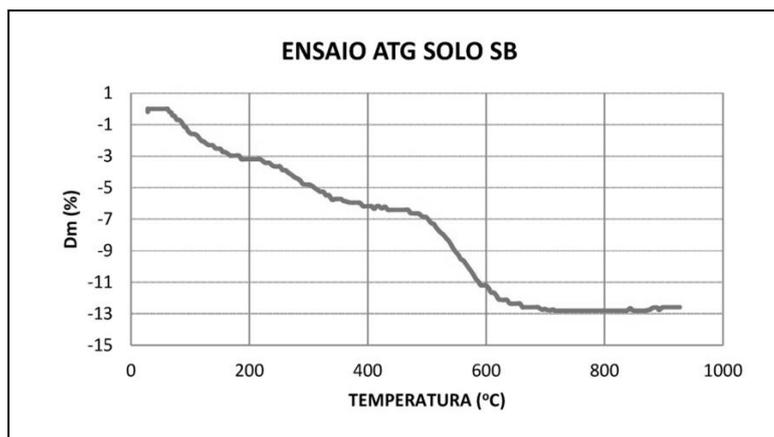


FIGURA 30: Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SB.

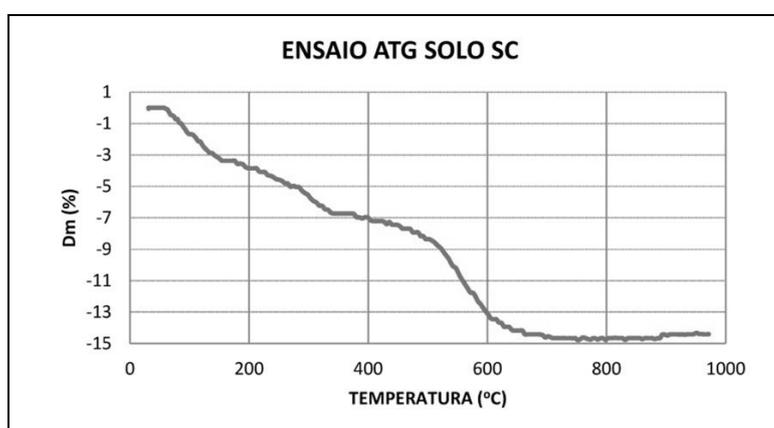


FIGURA 31: Gráfico obtido na análise termogravimétrica (ATG) para o solo SC.

A análise em FRX foi empregada para determinação dos constituintes dos solos, como apresentado na Tabela 14.

Os constituintes principais dos solos SA, SB e SC são: SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Tabela 14). O solo SA apresentou maior teor de SiO_2 (42,80 %) e o solo SB exibiu o menor teor para este elemento (33,30 %).

Quanto ao Al_2O_3 , o solo SC apresentou o maior valor (29,00 %) e o solo SA o menor (27,20 %), conforme mostra Tabela 14. Ainda de acordo com a Tabela 14, o teor de Fe_2O_3 foi maior para o solo SB (21,70 %) e menor para o solo SA (13,70 %).

TABELA 14: Elementos detectados nos solos SA, SB e SC por FRX. % de óxidos.

Elementos	SA %	SB %	SC %
Na₂O	0,09	0,04	0,06
MgO	0,58	0,18	0,20
Al₂O₃	27,20	28,60	29,00
SiO₂	42,80	33,30	35,80
P₂O₅	0,25	0,09	0,12
SO₃	0,05	0,19	0,12
Cl	0,02	nd	0,01
K₂O	2,64	0,56	1,03
CaO	0,26	0,03	0,05
TiO₂	1,21	2,65	1,57
Cr₂O₃	0,03	0,04	0,03
MnO	0,01	0,07	0,04
Fe₂O₃	13,70	21,70	18,90
CuO	0,07	0,04	0,04
ZnO	0,01	0,01	0,01
BaO	nd	nd	nd
PbO	0,01	0,01	0,01

nd: não determinado

Além destes elementos, a partir da FRX, foi possível determinar a presença de CaO, SO₃, Na₂O e K₂O (Tabela 14). O maior teor de CaO foi detectado na amostra SA (0,26 %) e o menor na amostra SB (0,03 %). Quanto ao SO₃ o maior valor foi detectado na amostra SB (0,19 %) e o menor na amostra SA (0,05 %). O Na₂O e o K₂O foram mais elevados na amostra de solo SA, respectivamente 0,09 (Na₂O) e 2,64 (K₂O).

Ainda de acordo com a Tabela 14, não foi detectado Ba nos três solos coletados na região do Vale do Ribeira, sendo que este elemento, segundo Guimarães (2007) é freqüente nas rochas e sedimentos do Alto e Médio Ribeira. O Pb e Zn, para os três solos, exibiram valores de 0,01 % para todas as amostras, indicando que estes solos não estão enriquecidos com estes metais, o que é adequado, já que os mesmos serão ensaiados com Pb visando determinar o grau de adsorção.

Como anteriormente comentado, o valor baixo de CTC nos solos possivelmente está ligado com a deposição de Fe na superfície dos minerais, pois o solo com menor CTC (SB) apresentou maior teor de Fe (Fe_2O_3 : 21,70 %) e o com maior CTC (SA) exibiu menor valor de Fe_2O_3 (13,70 %) (Tabelas 10 e 14).

As análises realizadas em MEV/EDS serviram para confirmar os elementos presentes nos três solos, desta forma a Figura 32 e a Tabela 15 indicam a composição obtida em três diferentes áreas na amostra de solo SA. A análise realizada em diferentes áreas tem por finalidade determinar o valor médio obtido no solo.

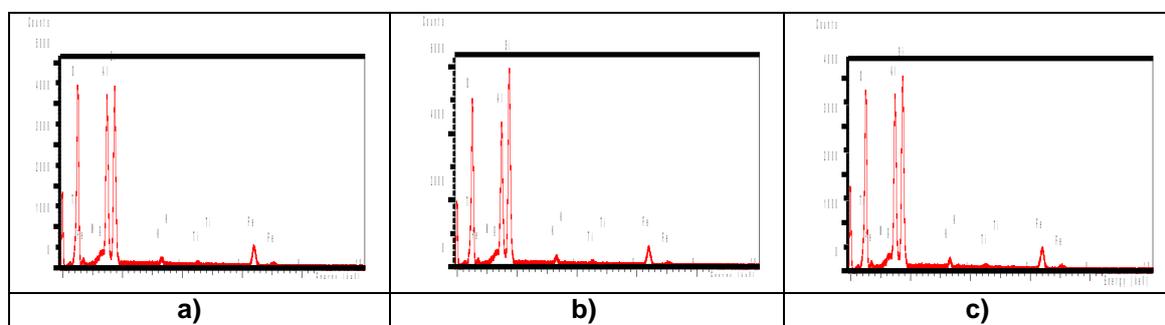


FIGURA 32: Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SA a) área 1, b) área 2 e c) área 3.

TABELA 15: Porcentagem dos elementos constituintes do solo SA (%), análise realizada em três áreas da amostra (MEV/EDS).

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)	Media (%)
O	56,24	55,80	55,44	55,83
Mg	0,24	0,19	0,24	0,22
Al	15,23	13,24	14,96	14,48
Si	18,92	21,74	19,93	20,20
K	0,85	0,99	1,03	0,96
Ti	0,51	0,57	0,55	0,54
Fe	8,01	7,47	7,84	7,77

Conforme Tabela 15, os valores obtidos para os diferentes elementos nas três áreas são similares. Estes valores são menores que os obtidos em FRX (Tabela 14), tal fato pode ser explicado pela granulometria empregada nas duas análises, onde no MEV/EDS foi utilizado o solo passante na peneira 200 # e na FRX foi empregado o solo passante na peneira 400 #. Desta forma o solo usado na análise em MEV/EDS reflete só a fração fina do

solo, gerando assim diminuição dos valores correspondentes a cada um dos elementos detectados neste solo.

A Figura 33 e a Tabela 16 indicam a composição obtida em três diferentes áreas na amostra de solo SB.

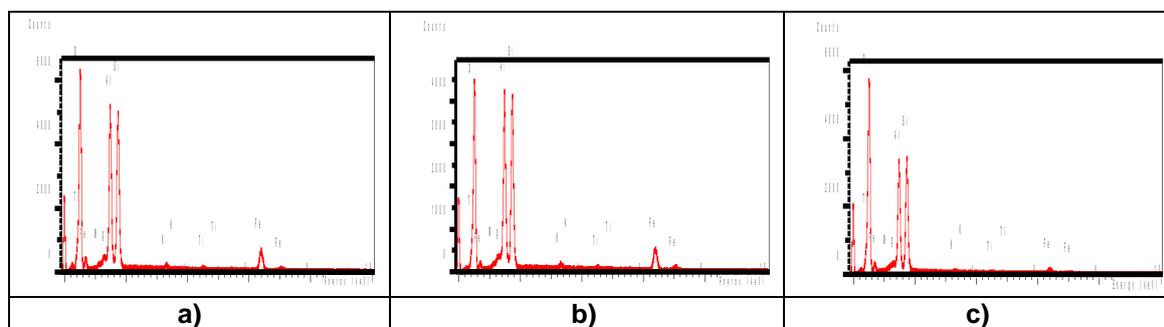


FIGURA 33: Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SB a) área 1, b) área 2 e c) área 3.

TABELA 16: Porcentagem dos elementos constituintes do solo SB (%), análise realizada em três áreas da amostra (MEV/EDS).

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)	Media (%)
O	59,23	56,17	68,45	61,28
Mg	0,18	0,20	0,17	0,18
Al	14,78	15,52	12,94	14,41
Si	16,85	18,24	15,48	16,86
K	0,58	0,60	0,32	0,50
Ti	0,46	0,56	0,26	0,43
Fe	7,93	8,71	2,38	6,34

Conforme Tabela 16, os valores obtidos para os diferentes elementos nas três áreas do solo SB variaram consideravelmente, principalmente para os elementos: O, Al, Si K, Ti e Fe. Nota-se que para o solo SB os valores de Mg e K determinados em MEV/EDS são similares aos determinados em FRX (Tabela 14), indicando que tais elementos estão concentrados na fração fina do solo (como anteriormente explicado, no MEV/EDS foram analisados os solos passantes na peneira 200 #). Os valores de Fe detectados em EDS (média de 6,37 %) estão muito abaixo dos determinados em FRX (21,70 %), indicando a necessidade da realização de diferentes tipos de análises para confirmação dos dados (FRX, MEV/EDS, DRX, entre outras).

A Figura 34 e a Tabela 17 mostram a composição obtida em três áreas distintas na amostra de solo SC.

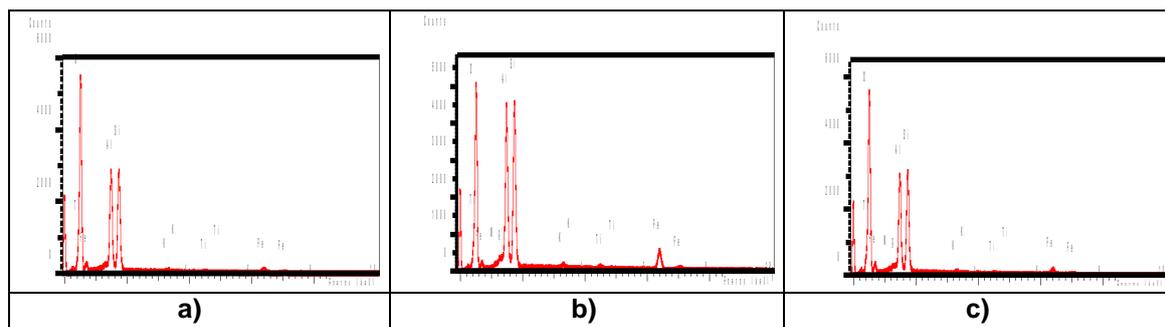


FIGURA 34: Espectros EDS de três áreas da amostra de solo SC a) área 1, b) área 2 e c) área 3.

TABELA 17: Porcentagem dos elementos constituintes do solo SC (%) análise realizada em três áreas da amostra. MEV/EDS.

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)	Área 3 (%)	Media (%)
O	70,11	57,56	68,62	65,43
Mg	nd	0,13	0,07	0,07
Al	12,66	14,87	12,73	13,40
Si	14,69	18,46	15,06	16,07
K	0,35	0,54	0,46	0,45
Ti	0,24	0,66	0,24	0,38
Fe	1,95	7,78	2,84	4,19

Nd: não detectado

A partir da Tabela 17, nota-se que os valores obtidos para os diferentes elementos nas três áreas do solo SC variaram consideravelmente, principalmente para os elementos: O, Mg, Si Ti e Fe. Da mesma forma que foi observado para o solo SA, nota-se que os valores obtidos em MEV/EDS são menores que os determinados em FRX (Tabela 14), tal fato pode ser explicado pela granulometria empregada nas duas análises, como anteriormente mencionado.

Outro parâmetro importante do solo é o pH, pois este interfere na capacidade de sorção. Assim sendo, os valores de pH (em H₂O e em KCl) e o ΔpH são listados na Tabela 18.

TABELA 18: Valores de pH (KCl), pH (H₂O) e ΔpH dos solos SA, SB e SC.

Amostra	pH (KCl)	pH (H ₂ O)	*ΔpH
SA	3,52	4,47	- 0,95
SB	3,69	4,69	- 1,00
SC	3,88	4,63	- 0,75

* ΔpH = pH (KCl) - pH (H₂O)

Os valores de pH para os solos SA, SB e SC foram menores em KCl que em H₂O (Tabela 18). Para os três tipos de solo nota-se valores de pH em H₂O entre 4,47 a 4,69 e em KCl entre 3,52 a 3,88. Dos três solos, o que apresentou menor pH, tanto em água com em KCl foi o solo SA (Tabela 18).

O delta pH refere-se a relação com balanço de cargas elétricas no solo, sendo que quando o mesmo é negativo, indica que ocorre uma relação maior com os cátions (CTC) do que com os ânions.

Desta maneira, os valores negativos de delta pH indicaram predomínio de cargas negativas em todos os solos. Esses resultados, segundo Leite (2001), indicam a existência de carga permanente no solo (predomínio de cargas negativas), e conseqüentemente, maior concentração de cátions, sendo este fator de enorme importância para o estudo de retenção de Pb. A carga negativa presente na fração argila desses solos, provavelmente está sendo gerada pelos argilominerais e matéria orgânica.

Além do pH foi determinado o potencial de óxido-redução (Eh), conforme indicado na Tabela 19, no extrato aquoso dos solos SA, SB e SC.

TABELA 19: Valores de Eh no extrato aquoso dos solos SA, SB e SC.

Amostra	Eh (mV)
AS	401
SB	383
SC	375

Para os três solos, os valores de Eh foram positivos, indicando que os mesmos são oxidantes (Tabela 19). Tais valores variaram de 375 a 401 mV. O solo que apresentou maior valor de Eh foi o SA e o que exibiu o menor valor foi o SC. O Eh, assim como o pH, controlam as reações em um dado compartimento, principalmente em relação aos processos de sorção.

A condutividade elétrica (CE) foi determinada na solução aquosa (dos três solos), conforme exposto na Tabela 20.

TABELA 20: Valores de CE no extrato aquoso dos solos SA, SB e SC.

Amostra	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
SA	45,0
SB	44,0
SC	25,0

A condutividade elétrica variou de 25 a 45 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. O valor mais elevado de CE foi obtido para a amostra SA e o menor para a SC (Tabela 20). Esse parâmetro indica, indiretamente, a concentração de íons solúveis presente no extrato aquoso do solo, o que no caso dos três solos é baixa.

Outro fator importante que deve ser considerado, visando compreender, principalmente os mecanismos de sorção (em especial a adsorção) é o teor de matéria orgânica presente nos solos investigados (Tabela 21).

TABELA 21: Conteúdo de matéria orgânica (MO) presentes nos solos SA, SB e SC.

Amostra	MO (%)
SA	12,85
SB	6,34
SC	11,89

Dos três solos analisados, o teor de matéria orgânica foi maior no solo SA (12,85 %) e menor no solo SB (6,34 %). Segundo Singh (1971), a adsorção de metais potencialmente tóxicos pela matéria orgânica é importante, principalmente para o Cu e Pb (metal empregado no ensaio de adsorção), desta forma, observa-se que de maneira geral, os solos apresentaram teores relativamente elevados de MO, podendo interferir diretamente na adsorção do Pb, principalmente no caso do solo SA. Com os resultados de MO pode-se inferir que as cargas negativas geradas na fração argila, principalmente para os solos SA e SC, estão sendo geradas (em parte) pela matéria orgânica presente.

7.1.1 Considerações das caracterizações realizadas nos solos

De maneira geral, nota-se que quanto à condutividade hidráulica, os três solos são adequados para serem empregados na construção de barreiras selantes, pois este parâmetro está dentro do limite estipulado (igual ou menor que 10^{-9} m/s) para solos argilosos naturais e compactados que serão empregados com tais finalidades técnicas.

Quanto aos parâmetros geotécnicos, o solo que satisfaz todas as condições necessárias para ser empregado como barreira selante é o solo SC (Apêndice A). Este solo apresentou maior teor de fração argila e valores mais elevados de LL e IP, como observado no Apêndice A. O solo SB foi considerado menos adequado para ser empregado na construção de barreiras selantes, pois o mesmo apresentou maior porcentagem de fração areia e menor valor de LP e LL (Apêndice A).

A partir das caracterizações geológicas e geoquímicas, foi possível verificar que os três solos argilosos transportados coletados na região do Vale do Ribeira são compostos por argilominerais 1:1 (caulinita) e 2:1 (ilita). Nos três solos não foi verificada a presença de argilominerais expansivos. Além dos argilominerais, os três solos apresentaram quartzo, gibbsita e muscovita como constituintes básicos.

De acordo com os resultados de CTC, SE, A_{cb}, MO, delta pH e Eh, nota-se que o solo mais adequado para atuar na retenção do metal potencialmente tóxico (Pb), é o solo SA, pois o mesmo apresentou os maiores valores para todos esses parâmetros (Apêndice A).

Resumidamente, em todos os ensaios realizados, o solo menos apropriado para ser empregado na construção de barreiras selantes é o solo SB.

Para entender o comportamento dos solos durante os ensaios de adsorção, foram realizados ensaios de granulometria conjunta sem defloculante (Apêndice A). Esse ensaio indicou que a fração argila é mascarada, na ausência de defloculante, em decorrência da aglutinação do

material fino, o que resulta em valores elevados da fração silte. Esse efeito é causado pela presença de cargas negativas no solo, gerando floculação da argila.

7.2 Ensaio de Adsorção de Pb nos Solos

O comportamento do Pb no solo foi avaliado a partir de ensaios de adsorção. Para maior controle dos processos físico-químicos atuantes durante o ensaio, foi necessário obter valores de pH, Eh e CE antes de adicionar o solo (só a solução), após adicionar o solo (contato solo-solução) e depois da agitação (neste caso as medidas foram realizadas antes e após filtragem do material). A Figura 35 exibe os dados de pH, Eh e CE obtidos no solo SA, durante todas as etapas do ensaio de adsorção, como explicado anteriormente.

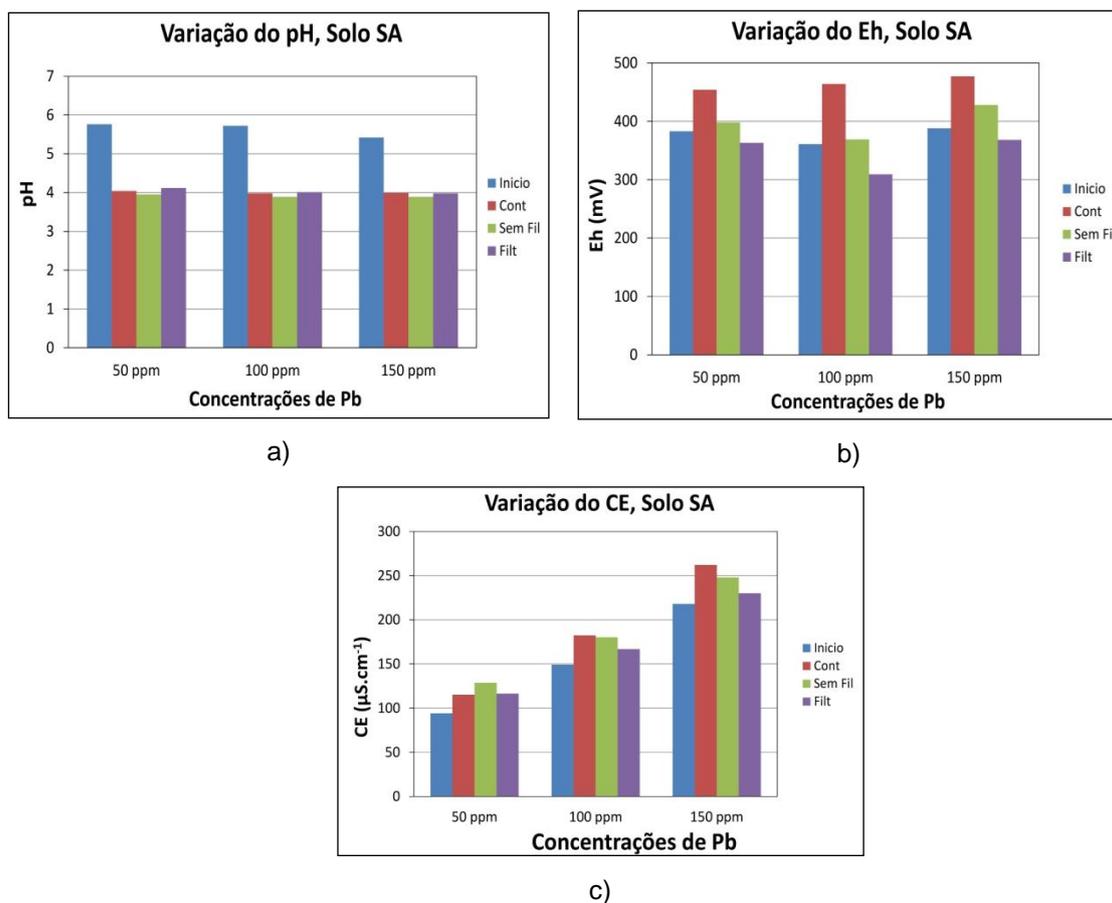


FIGURA 35: Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SA obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.

Para o solo SA, observa-se que o pH apresentou mesma tendência para as diferentes concentrações de Pb (50, 100 e 150 mg kg⁻¹). Na Figura 35, nota-se que no início do ensaio os valores de pH estavam entre 5,5 e 5,8, sendo que após a adição do solo este pH caiu para 4, permanecendo nesta faixa após o término do ensaio (amostra sem filtrar e amostra filtrada).

Para o Eh, nota-se aumento nos valores após o contato com o solo e no material sem filtrar (após a agitação realizada durante 48 horas), para todas as concentrações de Pb (Figura 35). Após filtragem o Eh diminuiu em todas as concentrações de Pb, isso indica que esse parâmetro está sendo influenciado pelo solo. No início do ensaio o Eh variou de 380 a 350 mV, sendo que no final do ensaio este valor variou de 300 a 350 mV. A concentração de 150 mg kg⁻¹ de Pb exibiu valores um pouco mais elevados de Eh durante todo o ensaio (Figura 35).

No gráfico de CE da Figura 35, nota-se aumento gradual deste parâmetro nas diferentes concentrações de Pb empregadas neste ensaio (de 50 a 150 mg kg⁻¹). Isso ocorre devido à solução de Pb empregada ser um sal, onde conforme o aumento de concentração ocorre elevação de íons solúveis na solução. Para a concentração de 50 mg kg⁻¹ de Pb, nota-se aumento de CE na solução inicial até a solução sem filtrar, sendo que na solução filtrada ocorre uma queda destes valores. Para a concentração de 150 mg kg⁻¹, observa-se valores mais elevados durante o contato da solução com o solo (aproximadamente, 250 $\mu\text{S cm}^{-1}$) e diminuição após término do ensaio (Figura 35).

A Figura 36 exhibe os dados de pH, Eh e CE obtidos no solo SB, durante todas as etapas do ensaio de adsorção.

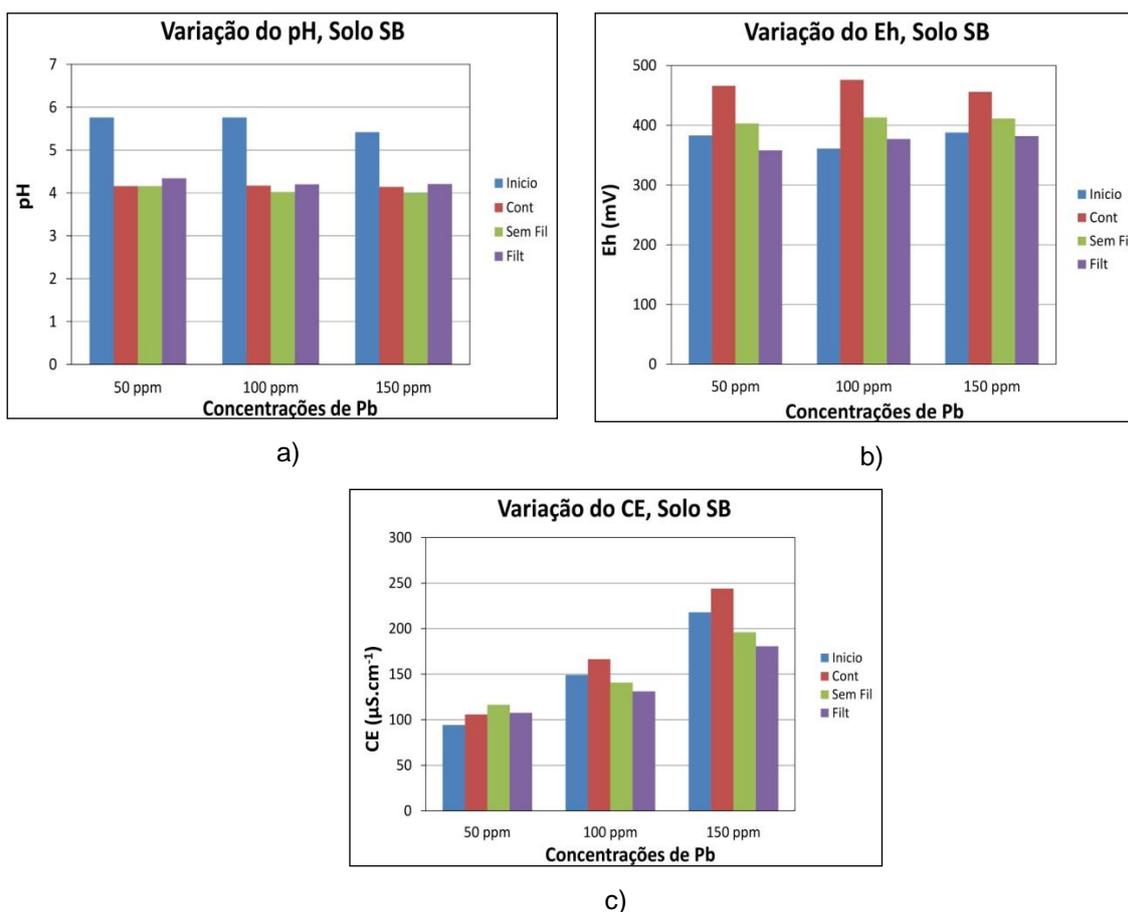


FIGURA 36: Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SB obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.

O pH durante todo o ensaio de adsorção com o solo SB, exibiu mesma tendência observada para o solo SA (Figura 36). No início do ensaio os valores de pH estavam entre 5,5 e 5,8, sendo que após a adição do solo este pH caiu para 4 (aproximadamente), permanecendo nesta faixa após o término do ensaio (amostra sem filtrar e amostra filtrada). No final do ensaio, para as três concentrações de Pb, nota-se pequena elevação de pH (Figura 36).

Como observado para o solo SA, o Eh obtido nos ensaios de adsorção com o solo SB exibiram aumento nos valores após o contato com o solo e no material sem filtrar (após a agitação realizada durante 48 horas), para todas as concentrações de Pb (Figura 36). Após filtragem o Eh diminuiu em todas as concentrações de Pb, isso indica que esse parâmetro está sendo influenciado pelo solo. O valor máximo de Eh foi de 450 mV (contato solo e solução).

No gráfico de CE da Figura 36, nota-se mesma tendência observada para o solo SA, ou seja, aumento gradual deste parâmetro nas diferentes concentrações de Pb empregadas neste ensaio (de 50 a 150 mg kg⁻¹). Isso como já explicado, está diretamente ligado ao sal de Pb adicionado na solução. O maior valor de CE determinado foi de 250 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na amostra de contato (solo-solução), na concentração de 150 mg kg⁻¹ de Pb.

A Figura 37 exhibe os dados de pH, Eh e CE obtidos no solo SC, durante todas as etapas do ensaio de adsorção.

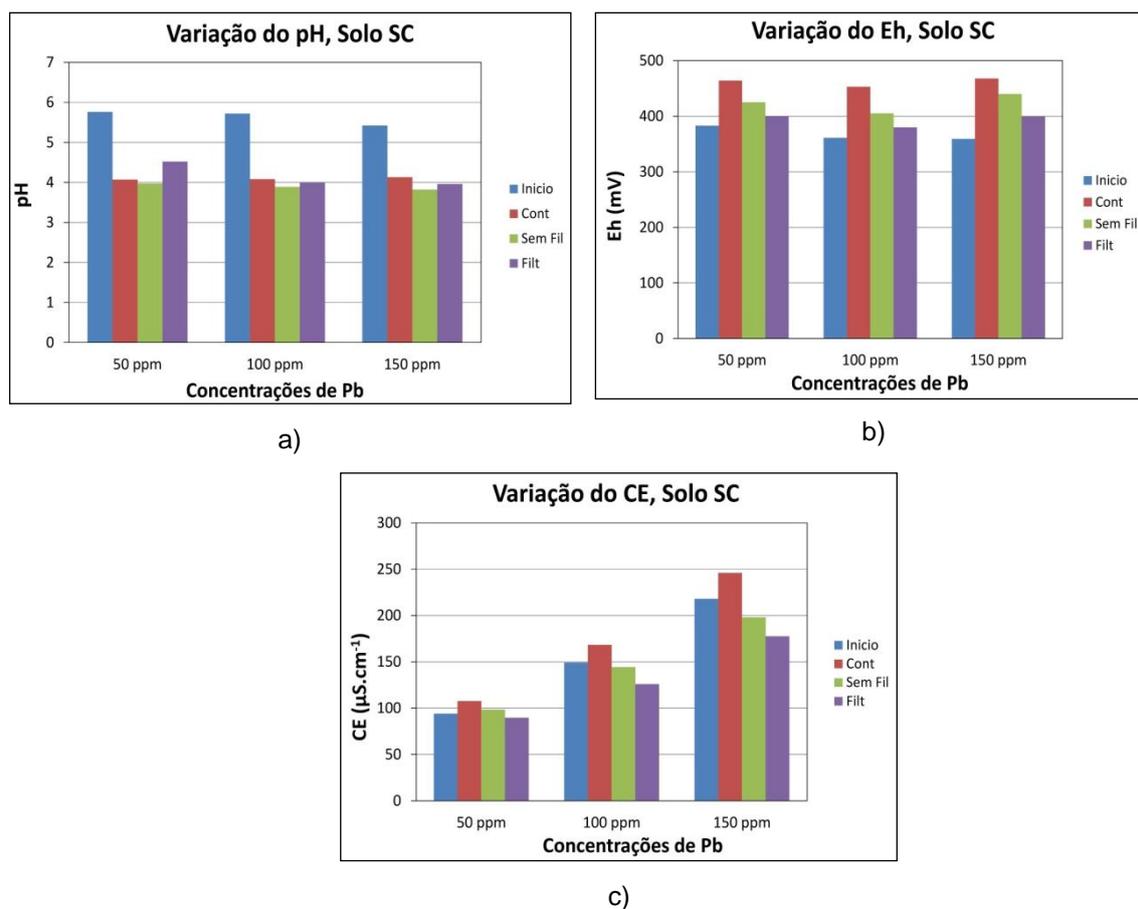


FIGURA 37: Gráficos de variação dos parâmetros físico-químicos do solo SC obtidos durante ensaio de adsorção. a) Gráfico de variação do pH, b) Gráfico de variação do Eh e c) Gráfico de variação CE.

O pH durante todo o ensaio de adsorção com o solo SC, exibiu mesma tendência observada para os solos SA e SB (Figura 37). No início do ensaio os valores, também estavam entre 5,5 e 5,8, sendo que após a adição do solo este pH caiu para 4 (aproximadamente), permanecendo nesta faixa após o término do ensaio (amostra sem filtrar e amostra filtrada). No solo SC, nota-se que o pH após término do ensaio, amostra sem filtrar, diminuiu um pouco com relação a amostra de contato (solo-solução) e amostra filtrada (Figura 37), esta tendência foi maior para este solo que para o SA e SB.

Como observado para os solos SA e SB, o Eh obtido nos ensaios de adsorção com o solo SC exibiram aumento nos valores após o contato com o solo e no material sem filtrar (Figura 37). Após filtragem o Eh diminuiu em todas as concentrações de Pb.

No solo SC foi observada mesma tendência do solo SA e SB quanto à condutividade elétrica, ou seja, aumento dos valores com o aumento da

concentração de Pb na solução (Figura 37), tendo para tanto a mesma explicação anteriormente apresentada.

A partir dos dados obtidos no ensaio de adsorção foi possível elaborar os gráficos com as Isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir I e II (Figura 38). Nas Tabelas 2A, 3A e 4A (dos Apêndices) são apresentados os parâmetros de adsorção para o solo SA obtidos pelas equações das isotermas acima citadas.

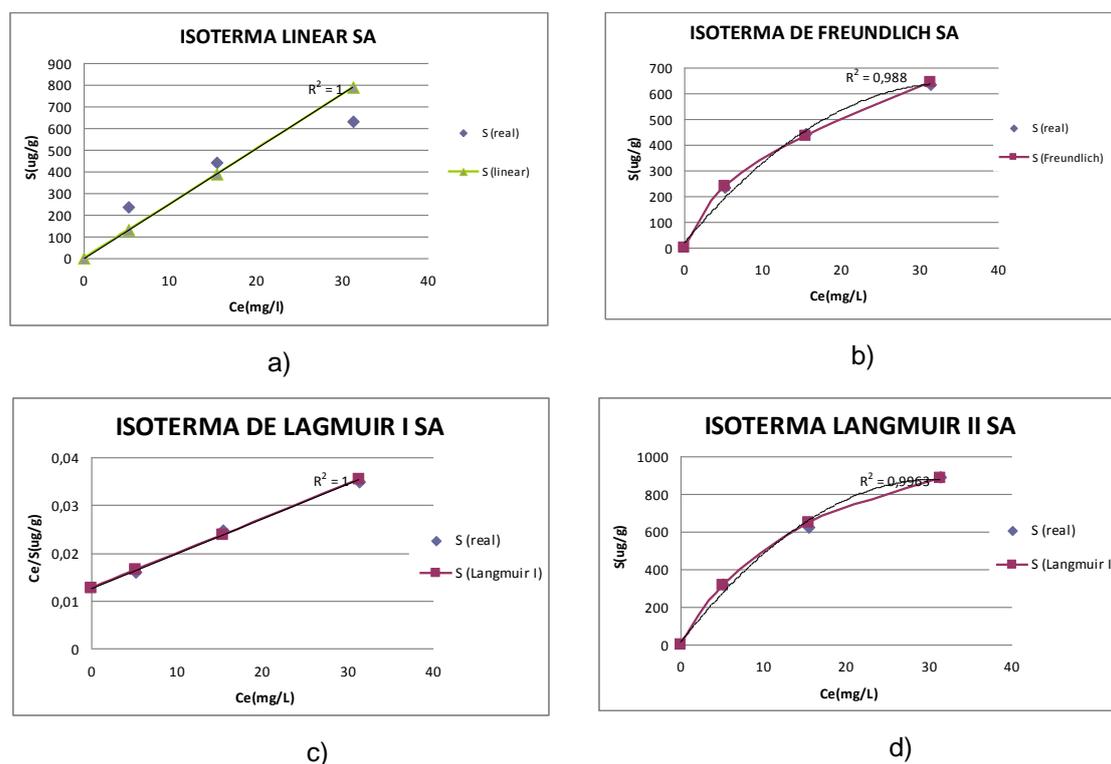


FIGURA 38 Isotermas de adsorção do solo SA. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.

As isotermas de Freundlich e de Langmuir (I e II) foram as que apresentaram melhor ajuste para o solo SA (Figura 38), onde r^2 foi, respectivamente de 0,988, 1,00 e 0,996. De acordo com a Figura 38, o solo SA apresentou menor ajuste para a isoterma linear.

A Figura 39 exibe todas as isotermas obtidas para o solo SB (Linear, Freundlich, Langmuir I e II). Nas Tabelas 5A, 6A e 7A (dos Apêndices) são apresentados os parâmetros de adsorção para o solo SB obtidos pelas equações das quatro isotermas acima citadas.

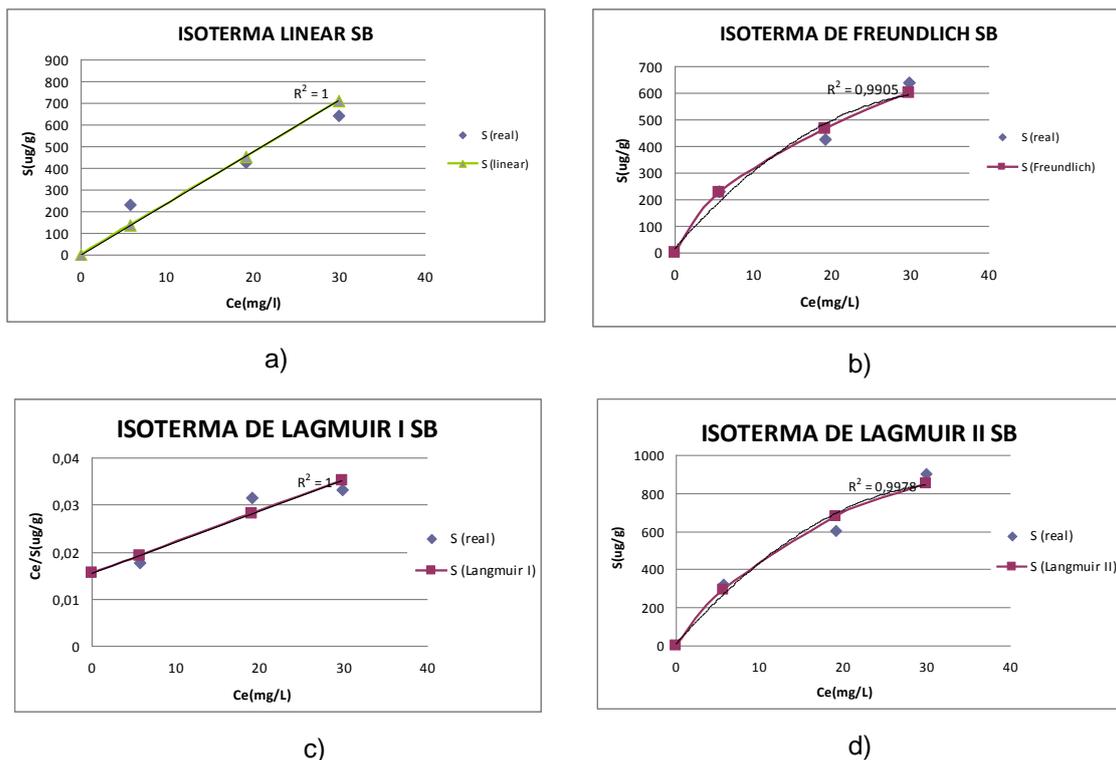


FIGURA 39 Isotermas de adsorção do solo SB. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.

Para o solo SB, verifica-se que a isoterma de melhor ajuste é a de Freundlich, onde r^2 foi de 0,99 (Figura 39).

A Figura 40 exhibe as quatro isotermas (Linear, Freundlich, Langmuir I e II) obtidas para o solo SC. Nas Tabelas 8A, 9A e 10A (dos Apêndices) são apresentados os parâmetros de adsorção para o solo SC obtidos pelas equações das isotermas citadas.

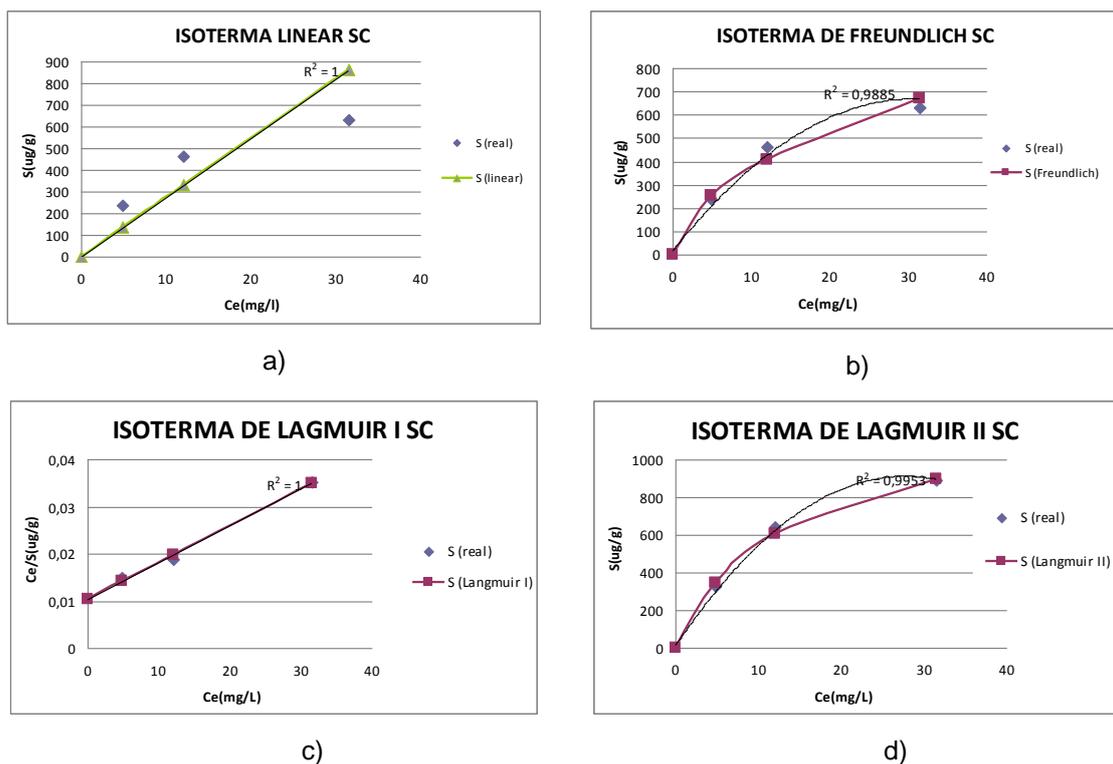


FIGURA 40 Isotermas de adsorção do solo SC. a) Linear, b) Freundlich, c) Langmuir I e d) Langmuir II.

Para o solo SC as isotermas de melhor ajuste foram as de Langmuir I e II, com r^2 de 1,0 e 0,995, respectivamente (Figura 40). A isoterma Linear foi a de pior ajuste para esse solo.

O ajuste adequado das isotermas indica maior segurança nos parâmetros obtidos durante o ensaio de adsorção. De maneira geral, os solos com características geológicas e geoquímicas mais adequadas para adsorção de Pb (SA e SC) apresentaram resultados adequados para as equações matemáticas de Freundlich e Langmuir I e II.

Conforme os dados dos apêndices (2A a 10A), conclui-se que os três solos apresentam boa capacidade de adsorção. Para a concentração inicial de $52,13 \text{ mg kg}^{-1}$ o solo que adsorveu mais foi o SC, pois a concentração final (C_e) foi de $4,89 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 8A). A menor adsorção para essa mesma concentração inicial ($52,13 \text{ mg kg}^{-1}$) foi observada para o solo SB (C_e de $5,68 \text{ mg kg}^{-1}$).

Para a concentração inicial de $104,27 \text{ mg kg}^{-1}$, o melhor valor de adsorção foi observado para o solo SC, pois a concentração final foi menor ($12,03 \text{ mg kg}^{-1}$) que para os outros dois solos (Tabela 8A). Ainda para essa

concentração inicial, o solo com menor capacidade de adsorção foi o SB (C_e de 19,10 mg kg⁻¹).

Para a solução inicial de 157,89 mg kg⁻¹ de Pb, a menor concentração final foi obtida para o solo SB (29,84 mg kg⁻¹), conforme mostra Tabela 5A. A maior concentração final, para essa mesma concentração inicial, foi para o solo SC (C_e de 31,45 mg kg⁻¹).

A partir das concentrações iniciais e finais (C_o e C_e) foi possível calcular a quantidade adsorvida (%A) em cada solo (SA, SB e SC), como indicado na Tabela 22.

TABELA 22: Quantidade adsorvida (%A) em cada solo para diferentes concentrações (50, 100 e 150 mg kg⁻¹).

Amostra	%A (50 mg kg ⁻¹)	%A (100 mg kg ⁻¹)	%A (150 mg kg ⁻¹)
SA	90,10	85,21	80,19
SB	89,11	81,68	81,10
SC	90,62	88,46	80,08

O solo SC exibiu valores mais elevados de quantidade adsorvida (%A) para as concentrações iniciais de 50 e 100 mg kg⁻¹ (Tabela 22), sendo essas respectivamente de 90,62 % e 88,46 %. O solo SB apresentou maior valor de quantidade sorvida para a concentração 150 mg kg⁻¹. A partir destes resultados, nota-se que para os solos SA e SC a capacidade de adsorção é atingida quando empregada a concentração de 150 mg kg⁻¹.

O coeficiente de distribuição (Kd) representa a afinidade de sorção do metal catiônico em solução com a fase sólida do solo, podendo ser empregado como ferramenta na determinação da mobilidade ou não do metal. Desta forma, dos três solos analisados o que apresentou maior Kd foi o SC (27,49), já o solo SB exibiu o menor Kd (Apêndices 5A e 8A).

7.2.1 Considerações dos ensaios de adsorção de Pb nos solos

Para os três solos, notou-se diminuição nos valores de pH e Eh, quando comparados com os valores iniciais.

Nas menores concentrações iniciais (C_0), a maior parte do Pb adicionado foi adsorvida, para os três solos, caracterizando forte afinidade dos constituintes do solo com esse metal. Conforme aumenta a concentração inicial de Pb, nos três solos, observa-se menor adsorção, principalmente pelos solos SA e SC.

Na concentração inicial (C_0) de 150 mg kg^{-1} , os solos SA e SC apresentaram menor capacidade de adsorção, possivelmente devido aos mesmos terem atingido o limite de adsorção.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção indicaram que os solos com maior capacidade de retenção de Pb são os que foram considerados mais adequados quanto aos parâmetros geológicos, geotécnicos e geoquímicos (solos SA e SC). Os resultados obtidos nesse ensaio para o solo SB refletem a característica desse material (baixa CTC, baixa SE e baixo teor de MO).

Os solos SA e SC apresentaram resultados adequados para as equações matemáticas de Freundlich e Langmuir I e II.

8. CONCLUSÕES

A condutividade hidráulica é um parâmetro de extrema importância na avaliação do emprego de solos argilosos como barreiras selantes. Desta forma, conclui-se que os três solos coletados na região do Vale do Ribeira são considerados adequados para serem empregados como barreiras selantes, de acordo com este parâmetro, já que os valores obtidos variaram de 10^{-8} a 10^{-9} m/s.

Quanto à viabilidade geotécnica e geoquímica, os três solos foram considerados apropriados, sendo que o solo SB foi o que apresentou os piores valores para a maioria dos parâmetros determinados.

A partir das caracterizações geotécnicas, conclui-se que o solo SC é o mais adequado para ser empregado como barreira selante, em decorrência dos resultados, principalmente do valor de fração argila (67,40 %) e finos (93 %) presentes neste solo.

Quanto às caracterizações geológicas-geoquímicas, os solos SA e SC exibiram valores mais adequados de CTC, SE, Abc e MO, sendo que os valores obtidos para o solo SA foram um pouco mais elevados.

A partir dos ensaios de caracterização mineralógica, conclui-se que os argilominerais presentes nos três solos não são expansivos, sendo esses a caulinita (1:1) e a illita (2:1).

O solo a ser empregado na impermeabilização da base para disposição de resíduos deve apresentar baixa atividade (esse parâmetro está ligado com a reatividade, expansão e contração). Todos os solos analisados apresentaram baixa atividade, indicando que os mesmos podem ser empregos na impermeabilização de áreas para disposição de resíduos.

Os ensaios de adsorção com soluções contendo Pb (concentrações de 50, 100 e 150 mg kg⁻¹), indicaram que os três solos adsorvem esse metal potencialmente tóxico. Confirmando os resultados obtidos na caracterização geológica e geoquímicas, os solos que apresentaram melhores resultados na adsorção de Pb foram os solos SA e SC, sendo que o SC adsorveu um pouco

mais (a mineralogia e o teor de matéria orgânica favorecem a retenção deste metal nestes dois solos). Desta forma, novamente, conclui-se que o solo SB é o menos apropriado para ser empregado na retenção de contaminantes, pois os ensaios de adsorção indicaram os piores resultados para esse solo, com exceção das concentrações iniciais de 150 mg kg^{-1} , que esse solo conseguiu reter mais, devido a capacidade de adsorção dos solos SA e SC terem sido superadas para essa concentração inicial.

No caso do Pb, os melhores resultados obtidos para os três solos foram nas concentrações de 50 e 100 mg kg^{-1} . Com esses resultados, nota-se a importância da determinação do pH_0 (ponto de carga zero), pois possivelmente as reações físico-químicas que ocorreram durante o ensaio (queda do pH após o contato com o solo e após agitação), indicam a influência do pH_0 na adsorção.

Conclui-se ainda, que os modelos de Freundlich e Langmuir I são os mais adequados para o Pb, principalmente quando ensaiados com os solos SA e SC.

De modo geral, conclui-se que a caracterização detalhada dos solos é extremamente importante para o entendimento da capacidade de adsorção de Pb no solo, devendo ser realizada conjuntamente com ensaios de adsorção.

9. RECOMENDAÇÕES

A partir das características geotécnicas e geoquímicas dos solos argilosos transportados coletados no Vale do Ribeira foi possível verificar que os mesmos são adequados para serem empregados como barreiras selantes. Desta forma, recomenda-se que seja realizada avaliação mais detalhada da capacidade de retenção destes solos em relação aos contaminantes inorgânicos (metais potencialmente tóxicos), além de verificar os mecanismos de transportes envolvidos neste processo. Para tanto, recomenda-se o estudo em colunas com solos normais e compactados, empregando como solução contaminante Pb, Zn, Cd, Cu e Cr.

Quanto as análises de adsorção recomenda-se um estudo mais detalhado usando soluções contaminantes contendo Zn, Cu, Cr e Cd em diferentes concentrações, sendo necessário determinar a razão, o tempo de equilíbrio e o pH₀.

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB28 (NBR 6508). **Grãos de solos que passam na peneira de 4.8 mm – Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro. 8p. 1984.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB30 (NBR 6459). **Determinação do limite de liquidez.** Rio de Janeiro. 6p. 1984.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB31 (NBR 7180). **Determinação do limite de plasticidade.** Rio de Janeiro. 3p. 1984.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB32 (NBR 7181). **Solo – Análise granulométrica.** Rio de Janeiro. 13p. 1984.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. EB22 (NBR 5734/80). **Peneiras para ensaio.** Rio de Janeiro. 1984
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-MB33 (NBR 7182). **Solo – Ensaio de compactação.** Rio de Janeiro. 10p. 1986
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-NBR 13292. **Solo – Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante.** Rio de Janeiro. 8p. 1995.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-NBR 10.004/2004. **Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro. 71p. 2004.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10005. **Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos - Procedimentos.** Rio de Janeiro. 2004. 16p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10006. **Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos - Procedimentos.** Rio de Janeiro. 2004. 3p.
- AGUIAR, M.R.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S.; **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química. Nova, 25, 1145-1154, 2002.
- ALLOWAY B.J. **Heavy Metals in Soils.** Chapman & Hall, London. 339p. 1995.
- BIGARELLA, J. J.; MOUSINHO, M. R. **Contribuição ao estudo da formação Pariquera–Açu (Estado de São Paulo).** Boletim Paranaense de Geografia, (16/17):17-41. Curitiba – Paraná. 1965.

- BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. Oficina de Textos. São Paulo. 248p. 2008.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo. Prentice Hall, 305p. 2003.
- BRANDL, H. **Mineral Liners for Hazardous Waste Containment**. Géotechnique, Vol. 42 (1), p. 57-65, 1992.
- CASSIANO, A. M. **Estudo da Contaminação por Metais na Bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a Remediação da Área de Disposição de Rejeitos da Mina do Rocha**. Tese Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidades de São Paulo, São Carlos - São Paulo. 159p. 2001.
- CETEC – CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. **Situação dos Recursos Hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. São Paulo. São Paulo, 213p. 1999.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**: São Paulo, 1999.
- CHRISTENSEN, T.H., KJELDTSEN, P., ALBRECHTSEN, H-J., HERON, G., NIELSEN, P.H., BJERG, P.L., AND HOLM, P.E., **Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers**. Crift. Rev. Environ. Sci. Technol, 24, 119, 1994.
- COSTA, P. O. D. S. **Avaliação em Laboratório, do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 188p. 2002.
- CUNHA, F. G. **Contaminação Humana e Ambiental por Pb no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – 111p. 2003.
- DAITX, E. C. **Origem e Evolução dos Depósitos Sulfetados Tipo - Perau (Pb-Zn-Cu), com Base nas Jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista – UNESP. Rio Claro – São Paulo. 453p. 1996.
- DANIEL, D. E. **Soil Barrier Layers Versus Geosynthetic Barriers in Landfill Cover Systems**. In: **Landfill Closures**. ASCE. Geotechnical Special Publication. 677p. 1995.

- DER – DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM. **Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo**. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria de Logística e Transportes. 2012.
- DYMINSKI, A. S. **Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas**. Universidade Federal de Paraná. 2006. Disponível em: <http://www.cesec.ufpr.br/docente/andrea/TC019_Contaminacao_de_solos.pdf> Acesso em 25 de fevereiro 2012.
- EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KOGEL-KNABNER, I. **Stabilization of Soil Organic Matter Isolated via Oxidative Degradation**. *Organ. Geochem.*, 36:1567-1575, 2005.
- FAGUNDES, J. R. T. **Estudo Integrado das Características Geológico-Geotécnicas com Vista à Avaliação de Recarga de Aquífero da Região de São Carlos – SP**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. v1. 397p. 2010.
- FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. Upper Saddle River, NJ. 500p. 1999.
- FOLKES, D. J. **Control of Contaminat Migration by the Use of Liners**. *Canadian Geotechnical Journal* (Fifth Canadian Geotechnical Colloquium, v.19, p. 320 – 344. 1982.
- FRANCHI, J. G. **A Utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados. O Exemplo da Contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por Chumbo e Metais Associados**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo. 187p. 2004.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice – Hall, Inc. New Jersey. 604p.1979.
- GUIMARÃES, V. **Resíduos de Mineração e Metalurgia: Efeitos Poluidores em Sedimentos e em Espécie Biomonitora Rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado. Instituto de Geoquímica – Universidade de São Paulo. São Paulo. 160p. 2007.
- JARDIM, A. B.; RODRIGUES, V. G. S. **Ensaio de Lixiviação em Rejeitos de Mineração**. Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. Porto de Galinhas, PE. p.1-6. 2012.
- JESUS, C. S. **Difusão de Zinco em Camada Compactada de Solo Residual de Gnaisse**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais. 75p. 2004.
- KRUMMER, L. **Mineralogia e Fracionamento de Metais Pesados em Solos de Áreas de Mineração e Processamento de Chumbo, Adrianópolis-PR**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 77p. 2008.

- LEITE, A. L. **A Difusão Molecular do K⁺ e Cl em Solos Naturais Compactados : Uma Perspectiva para Uso em Liners**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 144p. 1997
- LEITE, A. L, **Migração de Íons Inorgânicos em Alguns Solos Tropicais com Ênfase nos Processos de Sorção e Difusão Molecular**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. 254p. 2001.
- LEITE, J. C.; ZUQUETTE, L. V. **Prevenção da Contaminação e Poluição de Aquíferos: A Utilização de Liners**. Boletim de Geociências. São Paulo. v.14 (1), 167-178p. 1995.
- LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. **Argila – Atapulgita e Sepiolita. Comunicação Técnica Elaborada para o Livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**. CETEM Rio de Janeiro. 223-238p. 2008.
- MACKENZIE, R.C. **The Differential Thermal Investigation of Clays**. Mineralogical Society (Clay Mineral Group). London. 456p. 1957.
- MELFI, A. J.; MONTES, C. R. **Solo e Ambiente**. *In* R. MACHADO, R. (2008) **As Ciências da Terra e sua Importância para a Humanidade**. São Paulo. Sociedade Brasileira de Geologia. Livros Textos. 107 – 126. 2008.
- MELO, M. S.; PONÇANO, W. L. **Gênese, Distribuição e Estratigrafia dos Depósitos Cenozóicos no Estado de São Paulo**. Monografia. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. – São Paulo. 74p. 1983.
- MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, A. C. **Kaolinite Properties, Structure and Influence of Metal Retention on pH**. Applied Clay Science 23 (2003) 133 – 139. Newfoundland. 2003.
- MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. Jhon Wiley & Sons, Inc. Califórnia. Estados Unidos. 437p. 1993.
- MOTTA, M. C.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. **Da Rocha ao Solo: Intemperismo e Pedogênese**. *In*: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. Companhia Editora Nacional. 2ª edição. p. 226. 2009.
- MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy – Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorsquite – Sepiolite, and Common Clays**. British Library Cataloguing. Amsterdam. 180p. 2007.
- MUSSO, M. A. L. **Transporte de Solutos em Barreiras de Material Argiloso Compactado (CCL) e Geocompostos Bentoníticos (GCL): Fluxos**

- Diretos, Acoplados e Comportamento Membrana.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. 227p. 2008.
- NOGUEIRA, J.B. **Mecânica dos Solos. Ensaio de Laboratório.** Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Paulo, 248p. 1998.
- PEJON, O. J. **Mapeamento Geotécnico da Folha Piracicaba- SP (Escala 1:100.000): Estudo de Aspectos Metodológicos, de Caracterização e de Apresentação dos Atributos.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. 224p. 1992
- PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S.; ZUQUETTE, L. V. **Impactos Ambientais sobre os Solos.** *In:* CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologias e Gestão.** Elsevier, Rio de Janeiro, p.316-343. 2012.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. **Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante.** R. Bras. Ci. Solo, 31:819- 826, 2007.
- PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica de Solos.** Oficina de Textos. 247p. 2000.
- PRESSINOTTI, P. C.; PRESSINOTTI, M. M. N. **Contribuição à Geologia dos Arredores de Registro, SP.** Revista do Instituto Geológico. v.1 n.2 – São Paulo. 1980.
- QIAN, X.; KOERNER, R.M.; GRAY, D.H. **Geotechnical Aspects of Landfill Design and Construction.** Prentice Hall, Upper Saddle River. 717p. 2002.
- 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, EPA/530-SW-87-006-F. Cincinnati – EUA. 100p. 1992
- ROWE, R. K.; QUIKLEY, R. M.; BOOKER, J. R. **Clayey Barrier Systems for Waste Disposal Facilities.** London. 390p. 1995.
- RÚBIO, C. L., **Avaliação de Risco à Saúde Humana por Exposição aos Resíduos da Plumbum no Município de Adrianópolis – PR.** Curitiba: Secretaria Municipal de Saúde de Adrianópolis. 196p. 2008.
- RYBICKA, E. H. **Impact of Mining and Metallurgical Industries on the Environment in Poland.** Applied Geochemistry. Elsevier Science, Great Britain, v. 11, p.3-9. 1996.

- SALOMONS, W. **Environmetal Impact of Metals Derived From Minig Actives: Processes, Predictions, Prevention.** Journal of Geochemical Exploration, Elsevier Science, 52. p.5-23. 1995.
- SAMPAIO, L. F. **Avaliação da Liberação e Toxicidade de Metais em Escória de Fundição: O Caso da Plumbum S/A de Adrianópolis (PR).** Monografia de Graduação. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos – São Paulo. 60p. 2011
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Edgard Blücher LTDA. São Paulo. 408p. 1989.
- SAWHNEY, B. L. **Electron Microprobe Analyses.** In KLUTE, A. **Methods of Soil Analysis – Physical and Mineralogical Methods.** Second Edition. American Society of Agronomy. p.271-290. 1986.
- SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering.** John Wiley and Sons. New Jersey. 992p. 2004.
- SHARMA, H. D.; LEWIS S. P. **Waste Containment Systems, Waste Stabilization, and Landfills: Design and Evaluation.** Wiley – Interscience. U.S.A. 585p. 1994.
- SMA – SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE – SÃO PAULO (ESTADO). **Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira.** Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação. 1992.
- SOARES, M. G. J.; MELLEK, J. E.; ORRUTEA, A. G.; KUMMER, L.; NUNES, T.; BARROS, Y. J.; ANDRETTA, R.; FAVARETTO, N.; SOUZA, L. C.P. **Potencial de Uso Agrícola e Fragilidade Ambiental da Microbacia do Rio Campestre, Colombo – PR.** Ciência Agrária, 9, 587-596, 2008.
- SOUZA, R. F. C. **Migração de Poluentes Inorgânicos em Liners Compostos.** Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 100p. 2009.
- THEODOROVICZ, A. & THEODOROVICZ, A. M. G. **Atlas Geoambiental: Subsídio ao Planejamento Territorial e à Gestão Ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape.** São Paulo CPRM. 2ª Ed. 91p. 2007.
- TOMAZELLI, A. C. **Estudo Comparativo das Concentrações de Cádmio, Chumbo e Mercúrio em Seis Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo.** Tese Doutorado em Ciências. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – São Paulo. 124p. 2003.
- VELDE, B.. **Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance.** Chapman & Hall: Cambridge. 198 p. 1992.
- YONG, R. N. **Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate and Mitigation.** Boca Raton. 320p. 2001.

- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of Contaminant Transport in Soils. Developments in Geotechnical Engineering**, Amsterdam: Elsevier Science Publishers. 327p. 1992.
- ZATTA, L. **Caulinita e Haloisita “In-Natura” e Ativadas com Ácidos Minerais como Catalisadores Heterogêneos para Esterificação Metálica de Ácidos Graxos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba - Paraná 97p. 2010.
- ZUQUETTE, L.V., SILVA JR. E.M., GARCIA A. **Aspectos de Sorção para os Materiais Inconsolidados da Região de São Carlos (SP)**, Brasil. *Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, 61(2):219-230. 2008.

**APENDICE A- Tabelas resumo dos parâmetros geotécnicos e
geoquímicos e dados de adsorção obtidos a partir das isothermas Linear,
de Freundlich, de Langmuir I e II**

TABELA 1A: Resumo dos parâmetros geotécnicos e geoquímicos obtidos nos solos SA, SB e SC.

PROPRIEDADE	SA	SB	SC
Massa específica dos sólidos ρ_s (g/cm ³)	2,721	2,719	2,748
Granulometria conjunta com defloculante (%)			
Argila (<0.002 mm)	63,4	54,8	67,4
Silte (0.002 - 0.075 mm)	26,6	31,2	25,6
Areia fina (0.075 - 0.42 mm)	10	14	7
Granulometria conjunta sem defloculante (pH=4.04)(%)			
Argila (<0.002 mm)	8,8	0	0
Silte (0.002 - 0.075 mm)	84,6	94,9	94,3
Areia fina (0.075 - 0.42 mm)	6,6	5,1	5,7
Granulometria conjunta sem defloculante (pH=8.60)(%)			
Argila (<0.002 mm)	29,6	0	0
Silte (0.002 - 0.075 mm)	64,3	94,8	94,1
Areia fina (0.075 - 0.42 mm)	6,1	5,2	5,9
Limite de liquidez (%)	83	82	84
Índice de plasticidade (%)	29,94	33,55	33,52
Classificação SUCS (Simbologia)	CH	CH	CH
Ensaio de compactação			
Massa específica máxima (ρ_{dMax}) (g/cm ³)	1,51	1,52	1,49
Unidade ótima (W_{ot}) (%)	24,2	26,7	27,5
Capacidade de troca catiônica (CTC) (meq/100g)	9,568	7,483	8,361
Superfície específica (m ² /g)	74,709	58,428	65,29
pH do solo em água	4,47	4,69	4,63
pH do solo em KCl	3,52	3,69	3,88
Δ pH (pH KCL - pH H ₂ O)	-0,95	-1	-0,75
Potencial de óxido redução (Eh)	401	383	375
Condutividade elétrica (Ce) (μ s.cm ⁻¹)	45	44	25
Materia Orgânica (MO) (%)	12,85	6,34	11,89
Conteúdo óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	13,7	21,7	18,9

TABELA 2A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma Linear - Solo SA.

Solo SA – Linear

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Kd
0,00	0,00	0,00	
52,13	5,16	130,56	25,30
104,27	15,42	390,16	
157,89	31,28	791,46	

TABELA 3A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Freundlich - Solo SA.

Solo SA – Freundlich

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	N	Kf
0,00	0,00	0,00		
52,13	5,16	237,00	0,55	95,65
104,27	15,42	434,16		
157,89	31,28	641,96		

TABELA 4A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Langmuir - Solo SA.

Solo SA – Langmuir (I e II)

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Ce/S	Sm	b
0,00	0,00	0,00	0,013		
52,13	5,16	226,80	0,016	961,54	0,06
104,27	15,42	461,37	0,024		
157,89	31,28	626,65	0,035		

TABELA 5A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma Linear - Solo SB.

Solo SB – Linear

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Kd
0,00	0,00	0,00	
52,13	5,68	135,02	23,77
104,27	19,10	454,03	
157,89	29,84	709,33	

TABELA 6A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Freundlich - Solo SB.

Solo SB – Freundlich

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	N	Kf
0,00	0,00	0,00		
52,13	5,68	227,08	0,59	81,80
104,27	19,10	463,20		
157,89	29,84	602,10		

TABELA 7A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Langmuir - Solo SB.

Solo SB – Langmuir (I e II)

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Ce/S	Sm	b
0,00	0,00	0,00	0,016		
52,13	5,68	211,60	0,019	1062,08	0,04
104,27	19,10	483,81	0,028		
157,89	29,84	601,73	0,035		

TABELA 8A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma Linear - Solo SC.

Solo SC – Linear

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Kd
0,00	0,00	0,00	
52,13	4,89	134,42	27,49
104,27	12,03	330,69	
157,89	31,45	864,52	

TABELA 9A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Freundlich - Solo SC.

Solo SC – Freundlich

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	N	Kf
0,00	0,00	0,00		
52,13	4,89	252,43	0,53	109,42
104,27	12,03	405,56		
157,89	31,45	672,77		

TABELA 10A: Dados de adsorção obtidos a partir da Isoterma de Langmuir - Solo SC.

Solo SC – Langmuir (I e II)

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	S ($\mu\text{g/g}$)	Ce/S	Sm	b
0,00	0,00	0,00	0,010		
52,13	4,89	249,52	0,014	893,00	0,08
104,27	12,03	435,98	0,020		
157,89	31,45	637,41	0,035		